

LILLE
n°

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

THÈSE

Présentée pour obtenir

Le TITRE

D'HABILITATION à DIRIGER les RECHERCHES

en

Sciences Physiques

Contribution à l'étude des propriétés
thermodynamiques et rhéologiques des silicates

par

Paul RATERRON

Soutenue le 30 mai 2005 devant la commission d'examen :

| | | |
|----|------------|------------|
| MM | P. Cordier | |
| | J. Ingrin | Rapporteur |
| | J.P. Itié | |
| | P. Perrot | Président |
| | J. Rabier | Rapporteur |
| | P. Schiano | Rapporteur |

A mon père, Jean-Jacques Raterron

A mon épouse, Cynthia Long-Raterron

Remerciements

Le travail présenté ici couvre 12 années de recherche effectuées au sein des universités de Paris XI (Orsay), de Lille I (USTL) et de Stony Brook (NY, USA). Au cours de ces années, passées en grande partie au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (Unité CNRS 8008, Lille), j'ai collaboré avec de nombreuses personnes et en ai côtoyées un encore plus grand nombre. Toutes contribuèrent directement ou indirectement à ce travail. Tout en regrettant de ne pouvoir lister ici tous ces collaborateurs, je tiens à leurs exprimer ma gratitude pour leurs qualités humaines et scientifiques qui m'ont été précieuses, et à les remercier chaleureusement pour leurs multiples contributions.

De même que l'on a qu'un père biologique, le chercheur n'a qu'un père scientifique, et le mien est Olivier Jaoul. Je me rend compte combien la formation qu'Olivier m'a donnée au cours de ma thèse de Doctorat a influencé et influence toujours mon approche scientifique. Je l'en remercie chaleureusement.

Parmi les autres personnes qui ont marqué mon cheminement scientifique, je souhaiterais remercier plus particulièrement Robert C. Liebermann, qui m'initia aux techniques de hautes pressions et me fit l'honneur (devrais-je dire le cadeau ?) de son amitié, Jean-Claude Doukhan, qui m'apprit tout ce que je sais en microscopie électronique en transmission, Donald Weidner et Jihua Chen, qui m'initièrent aux techniques synchrotron et furent ces dernières années mes « compagnons de route », et Li Li, que j'ai eu l'honneur d'encadrer pendant 5 ans, en thèse puis comme post-doctorante, et dont les qualités scientifiques contribuèrent grandement aux succès que nous avons rencontrés.

Je remercie enfin chaleureusement les membres du Jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail, et plus particulièrement Patrick Cordier, collègue des premiers jours, qui me présente aujourd'hui à cet examen.

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 7 |
| Partie I : Thermodynamique des silicates non-stœchiométriques..... | 9 |
| I.1 : La fusion partielle précoce (FPP) | 10 |
| I.2 : L'équilibre Fe-métal/olivine..... | 15 |
| I.3 : Le joint de phase Sillimanite-SiO ₂ | 17 |
| Références citées dans la Partie I..... | 21 |
| Articles se rapportant à la Partie I..... | 23 |
| Partie II : Rhéologie des silicates du Manteau Supérieur terrestre..... | 129 |
| II.1 : Effet de la contrainte sur la transformation olivine-spinelle..... | 130 |
| II.2 : Rhéologie de l'olivine à très haute pression..... | 133 |
| II.2.1 : Rhéologie de l'olivine à basse température..... | 133 |
| II.2.2 : Rhéologie de l'olivine à haute température..... | 135 |
| II.3 : Rhéologie du grenat pyrope Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ | 140 |
| Références citées dans la Partie II..... | 143 |
| Articles se rapportant à la Partie II..... | 145 |
| Annexe I : Sémantique de la fusion des silicates..... | 301 |
| Annexe II : Rhéologie des matériaux en conditions extrêmes..... | 305 |
| L'action « PINS »..... | 309 |
| Annexe III : Curriculum Vitae..... | 311 |
| Annexe III : Liste des mes travaux et ouvrages..... | 315 |

Introduction

Je présente ici mon parcours scientifique depuis ma thèse de Doctorat en Sciences (1992, Paris XI, Orsay).

Après ma thèse portant sur la rhéologie du diopside à 1 atm au cours de laquelle le phénomène de fusion partielle précoce (FPP, ci-dessous et Annexe I) fut mis en évidence dans le diopside (coll. N. Doukhan, J.C. Doukhan, J. Ingrin et O. Jaoul), mes collaborateurs et moi avons montré que la FPP affectait également d'autres pyroxènes, en particulier ceux observés dans les xénolites du Massif Central. J'ai aussi précisé les caractéristiques de cette fusion incongrue sous-solidus puis montré qu'elle affecte également l'olivine. L'étude de la FPP dans ces silicates et sa modélisation en termes de chimie des composées non-stœchiométriques (chimie des défauts ponctuels) occupèrent les premières années de ma carrière (jusqu'en 1998), tandis qu'en 1993 j'étais recruté au CNRS (affecté à l'UMR8008, à l'USTL). Mon expertise en minéralogie physique m'a par ailleurs amené à étudier d'autres sujets fondamentaux, notamment: l'autodiffusion sous pression de confinement du Si dans l'olivine, l'équilibre Fe-métal/olivine sous pression (coll. F. Bédjina, R.C. Liebermann) et le diagramme de phase de la sillimanite (coll. M. Carpenter). Je développe dans la Partie I de ce manuscrit les aspects de ces thèmes qui me semblent les plus représentatifs. Cette activité m'a permis d'encadrer deux stages de fin d'étude d'école d'ingénieur (école EUDIL, devenue depuis Polytech'Lille) ainsi que de participer au recrutement et à l'installation de deux post-doctorants (G.C. Capitani et F. Camara) dans le cadre d'un réseau Européen TMR « Mineral Transformations » dont j'assurais une grande partie de l'administration lilloise.

En 1999, j'effectuais une mobilité thématique et géographique afin de m'impliquer dans l'étude expérimentale de la déformation des minéraux du manteau sous très haute pression de confinement ($P > 3$ GPa). Je fus ainsi mis-à-disposition puis détaché (1999-2002) au Mineral Physics Institute de Stony Brook University (SBU, NY, USA) dans l'équipe de Donald Weidner. Le choix de cette thématique trouvait sa source d'une part dans les expériences très préliminaires – en l'absence à l'époque d'outils adaptés - de déformation de grenat sous haute pression (coll. P. Cordier et collaborateurs.), d'autre part dans le constat qu'une réelle compréhension de la géodynamique passait par la réalisation d'expériences de déformation aux pressions du

manteau, qui atteignent dans la Terre 14 GPa à la limite de la zone de transition. L'extrapolation de données de basse pression à celles du manteau n'est possible qu'en connaissant l'effet de la pression i) sur les mécanismes responsables de la déformation des minéraux constitutifs des roches et ii) sur les lois rhéologiques correspondantes. Or ni l'un ni l'autre n'était alors mesuré directement, même dans le cas de l'olivine dont le comportement rhéologique contrôle la convection thermique du manteau supérieur.

Le choix de l'équipe de Donald Weidner fut évident du fait que celle-ci inventait alors les techniques modernes de déformation sous très haute pression, en couplant presses gros volume multi-enclumes et rayonnement X synchrotron. La possibilité d'analyser *in situ*, par diffraction et radiographie X, la rhéologie d'échantillons au cours de leur déformation laissait déjà entrevoir l'avancée technologique remarquable qui eu lieu ces dernières années (Annexe II). J'ai ainsi participé à cette aventure technologique qui permet aujourd'hui l'étude rhéologique de matériaux sous très haute pression dans des conditions de déformation stationnaires (régime permanent). Au cours de ce séjour américain j'ai co-encadré les thèses de Y. Wu (Ph.D 2000, SBU) et de L. Li (Ph.D 2003, SBU) en étudiant les mécanismes de plasticité de l'olivine aux pressions du manteau et les paramètres rhéologiques correspondantes. Mon travail porta aussi sur la transition olivine-spinelle (coll. J. Chen) dans le contexte des plaques en subduction (lithosphère océanique plongeante). Ces études sont présentées dans la Partie II de ce manuscrit ainsi que celles que je mène depuis mon retour à Lille, qui aboutissent à l'obtention des premières lois rhéologiques sous haute pression de l'olivine et du pyrope. Ce dernier travail fut l'occasion d'encadrer les stages de F. Kergoulay (D.E.A, 2004) et le L. Li (post-doctorante 2004), et de recevoir à Lille D. Weidner (juin à décembre 2004).

Je présente également en Annexe II l'action de recherche baptisée « Presse Instrument National sur anneau Synchrotron » (PINS) dans laquelle je suis très impliquée. Cette action vise à installer à partir de 2008 les techniques de déformation sous très haute pression développées aux Etats-Unis, sur la ligne « haute pression » du nouveau synchrotron SOLEIL. Mes activités d'administration et d'encadrement de la recherche sont présentées en Annexe III. J'y montre que je me suis toujours fortement impliquée dans ces missions importantes, à l'échelle locale, nationale et internationale. L'annexe IV donne enfin ma liste de publications.

Partie I : Thermodynamiques des silicates non-stœchiométriques

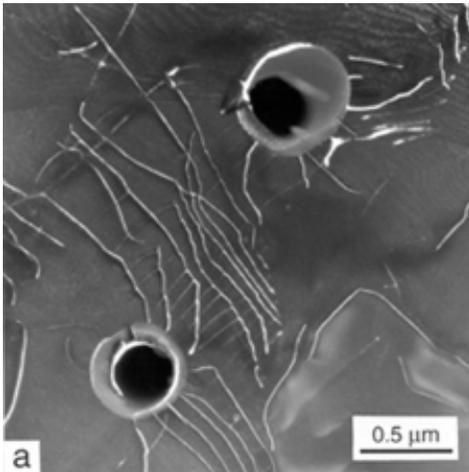
La non-stœchiométrie, au sens strict, implique un écart à la formule structurale du composé considéré: par exemple un excès ou un déficit d'oxygène dans le MgO dont la formule s'écrit alors $\text{MgO}_{(1-\gamma)}$, le paramètre γ quantifiant cet écart. J'utilise ici le terme non-stœchiométrique dans un sens plus large, signifiant que les sites cationiques et anioniques d'un cristal ionique considéré ne sont pas tous « normalement » occupés, et/ou que certains sites interstitiels (donc « anormaux ») le sont. Par exemple, du MgO contenant un défaut de Schottsky (deux lacunes, l'une sur le site Mg et l'autre sur le site O) est considéré ici comme non-stœchiométrique bien que sa formule soit toujours MgO. En ce sens, tous les silicates sont non-stœchimétriques à des degrés divers, et le terme désigne d'avantage l'approche que nous utilisons pour contraindre leur propriétés thermodynamiques - la chimie des défauts ponctuels - que le degré de non-stœchiométrie souvent très faible des silicates considérés.

Pour décrire cette non-stœchiométrie j'utilise la notation dite de Kröger et Vink (cf., Nakamura et Schmalzried, 1983) qui désigne un défaut cristallin par le symbole X_Y^z , où X est un ion (Mg et O dans le cas du MgO) ou une lacune (notée V), Y est un site ionique (site Mg ou O dans le cas du MgO) ou interstitiel (noté I), et z est la charge portée par le défaut par rapport à celle du site « normalement » occupé (notée \times pour neutre, $'$ pour une charge e^- , et \bullet pour un trou électronique h^+). Ainsi, dans le MgO non-stœchiométrique par exemple, une lacune en site Mg^{2+} se note V_{Mg}'' , un Al^{3+} en site Mg se note Al_{Mg}^{\bullet} , et un O^{2-} en position interstitiel se note O_I'' . Les équations d'équilibre impliquant ces défauts se traitent à la manière de équations d'équilibre chimique ordinaires. C'est-à-dire qu'il leur correspond des énergies libres définissant des constantes de réaction $K(P,T)$, ces dernières permettant de quantifier les fugacités de fluides et les activités des constituants (assimilées aux concentrations dans le cas idéal) à travers les lois d'action de masse correspondantes. Une particularité des équations aux défauts ponctuels est qu'elles doivent vérifier, en plus de la conservation de la masse et de la charge, la conservation des sites cristallins, car les ions et les défauts d'un cristal ionique doivent nécessairement se répartir les sites cristallins disponibles.

I.1. La fusion partielle précoce (FPP)

(cf. copies des articles sur ce thème p. 25 et suivantes)

Il s'agit d'une précipitation de silice amorphe (SiO_2) se produisant au sein des cristaux à des températures parfois plus de 200°C inférieures à celles du solidus. Les précipités (typiquement $0,5\ \mu\text{m}$ de diamètre, figure 1) s'enrichissent rapidement en éléments magmatophiles tels que Fe, Al, Ca, et Na et sont liquides aux températures d'expériences. Ceci explique le terme général de *fusion partielle* que nous avons alors choisit. L'observation de la FPP n'est possible que par le changement d'échelle qu'autorise le microscope électronique en transmission (TEM). Cette *fusion* fut qualifiée de *précoce* afin d'éviter toute confusion avec la *pré-fusion* (désorganisation du sous-réseau cationique) qui affecte également les pyroxènes (voir Richet et Fiquet, 1991, et



Annexe I). Les précipités de FPP ont des effets macroscopiques observables, comme par exemple celui sur la plasticité du matériau (Raterron et Jaoul, 1991) résultant de leurs interactions avec les dislocations mobiles.

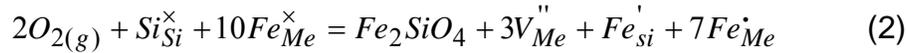
Figure 1 : micrographie (MET) montrant des précipités de FPP interagissant avec un sous joint de grain dans le l'olivine recuite à 1300°C et $300\ \text{MPa}$. L'analyse META des précipités (traces visibles sur le cliché) montre qu'il s'agit de silice quasi pure (plus de 95 wt% SiO_2).

Nous savons aujourd'hui que la *fusion partielle précoce* est une *fusion incongruente* (Annexe I) qui peut être décrite en termes d'équilibre lorsque l'on considère un système simple constitué d'un seul minéral, tel qu'un pyroxène ou de l'olivine, soumis à certaines conditions thermodynamiques. J'ai ainsi montré que la précipitation de silice observée correspond à une saturation en lacunes cationiques dans le cristal consécutive, par exemple, à une augmentation de la fugacité d'oxygène (ou bien d'hydrogène, cf., Ingrin (1992) pour le cas du diopside). L'apparition de la phase exprimée SiO_2 , qui se produit en limite de champ de stabilité du minéral considéré et réduit la variance du système, limite l'augmentation des concentrations de lacunes cationiques à la valeur de

saturation. Dans le cas de l'olivine, l'équation décrivant l'équilibre correspondant s'écrit (dans l'olivine $Fe_{100-\delta}$, Fe_2SiO_4 à la dilution δ %):



où V_{Me}'' , Fe_{Me}^{\bullet} et Fe_{Me}^{\times} sont respectivement les lacunes, les cations Fe^{3+} et Fe^{2+} en site cationique divalent Me . L'équation (1) ne permet pas de décrire complètement l'état thermodynamique de l'olivine en contact avec de l'oxygène et de la silice. A température et pression constantes (et concentration de Fe constante), deux autres équations sont nécessaires, comme par exemple l'équation décrivant l'équilibre $O_{2(g)}$ /olivine en l'absence de silice, que l'on peut exprimer comme suit:



où Si_{Si}^{\times} et Fe_{si}' sont respectivement le Si^{4+} en site Si (normalement chargé) et le Fe^{3+} en site Si (apportant une charge négative). Une autre équation est celle d'électroneutralité, qui lie les concentrations (par mole, notées entre parenthèses) des défauts majoritaires chargés, et assure ainsi la neutralité électrique du cristal:

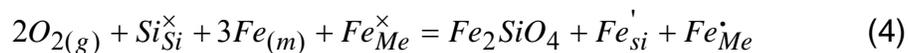
$$2(V_{Me}'') + (Fe_{si}') = (Fe_{Me}^{\bullet}) \quad (3)$$

Le choix des défauts supposés majoritaires dans le cristal est primordial pour décrire un tel système. Dans le cas de l'olivine, ce choix fut dicté par la mise en évidence expérimentale de certains de ces défauts par thermogravimétrie et résonance paramagnétique électronique (détails dans Raterron et al., 1998, p. 91).

L'Equation (1) montre que l'exsolution de SiO_2 à partir de la solution solide olivine ne nécessite pas la diffusion du Si. Elle montre également que cette exsolution tend à réduire les concentrations de lacunes cationiques et de fer ferrique, donc à rendre l'olivine plus stœchiométrique. Dans le contexte d'un équilibre dynamique, cette tendance peut être compensée continuellement par l'incorporation d'oxygène, par exemple résultant d'une augmentation de la fugacité d'oxygène (fO_2) qui elle tend à augmenter les concentrations des défauts V_{Me}'' et Fe_{Me}^{\bullet} (Equation (2)).

L'incorporation « d'eau » sous forme de protons H^+ dans le minéral doit également favoriser l'exsolution de silice. Cet effet résulte du fait que les défauts reliés à l'eau (proton ou hydroxyle OH^- , etc.) sont positivement chargés (l' OH^- se substituant à l' O^{2-} apporte une charge + au cristal). Leurs charges sont donc compensées par celles négatives des lacunes cationiques. Une forte concentration de protons implique donc souvent de fortes concentrations de lacunes cationiques, ce qui peut conduire à l'exsolution de silice précédemment décrite. Cette relation entre les concentrations de protons et de lacunes cationiques a été indirectement mise en évidence dans l'olivine par de nombreuses études (e.g., Mackwell and Kohlstedt, 1990; Bai and Kohlstedt, 1992; Wright and Catlow, 1994). Celles-ci montrent que dans un système tamponné, pour lequel les concentrations de lacunes cationiques sont constantes, les protons H^+ se substituent dans le cristal au fer ferrique Fe_{Me}^\bullet . Les défauts reliés à l'eau, souvent chargés positivement, jouent donc un rôle comparable à celui du fer ferrique de compensation de la charge portée par les lacunes cationiques, même si les sites occupés par ces défauts dépendent aussi de l'activité de SiO_2 (e.g., Matveen et al., 2001; Demouchy et Mackwell, 2003; Lemaire et al., 2004)

En résumé, le phénomène de FPP, que j'ai mis en évidence et expliqué dans les pyroxènes et l'olivine, est comparable à celui bien plus connu d'exsolution de fer dans l'olivine placée en conditions réductrices. L'exsolution de fer est un phénomène important lorsque l'on s'intéresse à la formation du noyau des planètes telluriques (essentiellement constitué de fer) ou à l'origine des «dusty olivines» (cristaux «poussiéreux» car contenant des micro-précipités riche en fer ; voir Jones et Danielson, 1997, ou Leroux et al., 2003) que l'on observe dans les météorites non différenciées (chondrites). L'exsolution de Fe met en effet en jeu l'équilibre $Fe_{(m)}$ /olivine (cf. Raterron et al., 1998, et ci-dessous) qui peut s'exprimer :



où $Fe_{(m)}$ est le fer métallique. Le parallèle entre précipitation de fer en milieu réducteur et précipitation de silice (FPP) en milieu oxydant est illustré Figure 2 (page suivante).

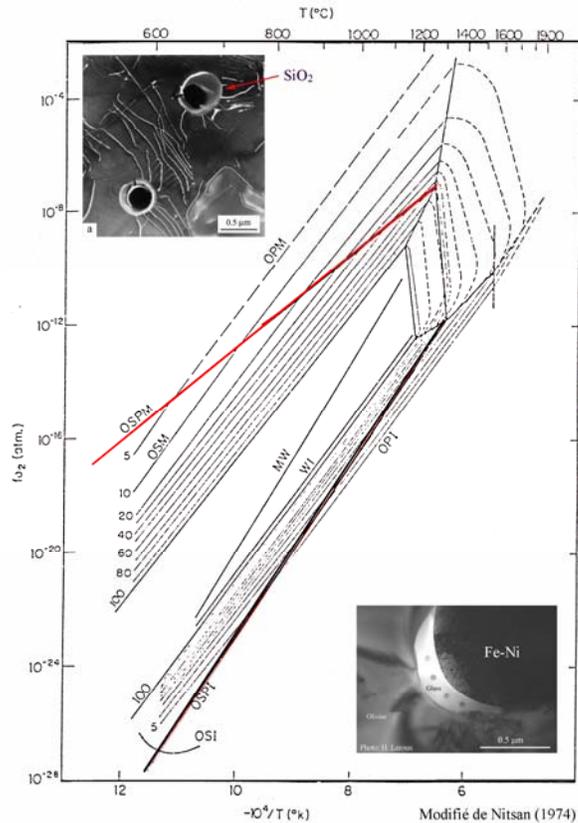


Figure 2 : champ fO_2 - T de stabilité à 1 atm de l'olivine contenant diverses proportions de fer (le contour x correspond à la forstérite Fo_x), d'après le diagramme de Nitsan (1974). Les limite supérieure (oxidante) et inférieure (réductrice) de ce champ correspondent respectivement aux Equations (1) et (4). Les micrographie MET en haut et en bas (photo H. Leroux) de la figure montrent les précipitation intracrystalline correspondantes, respectivement de silice et de fer.

Et dans la Nature... ?

Dans la plupart des péridotites naturelles - roches représentatives du manteau supérieur constituées surtout d'olivine, de pyroxènes et de grenat - le phénomène de *fusion partielle précoce* est probablement rare, car celui-ci ne peut se produire dans les assemblage naturels qu'à cause de la faible diffusivité relative du silicium par rapport au autres ions (e.g. Béjina et al., 1997 ; Béjina et al., 2003) et défauts cristallins. En effet, les roches (assemblages minéralogiques) sont naturellement tamponnées (nombreux minéraux en contact). Les concentrations de lacunes cationiques dans l'olivine et/ou dans les pyroxènes n'y atteignent donc pas, en général, leurs valeurs de saturation; en d'autres termes les minéraux présent au sein des péridotites restent généralement dans leurs champs de stabilité respectifs, sans en atteindre les limites (cf., Figure 2).

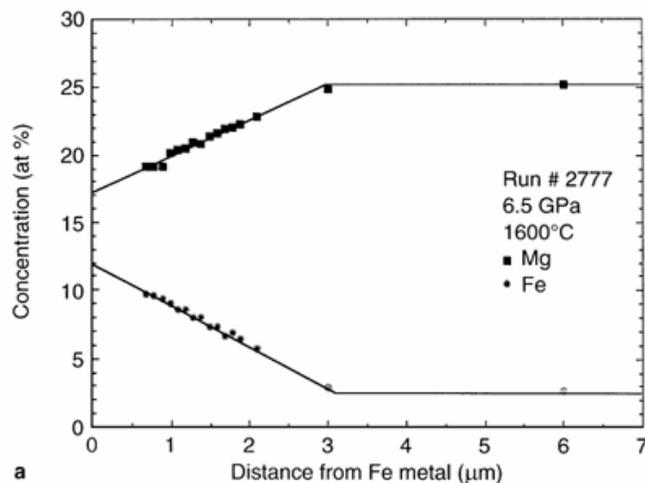
Le phénomène de FPP peut cependant se produire dans certains contextes naturels, comme par exemple la remontée de nodules mantellique (xénolites) lors d'éruption volcanique, qui impliquent des temps courts (quelques heures ou quelques jours) comparés à la diffusivité du Si. Dans un tel contexte, les conditions thermodynamiques du système, en particulier la pression P et les fugacités de fluides (oxygène, hydrogène et/ou eau), changent rapidement. Les minéraux constitutifs des nodules se rééquilibrent alors en incorporant par exemple de l'oxygène (des lacunes cationiques) et des protons - du fait des fortes diffusivités intracrystallines des lacunes cationiques et des H^+ - deux réactions qui permettent l'équilibration rapide des concentrations de ces défauts dans des conditions thermodynamiques changeantes. Cependant, à cause de la lente diffusivité du Si, l'activité de silice, qui est tamponnée à l'échelle de la roche par la présence par exemple d'olivine au contact de pyroxènes, n'atteint pas dans certain cas sa valeur d'équilibre. Les concentrations de lacunes cationiques peuvent donc parfois atteindre leurs valeurs de saturation, ce qui provoque la précipitation de silice caractéristique de la FPP. Mes collaborateurs et moi avons identifié en effet assez tôt la présence de précipités de FPP dans des pyroxènes de xénolites du Massif Central (e.g., Doukhan et al., 1993, p. 25). Ce phénomène, qui peut être décrit avec la notion d'équilibre local, devrait être encore plus marqué dans un contexte océanique (forte fugacité d'eau). Cette constatation m'amena à conclure (Raterron et al., 2000a) que les produits de FPP des pyroxènes et de l'olivine pourraient contribuer aux inclusions vitreuses riches en silice observées dans les xénolites (e.g., Schiano et Clocchiatti, 1994). Certains de ces « fondus » sont interprétés comme représentatifs des faibles taux de la fusion d'équilibre du manteau, et les compositions mesurées sont utilisées pour calibrer les modèles de fusion partielle du manteau terrestre (e.g., Yaxley et al., 1997; Schiano, 2003). Mon observation est donc importante car elle questionne l'hypothèse « d'équilibre en conditions du manteau » des inclusions vitreuses observées dans certaines xénolites - celles produites par des éruptions rapides en milieu hydraté par exemple - ce qui pourrait conduire à revoir la calibration de certains modèles de fusion du manteau.

I.2. L'équilibre Fe-métal/olivine

(cf. copie de l'article sur ce thème p. 91 et suivantes)

Tandis que l'étude de la *fusion partielle précoce* (voir Section I.1) m'a conduit à raffiner la limite supérieure, en terme de fugacité d'oxygène, du champ de stabilité de l'olivine (l'équilibre $\text{SiO}_2/\text{olivine}$), l'étude décrite ici porta sur la limite inférieure de ce même champ de stabilité. Comprendre l'équilibre $\text{Fe}_{(m)}/\text{olivine}$ est fondamental pour préciser l'état thermodynamique de l'olivine à la limite de son champ de stabilité sous faibles pressions partielles d'oxygène, lorsque des précipités de Fe/Ni apparaissent au sein des cristaux. Ce type de précipitation pourrait être à l'origine de la formation du noyau métallique des planètes telluriques. Le fer métal est aussi utilisé comme capsule au contact des minéraux contenant du fer dans certaines expériences réalisées sous haute pression. L'équilibre entre la capsule de fer pur et le silicate assure ainsi des conditions de basse $f\text{O}_2$ (réductrices, peu ou pas de Fe^{3+}) tout en maintenant les cristaux à la limite de leur champ de stabilité. Lors de notre étude, J'ai vérifié qu'un tel « tampon » était efficace dans le cas de l'olivine, en particulier dans le contexte de nos expériences qui visaient à déterminer le coefficient d'autodiffusion du Si dans l'olivine sous pression (Béjina et al., 1997).

Après des recuits sous haute pression (typiquement 1600°C et $6,5\text{ GPa}$) de cristaux



d'olivine de San Carlos contenus dans des capsules de fer pur, j'ai étudié en MET et MET analytique (META) les échanges chimiques entre la capsule et l'olivine (Raterron et al., 1998).

Figure 3 : profils des concentrations en Fe et Mg dans l'olivine au voisinage de l'interface Fe-olivine après 2h de recuit à 1600°C . Ces profils ont été obtenus en MET analytique (META).

L'obtention de profils de concentration précis sur de courtes distances (Figure 3) n'était alors réalisable qu'à Lille où des efforts importants d'amélioration des techniques de la META furent réalisés par notre équipe. Grâce à la détection des concentrations

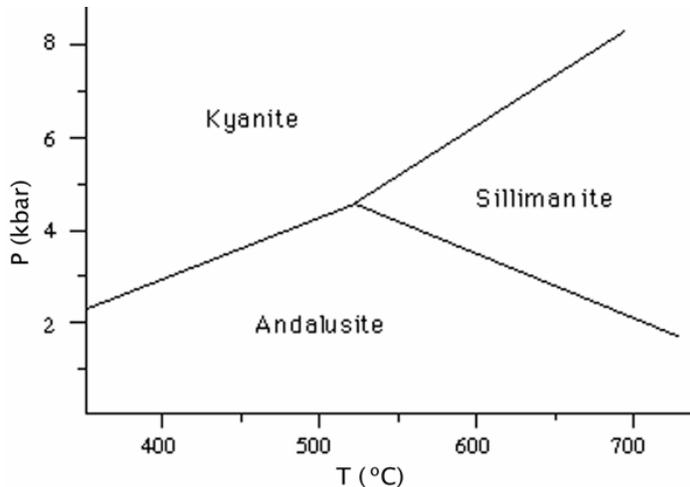
d'oxygène, nous étions en effet en mesure d'obtenir une précision de 0.3 at.% sur les concentrations des éléments majeurs des silicates. Ces techniques ont été reprises et sont maintenant utilisées par de nombreux laboratoires dans le monde. En utilisant ce nouvel outil j'ai montré qu'au contact du fer, la rééquilibration de l'olivine de San Carlos, équilibrée dans la nature en conditions plutôt oxydantes, donc contenant de fortes concentrations de lacunes cationiques et de fer ferrique, se traduit par une diminution importante de ces concentrations. En effet, le Mg ne pouvant diffuser dans le $Fe_{(m)}$ de la capsule, l'incorporation observée du Fe dans l'olivine implique nécessairement le remplissage progressif, au niveau de l'interface fer/silicate, des lacunes cationiques initialement présente dans l'olivine. Ce mécanisme est décrit par l'équation (4) (cf. Section I.1) lue de gauche à droite. Pour décrire le système olivine au contact du fer métal, l'Equation (4) doit elle aussi être couplée avec celle décrivant l'équilibre $O_{2(g)}$ /olivine en l'absence de Fe (Equation (2)).

Les profils de concentration mesurés au voisinage de l'interface fer/olivine m'ont donc permis de quantifier les concentrations de lacunes initialement présentes dans l'olivine. J'ai aussi montré qu'en conditions réductrices les cations trivalents minoritaires de l'olivine, l'aluminium et de chrome, tendaient eux aussi à quitter la solution solide - en s'exsolvant sous forme de micro-précipités (par exemple de spinelle $MgAl_2O_4$) - et j'ai décrit les équations aux défauts ponctuels correspondantes (Raterron et al., 1998). La mesure précise des faibles concentrations d'aluminium et de chrome dans les olivines naturelles devrait ainsi permettre d'obtenir des informations sur les conditions thermodynamiques de formation des roches contenant ces olivines.

I.3. Le joint de phase Sillimanite-SiO₂

(cf. copie des articles sur ce thème p. 101 et suivantes)

La sillimanite est un des trois polymorphes de composition Al₂SiO₅. Avec les deux autres, le disthène et l'andalousite, elle forme un géo-thermo-baromètre pour l'étude du métamorphisme de la croûte continentale. En d'autres termes, le point triple défini par la coexistence des trois polymorphes dans le diagramme de phase *P-T* (Figure 4) et les



lignes bi-phasiques de ce même diagramme permettent de préciser la pression et la température de formation des roches crustales.

Figure 4 : Diagramme de phase *P-T* des trois polymorphes de composition Al₂SiO₅.

Lorsqu'elle est recuite à haute température, la sillimanite se transforme progressivement en exsolvant de la silice en un composé plus riche en alumine : la mullite. La mullite, dont la composition dépend de conditions de pression et de température le long du joint Sillimanite-Al₂O₃, est une céramique d'intérêt industriel. La mullitisation de la sillimanite est donc un sujet intéressant tant pour la Géologie que pour la Physique des Matériaux.

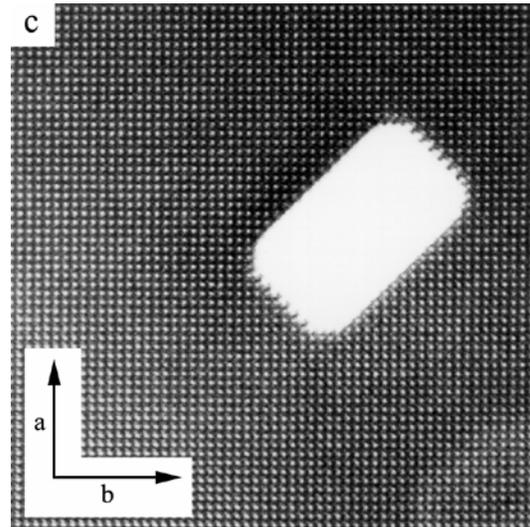
Mon approche, en collaboration avec Michael Carpenter (e.g., Raterron et al., 1999 et 2000a, p.101), fut d'appliquer la chimie des défauts ponctuels à la transition sillimanite-mullite en considérant, à la façon de Burnham (1964), que ces minéraux appartiennent à la même solution solide Al_{4+x}Si_{2-2x}O_{10-x}. Les défauts majoritaires de cette solution solide sont alors la lacune d'oxygène V_O^{••}, chargé deux fois positivement, et l'aluminium en site Si (tétraèdre T*) Al_{Si}['] qui porte une charge négative. L'équation de mullitisation de la sillimanite, correspondant à l'exsolution de SiO₂ à partir de la solution solide « mullite » (au sens large), s'écrit alors :



La règle des phases indique qu'à P et T données la composition du système est complètement déterminée. Ainsi, connaissant le ΔG de la réaction (Equation (5)), il est possible de prévoir la composition de la « mullite » pour toute condition de pression et température. De façon réciproque, la mesure de la composition d'équilibre de la « mullite » pour diverses pressions et températures permet de déterminer le ΔG de la réaction.

Après des recuits d'échantillons de sillimanite à diverses pressions (jusqu'à 3 GPa) et températures (jusqu'à 1665°C), j'ai donc observé en MET les précipités de silice formés (Figure 5) et mesuré les composition d'équilibre de la « mullite » correspondantes. Ces mesures ne furent réalisables qu'en META du fait du faible coefficient d'interdiffusion Al-Si dans les cristaux (coefficient que j'ai par ailleurs estimé). La composition d'équilibre n'est donc mesurable qu'au voisinage (quelques nanomètres) de l'interface SiO_2 -mullite, car l'ensemble de la matrice n'atteint jamais en pratique sa composition d'équilibre thermodynamique pendant les recuits.

Figure 5 : image de MET Haute Résolution (METHR) d'un précipité de SiO_2 de quelques nanomètres dans de la sillimanite recuite expérimentalement. Les directions des axes cristallographiques a et b sont précisées (respectivement 0.77 et 0.75 nm). Les points montrent les mailles du cristal.



A partir des compositions d'équilibres ainsi obtenues, j'ai pu déduire le ΔG de la réaction d'exsolution de SiO_2 , redessiner le joint de phase SiO_2 +mullite/mullite dans le diagramme de phase, et montrer l'effet de la pression sur ce joint, comme illustré Figure 6 (page suivante).

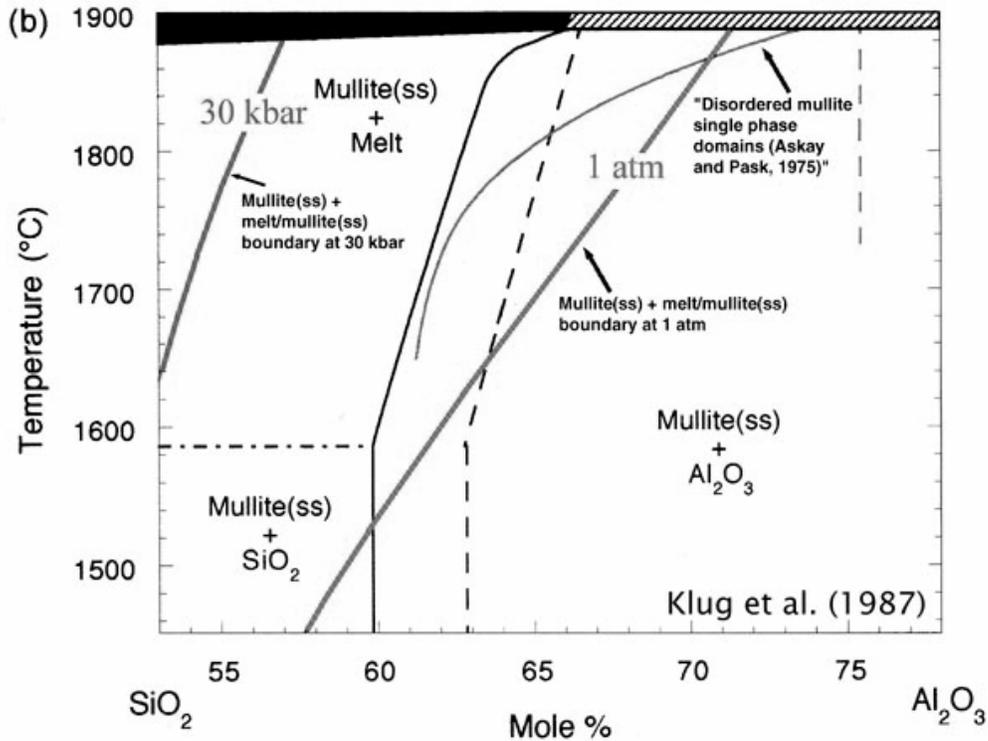


Figure 6 : Diagramme de phase d'une partie du joint $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, ou les domaines correspondant à la sillimanite et la mullite apparaissent, comme proposé par Klug et al. (1987). Sur ce diagramme est aussi dessiné le joint de phase correspondant à la phase appelée « mullite désordonnée » par Askay et Pask (1975), ainsi que les joints de phase $\text{SiO}_2\text{+sillimanite/mullite}$ à 1 atm et 3 GPa que j'ai calculés.

Cette étude illustre le lien existant entre l'approche que j'ai employée – la chimie des composés non-stœchiométriques – et la thermodynamique classique. Elle montre aussi l'efficacité de la « chimie des défauts » lorsque l'on s'intéresse à des phases à stœchiométrie variable. La Figure 6 prédit ainsi, par exemple, l'existence d'une mullite stable riche en silice (55 mol % SiO_2) à 1750°C et 3 GPa. Une telle phase, dont les propriétés de fonction sont encore inconnues, pourrait en théorie être synthétisée à partir par exemple des techniques sol-gel (pour contourner la faible diffusivité du Si) dans les conditions précisées par la Figure 6.

Références citées dans la Partie I

- Askay, I.A., Pask, J.A. (1975) Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 507-512.
- Bai, Q., Kohlstedt, D.L., 1992. Substitutional hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature*, 357: 672-674.
- Béjina, F., Raterron, P., Zhang, J., Jaoul, O., Liebermann, R.C. (1997) Activation volume of silicon diffusion in San Carlos olivine. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2597-2600.
- Béjina, F., Jaoul, O., and R.C. Liebermann, Diffusion in minerals at high pressure: a review, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 139, 3-20, 2003.
- Burham, C.W., (1964). Composition limit of mullite, and the sillimanite-mullite solid solution problem. *Carnegie Inst. Washington, Annual Rpt. Dir. Geophys. Lab.*, 64:227-228.
- Demouchy, S., Mackwell, S. (2003), Water diffusion in synthetic iron-free forsterite, *Phys. Chem. Miner.*, 30, 486-494
- Ingrin, J. (1992) Thèse d'Habilitation à Diriger les Recherches, Propriétés physico-chimiques du diopside : déformation, défauts OH^- , préfusion et fusion précoce, Soutenue le 24 Septembre, Université de Lille-Flandres-Artois.
- Jones R. H., Danielson L. R. (1997). A chondrule origin for dusty relict olivine in unequilibrated chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 32:753-760.
- Klug, F.J., Prochazka, S., Doremus, R.H. (1987) Alumina-silica phase diagram in the mullite region. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 750-759.
- Lemaire, C., Kohn, S.C., Brooker, R.A. (2004) The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarised infrared spectroscopic study. *Contrib Mineral Petrol*, 147, 48-57.
- Leroux, H., Libourel, G., Lemelle, L., Guyot, F. (2003) Experimental study and TEM characterization of dusty olivines in chondrites: evidence for formation by in situ reduction. *Meteoritic and Planetary Sciences*, 38 (1): 81-94.
- Mackwell, S.J., and Kohlstedt, D.L., 1990. Diffusion of hydrogen in olivine: implication for water in the mantle. *J. Geophys. Res.*, 95, 5079-5088. Nakamura, A. and Schmalzried, H., 1983. On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Minerals*, 10: 27-37.
- Matveen, S., O'Neill, H.S.T.C., Ballhaus, C., Taylor, W.R., Green, D.H. (2001) Effect of silica activity on OH^- IR spectra of olivine: implications for low- $a\text{SiO}_2$ mantle metasomatism, *Jour. Petrol.*, 425, 721-729
- Nakamura, A., Schmalzried, H. (1983) On the nonstoichiometry and point defects of olivine, *Phys. Chem. Miner.*, 10, 27-37.
- Nitsan, U. (1974) Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction, *J. Geophys. Res.*, 79, 14,277-14,286.
- Raterron, P. et Jaoul, O. (1991) High-Temperature deformation of diopside single crystal, 1, Mechanical data. *J. Geophys. Res.*, 96, 14,277-14,286.
- Raterron, P., Béjina, F., Doukhan, J.C., Jaoul, O., Liebermann, R.C. (1998). Olivine/Fe-metal equilibrium under high pressure: An ATEM investigation. *Phys. Chem. Miner.*, 25, 485-493.
- Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (1999) Sillimanite mullitization: ATEM investigation and point defect model. *Phase Transitions*, 68, 481-500.

- Raterron, P., Chopra, P., Doukhan, J.C. (2000a) SiO₂ precipitation in olivine : ATEM investigation of two dunites annealed at 300 MPa in hydrous conditions. *Earth and Planet. Science Lett.*, 180, 415-423.
- Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (2000b) ATEM investigation of experimentally annealed sillimanite : new constraints for the SiO₂-Al₂O₃ join. *Mineralogical Magazine*, 64(2), 247-254.
- Richet, P., Fiquet, G. (1991) High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂, *J. Geophys. Res.*, 96, 445-456.
- Schiano, P., Clocchiatti, R. (1994). Worldwide occurrence of silica-rich melts in sub-continental and sub-oceanic mantle minerals. *Nature*, 368, 621-623.
- Schiano, P. (2003) Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science reviews*, 1290, 1-24.
- Yaxley, G.M., Kamenetsky, V., Green, D.H., Fallon, T.J. (1997) Clases in mantle xenoliths from western Victoria, Australia, and their relevance to mantle processes, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, 433-446.
- Wright, K., and Catlow, C.R.A., 1994. A computer simulation study of (OH) defects in olivine. *Phys. Chem. Miner.*, 20, 515-518.

Articles se rapportant à la Partie I :

Thermodynamique des silicates non-stœchiométriques

I.1 : La fusion partielle précoce (FPP)..... 25

Doukhan, N., Doukhan, J.C., Ingrin, J., Jaoul, O. and Raterron, P. (1993) Early partial melting in pyroxenes. *Am. Mineral.*, 78, 1247-1257.

Mise en évidence de la FPP des pyroxènes naturels de xénolites du Massif Central

Jaoul, O., and Raterron, P. (1994) High-temperature deformation of diopside crystal, 3, Influences of pO₂ and SiO₂ precipitation. *J. Geophys. Res.*, 99, 9423-9439.

Travail finalisé pendant mon année d'A.T.E.R à l'université Paris XI. Etude très complète sur la chimie des défauts dans les pyroxènes, comprenant l'explication de la FPP dans ces minéraux.

Raterron, P., Ingrin, J., Jaoul, O., Doukhan, N., and Elie, F. (1995) Early partial melting of diopside under high-pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 89, 77-88.

Première mise en évidence de la FPP sous pression de confinement. Travail réalisé en tant qu' A.T.E.R. à Orsay.

Raterron, P., Bussod, G.Y., Doukhan, N., and Doukhan, J.C. (1997) Early partial melting in the upper mantle: An ATEM study of Iherzolite experimentally annealed at hypersolidus conditions. *Tectonophysics*, 279, 79-91.

Première mise en évidence de la FPP dans l'olivine, après expérience de recuit de Iherzolite.

Raterron, P., Chopra, P., Doukhan, J.C. (2000) SiO₂ precipitation in olivine: ATEM investigation of two dunites annealed at 300 MPa in hydrous conditions. *Earth and Planet. Science Lett.*, 180, 415-423.

Caractérisation fine de la FPP de l'olivine dans une dunite recuite en présence deau. L'effet de l'eau et l'application possible aux cas naturels sont discutés.

I.2 : L'équilibre Fe-métal/olivine..... 91

Raterron, P., Béjina, F., Doukhan, J.C., Jaoul, O., Liebermann, R.C. (1998). Olivine/Fe-metal equilibrium under high pressure: An ATEM investigation. *Phys. Chem. Miner.*, 25, 485-493.

Etude fine de l'équilibre Fe-métal/olivine sous pression, incluant le rôle des cations trivalents, dans le cadre de mon travail sur la diffusion du Si dans l'olivine.

I. 3 Le joint de phase Sillimanite-SiO₂..... 101

Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (1999) Sillimanite mullitization: ATEM investigation and point defect model. *Phase Transitions*, 68, 481-500.

Une nouvelle approche (chimie des défauts) pour expliquer cette réaction

Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (2000a) ATEM investigation of experimentally annealed sillimanite: new constraints for the SiO₂-Al₂O₃ join. *Mineralogical Magazine*, 64(2), 247-254.

Calibration du modèle par des expériences, et effets sur le diagramme de phase.

Partie II : Rhéologie des silicates du manteau supérieur terrestre

L'étude de la déformation plastique (rhéologie) des silicates du manteau terrestre occupe les expérimentateurs en minéralogie physique depuis les années soixante. Les propriétés plastiques de ces minéraux sont importantes puisqu'elles contrôlent la convection thermique du manteau, elle-même moteur de la tectonique des plaques. Les nombreuses études réalisées à ce jour, beaucoup portant sur l'olivine, l'ont été dans des machines de déformation dont les caractéristiques évoluaient pour se rapprocher des conditions naturelles. Or ces conditions sont à la fois *extrêmes*, lorsque l'on sait que la pression et la température atteignent 14 GPa et 1700°C à la base du manteau supérieur, *complexes* à cause des activités des composants et fugacités de fluides qui dépendent du contexte géologique, et surtout *non-reproductibles* expérimentalement du fait de contraintes et vitesses de déformation naturelles extrêmement basses (typiquement 2 MPa et 10^{-15} s^{-1} , respectivement).

Une façon de contourner l'« obstacle temps » est de comprendre à l'échelle la plus fine la physique des mécanismes responsables de la déformation, ce qui permet de les extrapoler aux temps géologiques. Ceci explique pourquoi l'expert en rhéologie des minéraux est souvent un spécialiste de MET. Les prochaines années verront aussi le rapide développement des simulations numériques de minéraux déformés - avec les calculs en dynamique des dislocations et/ou *ab initio* (e.g, Durinck et al., 2005) - de nouveaux outils guidant remarquablement l'extrapolation en temps.

Pour ce qui concerne les autres « obstacles » expérimentaux, tous, sauf le gap en pression entre expériences et nature, furent surmontés en adoptant des cellules et des machines de déformation de plus en plus complexes afin de contrôler au mieux les paramètres mentionnés plus haut. Malgré ces efforts, les pressions naturelles restèrent hors de portée des expériences de déformation et jusqu'à récemment cet « obstacle » semblait infranchissable. La difficulté consiste à mesurer les paramètres rhéologiques, la contrainte différentielle appliquée $\sigma = \sigma_1 - \sigma_3$ et la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$, au centre de l'appareil permettant le confinement de l'éprouvette. Or cet appareil, volumineux (donc opaque), génère des frictions considérables autour de celle-ci qui rendent d'autant plus difficile la mesure de σ et de $\dot{\epsilon}$. Les expériences rhéologiques, réalisées parfois sur analogues, étaient donc limitées à pression $P < 3 \text{ GPa}$ et nécessitaient toujours

l'extrapolation des résultats aux pressions naturelles. Une telle extrapolation suppose que les mécanismes observés et les lois rhéologiques mesurées soient extrapolables. Mes travaux récents - qui bénéficièrent du formidable développement technologique de ces dernières années rendant possible la mesure rhéologique aux pressions et températures du manteau - montrent que cela n'est pas toujours (voir rarement) le cas.

Ces travaux furent une conséquence directe de l'émergence d'une nouvelle génération d'outils de déformation couplant presses gros volume et rayonnement x synchrotron (Annexe II). Je présentais en 1999 cette avancée technologique et ses implications pour ma discipline, ce qui motiva ma mobilité dans l'équipe de Donald Weidner (Stony Brook University, NY, USA) qui inventait alors ces outils. Je présente ci-dessous les résultats que nous avons obtenus, dont la précision évolua avec celles des outils à notre disposition. Ces travaux aboutirent notamment à l'obtention des premières lois rhéologiques de l'olivine et du grenat dans les conditions P - T du manteau supérieur.

II.1. Effet de la contrainte sur la transformation olivine-spinelle

(cf. copie des articles sur ce thème p. 147 et suivantes)

Cette étude se situe à l'interface entre mon travail sur la thermodynamique des silicates présenté dans la Partie I (p. 9) et celui sur la plasticité des minéraux du manteau (voir section II.2 et suivantes). Réalisé au début de mon séjour à Stony Brook, ce travail bénéficia en partie des nouvelles techniques synchrotron de mesure *in situ* de la contrainte. Celle-ci était mesurée en quantifiant l'élargissement (largeur à mi hauteur) des pics de diffraction x (synchrotron) issus des phases de l'échantillon, élargissement qui est fonction des contraintes microscopiques locales. La pression dans chaque phase était déduite classiquement des équations d'état correspondantes, à partir du volume de maille mesuré par diffraction et de la température. La déformation n'était cependant pas contrôlée pendant les expériences car l'appareil permettant ce contrôle (le « Deformation-DIA » (D-DIA)) n'était pas encore opérationnel.

La transition considérée ici est la transformation à composition constante de l'olivine (phase α) en son polymorphe de haute pression, la ringwoodite (phase γ) de structure spinelle. Cette transformation fut proposée au cours de la dernière décennie (cf. travaux de S. Kirby et/ou H.W. Green, e.g, Riggs et Green, 2005) comme étant à l'origine

des séismes profonds observés dans les zones de subduction (lithosphère océanique plongeant dans le manteau), au niveau de la zone de transition à plus de 400 km de profondeur. Cette théorie suppose l'existence d'olivine métastable dont la transformation en wadsleyite (phase β , proche de la phase γ) et/ou en ringwoodite serait « retardée » à cause des basses températures et faibles contraintes régnant dans les plaques. Ces transformations s'accompagnent en effet d'une réduction de volume importante, respectivement 6 et 8 % pour les transitions $\alpha \rightarrow \beta$ et $\alpha \rightarrow \gamma$, qui pourrait induire une rapide relaxation de contrainte. La présence d'olivine métastable à grande profondeur aurait par ailleurs des effets sur la dynamique du manteau, en « freinant » la subduction (voir Schmeling et al., 1999). Il a pourtant été montré que l'olivine se transforme en phase β ou γ à basse température (typiquement 450°C) lorsqu'elle est soumise à de fortes contraintes différentielles.

Afin de quantifier l'effet de la contrainte sur la transition olivine-spinelle à basse température, j'ai étudié cette transition dans la fayalite (pôle pur Fe_2SiO_4 de l'olivine) qui se transforme directement en phase γ (spinelle) à des pressions accessibles aux expériences (typiquement 4 GPa). La pression et le niveau de contrainte dans chaque phase étaient mesurés *in situ* par diffraction x, avant et après la transformation, ainsi que les proportions de phases en présence et le degré d'occupation des sites (Fe et Si) dans le spinelle (faisceau monochromatique). J'ai ainsi étudié des échantillons de poudre initialement très contraints (plusieurs GPa), et des échantillons frittés à chaud donc en condition quasi-hydrostatique avant leur transformation. Certains de ces derniers furent trempés pendant la transition afin d'en étudier les microstructures en microscopie optique et MET.

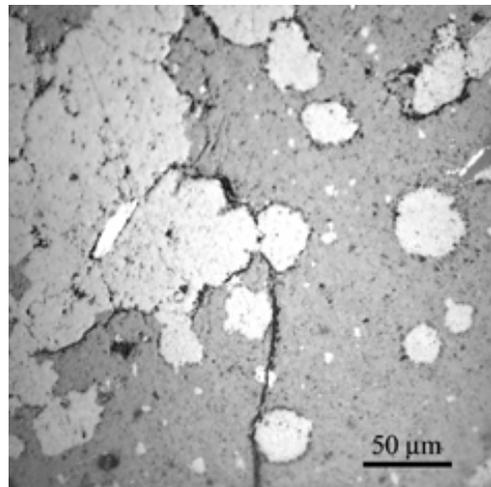


Figure 7 : micrographie optique en réflexion d'un échantillon de fayalite (gris foncé) en cours de transformation en ringwoodite (gris clair).

Les résultats obtenus (Chen et al., 2001; Raterron et al, 2002, p. 147) montrent que la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ s'opère en deux temps, les cations venant progressivement occuper

leurs sites après une transformation instantanée (pseudo-martensitique) du sous-réseau oxygène. Ces résultats ont été confirmés depuis par une étude indépendante (Liu et al., 2004). Un fait remarquable fut l'observation d'une transition également pseudo-martensitique, qui nécessite des contraintes élevées, dans les échantillons faiblement contraints ($\sigma \sim 100$ MPa, contraintes comparables à celles présentes dans les plaques).

L'investigation des échantillons partiellement transformés révéla des néo-domaines sphériques de ringwoodite (Figure 7), ainsi que les relations topotactiques (entres phases α et γ) caractéristiques de la transition pseudo-martensitique (Figure 8). L'olivine au voisinage des néo-domaines de spinelle était aussi très déformée (fortes densités de dislocations).

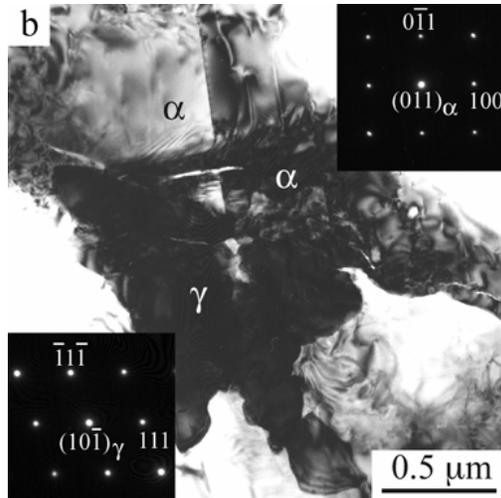
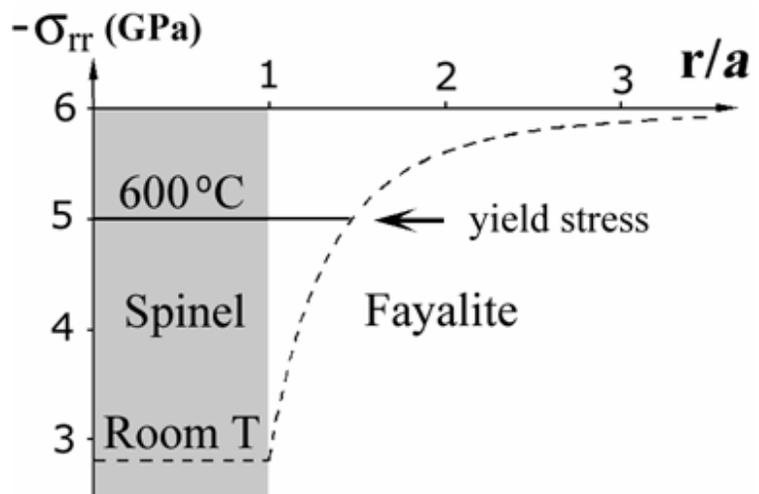


Figure 8 : micrographie MET de l'interface α/γ dans un échantillon trempé à 7 GPa et 700°C. Les clichés de diffraction montrent la relation topotactique typique de la transition pseudo-martensitique ($[100]_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\gamma}$).

J'ai expliqué ces observations par un modèle s'appuyant sur la théorie élastique d'Eshelby (1961). Je montre que la réduction de volume associée à la transition génère un gradient de pression (le spinelle nucléant à plus basse pression que l'olivine) à l'origine de contraintes importantes (~ 1 GPa à 600°C) dans l'olivine initialement non contrainte (Figure 9). Ceci favorise la transition $\alpha \rightarrow \gamma$, donc la croissance rapide des néo-domaines de spinelle par effet « boule de neige ». La conclusion de cette étude est qu'il n'y a probablement pas d'olivine métastable dans la zone de transition, ce qui remet en cause l'explication de Kirby et Green pour les séismes profonds.

Figure 9 : Schéma montrant la contrainte normale σ_r à l'intérieur et autour d'un précipité de ringwoodite ($P_{\infty}=6$ GPa), en fonction de la distance au centre normalisée (r/a). $P=5$ GPa à 600°C dans la ringwoodite.



II.2. Rhéologie de l'olivine à très haute pression

La convection thermique du manteau supérieur dépend fortement de la plasticité de l'olivine, qui fut donc très étudiée à pression $P < 3$ GPa. A cause des limitations expérimentales évoquées plus haut, l'effet de la pression sur cette plasticité est encore mal connu. Les techniques rhéologiques couplant presse gros volume et rayonnement X synchrotron (Annexe II) permettent aujourd'hui de combler cette lacune. Au cours de mon séjour à Stony Brook (NY, USA), j'ai appliqué ces techniques, au fur et à mesure de leur développement, à l'étude de la rhéologie de l'olivine sous très haute pression (jusqu'à 10 GPa). Deux projets ont été menés en parallèle: l'un portant sur la rhéologie de l'olivine à basse température (typiquement $T < 900^\circ\text{C}$), trouvant son application dans les zones de subduction, et l'autre traitant de l'effet de P sur la plasticité de l'olivine à haute température, qui concerne le reste du manteau supérieur. Ce dernier projet se poursuit aujourd'hui et constitue un thème important de ma recherche actuelle.

II.2.1 : Rhéologie de l'olivine à basse température

(cf. copie de l'article sur ce thème p. 155 et suivantes)

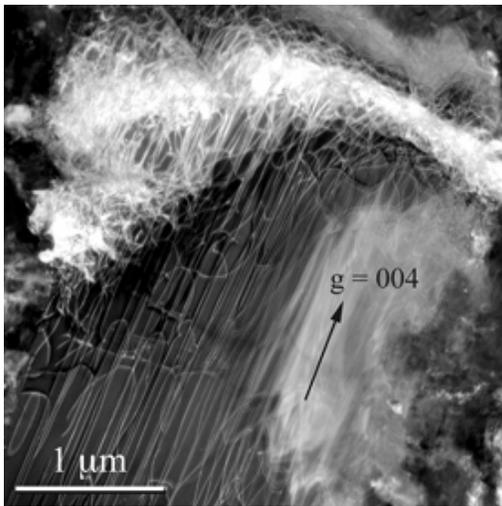
Ce travail fut mené en collaboration avec Donald Weidner et Jihua Chen, ainsi que Yujun Wu qui soutint sa thèse de Doctorat sur ce sujet (Ph.D Stony Brook University, 2000). Le but était de déterminer les paramètres rhéologiques de la plasticité de l'olivine à basse température ($T < 900^\circ\text{C}$) afin de quantifier la rhéologie des plaques en subduction. Les expériences réalisées jusqu'alors à basse pression ne pouvaient l'être que par des essais d'indentation (e.g, Evans et Goetze, 1979), car les éprouvettes ne résistaient pas en déformation uniaxiale aux fortes contraintes de la limite élastique (e.g, ~ 4 GPa à 400°C). La possibilité de mesurer grâce au rayonnement synchrotron la contrainte locale à haute pression, en quantifiant l'élargissement des pics de diffraction x issus de l'olivine, motiva cette étude. Nous ne disposions alors ni du D-DIA, qui permet de réaliser des tests de déformation en régime stationnaire, ni des techniques permettant aujourd'hui la mesure de la contrainte macroscopique subit par l'échantillon (e.g, collimateur conique et multi-détecteur en faisceau « blanc », cf. Annexe II). Nous avons donc réalisé des expériences en relaxation à déformation totale (élastique + plastique) constante. La vitesse de déformation plastique s'exprime alors simplement comme

l'opposé de la vitesse de déformation élastique, cette dernière étant quantifiée *in situ* par diffraction de rayons x (élargissement des pics).

Des échantillons polycristallins d'olivine de San Carlos ont été recuits à pression $P \sim 9$ GPa et température $25^\circ < T < 900^\circ\text{C}$, avec suivi de la contrainte au seuil de plasticité grâce aux rayonnements de la NSLS (NY, USA) et de l'Argonne Photon Source (IL, USA). Nous avons observé une décroissance brutale de la contrainte à $T > 550^\circ\text{C}$ (détails dans Raterron et al., 2004, p.155). L'observation en MET des produits d'expériences, trempés avant ou après cette relaxation, révéla (Figure 10) qu'au dessus de 550°C la déformation résultait surtout de l'activation des dislocations de vecteur de burger [001] (dislocations *c*, groupe d'espace Pbnm). Nous avons alors établi, à partir des données de diffraction, la loi rhéologique correspondante (ci-dessous), représentative de la plasticité de l'olivine dans les zones de subduction:

$$\dot{\epsilon} (s^{-1}) = 2.6 \begin{pmatrix} +23 \\ -2.3 \end{pmatrix} \times 10^{16} \times \exp \left\{ - \frac{(564 \pm 89) \times 10^3}{RT (J/mol)} \left[1 - \left(\frac{\sigma (GPa)}{15.4 \pm 1.0} \right)^{2/3} \right]^2 \right\} \quad (6)$$

où R est la constante des gaz parfait et T est la température absolue. Ces résultats, outre



leur intérêt pour les plaques en subduction, ont permis de mettre en évidence dans l'olivine un possible effet de P sur la contrainte de Peierls (friction de réseau). Celle-ci (~ 15 GPa à $P=9$ GPa) apparaît dans le terme exponentiel de l'Equation (6) et fut estimée ~ 9 GPa à 1 atm (Evans et Goetze, 1979).

Figure 10 : dislocation *c* dans de l'olivine déformée à $P \sim 8$ GPa et 625°C . Ce régime de déformation est représentatif des déformations dans les plaques en subduction.

L'augmentation du module élastique correspondant (ici C_{44} , pour la direction [001] dans (010)) ne permet pas d'expliquer complètement l'augmentation observée de friction de réseau, ce qui pourrait donc traduire une sensibilité à P du cœur des dislocations *c*.

II.2.2 Rhéologie de l'olivine à haute température
(cf. copie des articles sur ce thème p. 167 et suivantes)

Ce travail, commencé en collaboration avec l'équipe de Donald Weidner, constitue une part importante de ma recherche actuelle. Il fut également central pour la thèse, suivie du séjour post-doctoral, de Li Li (Ph.D, Stony Brook University, 2003). Deux sujets ont été traités : i) l'influence de la pression sur le glissement de dislocations dans l'olivine et ii) l'activité relative des systèmes de glissement de l'olivine dans le manteau terrestre. Le premier sujet traite du mécanisme dominant la déformation de l'olivine dans le manteau. En effet, un certain nombre d'études (voir par exemple les travaux de S.I. Karato et collaborateurs) suggérèrent que le glissement de dislocation devenait moins efficace à haute pression, ce qui se traduirait par un fort volume d'activation V^* dans les lois rhéologiques du type :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{E^* + PV^*}{RT}\right) \quad (7)$$

où A est une constante, n est l'exposant de contrainte, et E^* est l'énergie d'activation. Le manteau supérieur, dominé par le fluage diffusion de l'olivine, présenterait alors une plasticité newtonienne (viscosité indépendante de la contrainte σ). Nos expériences montrent au contraire que le glissement de dislocation reste dominant à très haute pression (faible V^*) et qu'il est assisté de recristallisation dynamique. Ces résultats remettent donc en question l'interprétation newtonienne de la viscosité du manteau.

Le second sujet aboutit à la première quantification des lois rhéologiques de l'olivine à très haute pression. Par des expériences de déformation sur monocristaux orientés, je montre que l'atténuation d'anisotropie de vitesse sismique, observée à partir de 200 km de profondeur dans le manteau, résulte de l'augmentation progressive avec la pression de l'activité du glissement **c** de l'olivine (dislocations de vecteur de Burgers [001]). Celui-ci entre alors en compétition avec le glissement **a** (dominant à basse pression). Cette étude me permet aussi d'expliquer les « anomalies » d'anisotropie sismique observées dans les zones de subduction, avec l'axe de vitesse rapide [100] perpendiculaire à la direction de cisaillement. Je montre que dans ces régions, le glissement **c** est dominant dès typiquement 140 km de profondeur du fait des contraintes plus élevées (~100 MPa), ce qui aligne l'axe lent [001] avec la direction de cisaillement.

Notre première étude (Li et al, 2003, p. 167), réalisée à $P \sim 9$ GPa et à température atteignant 1200°C sur une série d'échantillons d'olivine de différentes tailles de grain, montre que le glissement de dislocation assisté de recristallisation dynamique (Figure 11) est le mécanisme dominant la plasticité de l'olivine à haute pression et haute température. Cette étude fait donc le lien entre les nombreuses études de la plasticité de l'olivine réalisées à basse pression ($P < 3$ GPa) et les observations d'échantillons naturellement déformés, qui mettent en évidence la recristallisation dynamique dans les roches du manteau (e.g, Mercier et al., 1977). Lorsque ce mécanisme est actif, la taille de grain devient dépendante de la contrainte, une diminution de contrainte entraînant une augmentation de taille de grain, et réciproquement. Nos résultats, obtenus sur des échantillons d'olivine à petites tailles de grain (quelques micromètres) fortement contraints, s'appliquent donc bien aux manteau supérieur où les contraintes sont faibles (~ 2 MPa) et les tailles de grain des roches sont probablement centimétriques.

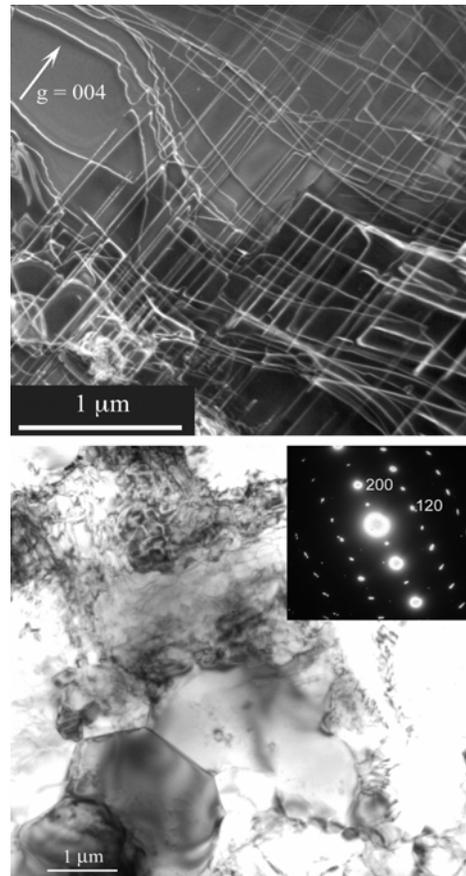


Figure 11 : micrographies en MET d'échantillons d'olivine de San Carlos recuit sous pression. Haut : dislocations c en position de glissement dans leur plan, dans de l'olivine déformée sous pression à 1000°C ; Bas, dans le même échantillon, un grain contenant de nombreuses dislocation en cours de recristallisation dynamique et cliché de diffraction correspondant.

Lors d'une seconde étude, nous étions en mesure de quantifier la rhéologie de l'olivine en régime stationnaire à très haute pression suite à la mise en place du « Deformation-DIA » (D-DIA, Annexe II) sur les lignes de la NLSL et de l'APS. Nous avons alors mesuré le volume d'activation V^* (Equation (7)) du glissement de dislocations dans l'olivine. Nous montrons qu'il est faible (Li et al, 2005, p.185), ce qui signifie que ce mécanisme est peu sensible à la pression (Figure 12).

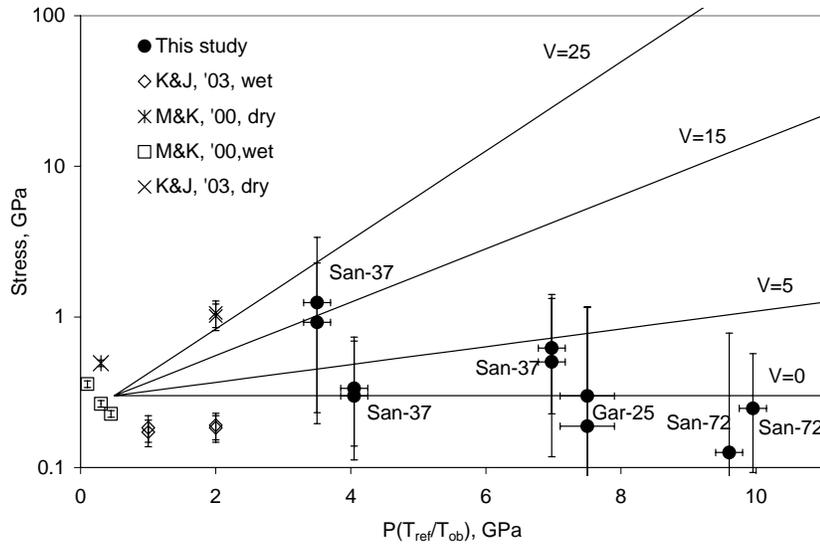


Figure 12 : Graphe $\log \sigma = f(P)$, pour de l'olivine déformée à une température de référence de 1473 K. Les symboles pleins correspondent à notre étude (Li et al., 2005), et les autres symboles aux études antérieures. Les pentes indiquées correspondent à différentes valeurs de V^* (cf. Equation (7)) en prenant en compte l'ensemble des résultats. Il apparaît que le glissement de dislocation est dans l'olivine peu sensible à P ($V^* = 0 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Notre résultat ($V^* = 0 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{mol}$), en bon accord avec les valeurs proposées à partir de données de diffusion à haute pression (e.g. Béjina et al., 1977; Béjina et al., 1999), diffère significativement des valeurs obtenues à basse pression ($10 < V^* < 27 \text{ cm}^3/\text{mol}$) qui donnèrent lieu aux spéculations sur le régime de déformation diffusif du manteau supérieur. Un tel régime imposerait un exposant de contrainte $n \sim 1$ (Equation (7)), tandis que le régime de fluage dislocation correspond à $n \sim 3$; une différence importante pour la modélisation de la dynamique du manteau. Notre étude montre aussi que le glissement aux joints de grain, mécanisme observé dans l'olivine à basse pression (e.g., Kholstedt et Wang, 2001) et associé à un V^* élevé, ne semble pas actif au pression du manteau (faible V^*). Cette observation confirme le résultat de notre première étude (page précédente), qui montre que la recristallisation dynamique permet l'accommodation aux joints de grain dans des roches du manteau supérieur.

Le glissement de dislocation étant actif à haute pression, on peut naturellement s'interroger sur l'origine de l'atténuation d'anisotropie de vitesse sismique observée dans les couches profondes du manteau supérieur. En effet, les nombreuses études de la déformation de l'olivine réalisées à basse pression montrent que le glissement des

dislocations de vecteur de Burgers [100] (glissement **a**, systèmes de glissement [100](001) et [100](010)) domine à haute température le glissement **c** (systèmes de glissement [001](100) et [001](010)). Or, si le glissement **a** domine la déformation du manteau supérieur, son activité devrait se traduire par une anisotropie de vitesse sismique à toute profondeur, alors que celle-ci s'atténue à partir de 200 km de profondeur.

Deux études récentes aboutirent à une explication pour cette « énigme ». Couvy et al. (2004) observent que la déformation expérimentale d'olivine polycristalline à 11 GPa et 1400°C (sans mesure de contrainte) produit des orientations préférentielles de réseau ne s'expliquant que par un glissement **c** dominant dans les conditions de l'expérience. Mainprice et al (2005) montrent, en partant de l'hypothèse d'un glissement **c** dominant à grande profondeur dans le manteau supérieur, que cela permet d'expliquer semi-quantitativement l'atténuation de vitesse sismique observée dans le manteau. Cette dernière étude est en fait en bon accord avec mes travaux (présentés dans les pages précédentes) car elle présuppose que le glissement de dislocations domine la déformation des couches profondes du manteau supérieur (donc un faible V^*). Cependant, la vérification quantitative de cette interprétation requière de disposer des lois rhéologiques précisant les activités respectives des glissements **a** et **c** dans l'espace (P, T, σ), afin de les extrapoler aux conditions régnant dans le manteau. Cette constatation motiva un de mes récents travaux, que je présente ci-dessous.

Disposant des outils (Annexe II) permettant d'obtenir les lois rhéologiques mentionnées plus haut, j'entrepris des expériences de déformation en régime stationnaire (contrainte et vitesse de déformation constantes) sur des monocristaux orientés de forstérite synthétique Mg_2SiO_4 . Les deux orientations cristallographiques choisies permettaient de n'activer dans chaque cristal qu'un seul système de glissement ([100](010) ou [001](010)). Je choisissais aussi de déformer les cristaux par couple, un échantillon de chaque orientation soumis aux mêmes conditions dans la colonne de compression, ce qui me permit de comparer directement l'activité des glissements **a** et **c** pendant les expériences. Ces dernières furent menées sur la ligne X17B2 de la NSLS, avec mesure *in situ* de P , de T , de la contrainte différentielle appliquée σ et des vitesses de déformation en résultant. Les échantillons déformés ont été observés en MET. J'ai ainsi établi les lois rhéologiques (Equation (7)) correspondant aux activités respectives

des glissements **a** et **c** de l'olivine (Raterron et al, soumis en 2005, p 245), et quantifié leurs activités relatives dans différents contextes géodynamiques (coll. E. Kaminski).

Je montre que l'atténuation d'anisotropie de vitesse sismique observée dans le manteau supérieur résulte bien d'une activité croissante du glissement **c** (Figure 12, et article p. 245), bien que le glissement **a** reste très actif à toute profondeur. Ceci explique pourquoi l'anisotropie sismique s'atténue progressivement dans le manteau, pour finalement disparaître : un glissement **c** dominant devrait plutôt produire une anisotropie sismique avec des directions lente et rapide inversées. Je montre aussi que les « anomalies » d'anisotropie sismique observées dans les zones de subduction (voir plus haut) résultent d'un glissement **c** dominant dans le contexte géodynamique normal d'une plaque plongeante. Les énergies et volumes d'activation obtenus lors de cette étude sont aussi en bon accord avec les flux thermiques estimés sous les continents (voir article, p. 245). Ce dernier résultat confirme mes travaux antérieurs montrant que le glissement de dislocations domine la déformation de tout le manteau supérieur (voir pages précédentes). L'étude présentée ici apporte en somme une vision plus fine de la déformation du manteau supérieur, pour de meilleures interprétations des données sismiques et modélisations géodynamiques.

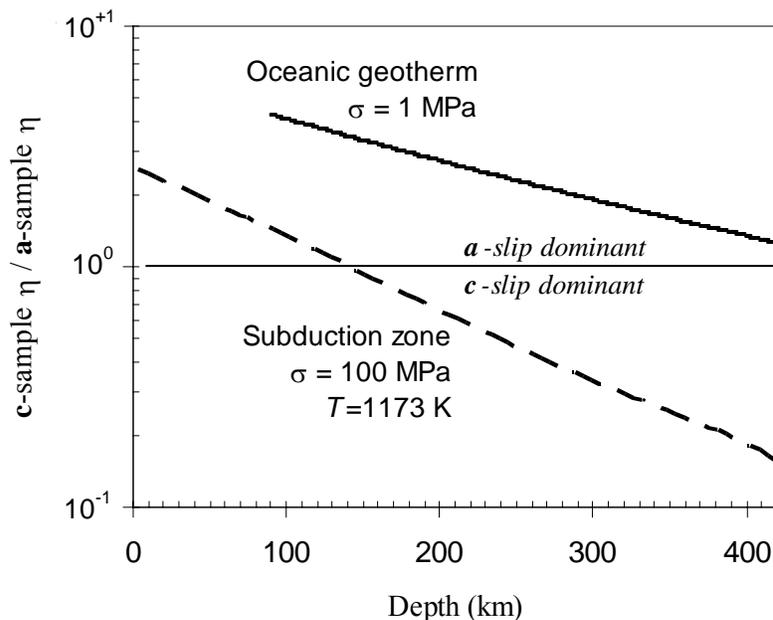


Figure 13 : contraste de viscosité entre glissements **a** et **c** en fonction de la profondeur, dans deux contextes typiques: le long d'un géotherme océanique de 20 Ma ($T=1477^{\circ}\text{C}$ à 90 km, et $0.7^{\circ}\text{C}/\text{km}$), et dans une zone de subduction (conditions indiquées). Dans le contexte océanique, l'activité du glissement **c** augmente avec la profondeur, pour égaler celle du glissement **a** à la base de manteau supérieur. Dans les zones de subduction, le glissement **c** devient rapidement dominant en profondeur.

II.3. Rhéologie du grenat pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$

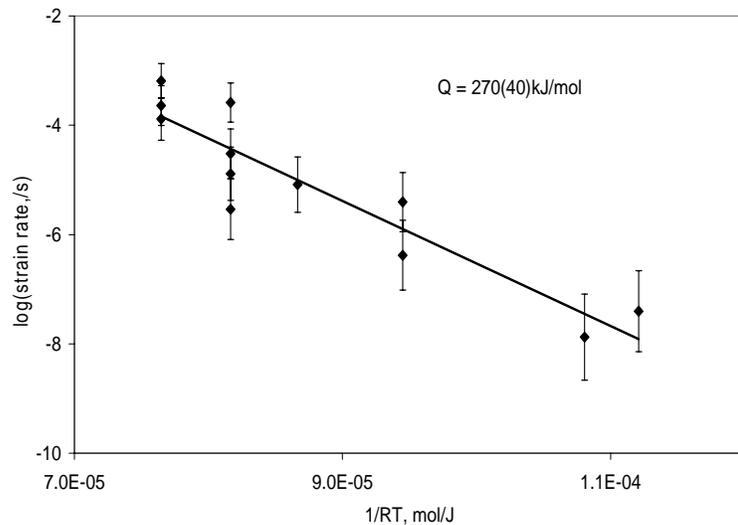
(cf. copie de l'article sur ce thème p. 261 et suivantes)

Ce minéral est un constituant important du manteau terrestre, en particulier dans les zones de subduction. La rhéologie du pyrope n'avait pu être quantifiée directement, car cette phase n'est pas stable à basse pression et haute température. Un certain nombre d'études antérieures, basées sur la rhéologie d'analogues, ont permis cependant de préciser sa rhéologie, tandis que des études microstructurales (voir. les travaux de Cordier et coll.) précisèrent les systèmes de glissement actifs dans ce minéral.

Disposant d'outils appropriés (Annexe II), nous avons entrepris (coll. L. Li et D. Weidner) de quantifier la rhéologie du pyrope dans les conditions P - T du manteau. Nous avons étudié deux pyropes : l'un synthétique (pôle pure) et l'autre naturel, afin de quantifier l'effet de la composition chimique, et comparée cette plasticité avec celles de deux olivines (pôle pur forstérite et olivine de San Carlos). Nous avons ainsi établi la loi rhéologique (Equation (7))

du pyrope a $P \sim 9$ GPa, comme illustré Figure 14.

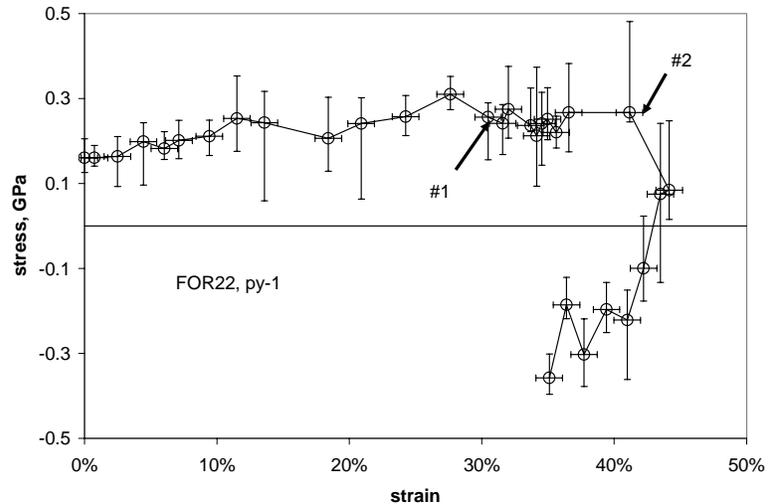
Figure 14. $\log \dot{\epsilon} = f(1/RT)$ pour les données corrigées (à contrainte constante) de déformation du pyrope. Un exposant de contrainte $n = 3.2$ a été utilisé pour corriger les données. La valeur Q indiquée correspond à l'énergie d'activation (E^* , Equation (7)).



Notons que lors de cette étude, nous avons utilisé et testé toute les potentialité du D-DIA (Annexe II), qui permet le changement de signe de la contrainte différentielle σ au cours d'une expérience. Cette opération est réalisée en inversant les flux d'huile dans les vérins internes, qui alors se rétractent et induisent le changement du signe de la vitesse de déformation de l'échantillon (dont la longueur verticale augmente). Cette caractéristique du D-DIA permet d'une part de vérifier la bonne corrélation entre contrainte et déformation, comme illustrée Figure 15 dans le cas du pyrope. Elle permet aussi d'opérer

des cycles de déformation - compression uniaxiale (raccourcissement de l'éprouvette) suivie de compression radiale (allongement) – ce qui autorise de multiples essais de déformation au cours d'une seule expérience. Cette caractéristique est intéressante lorsque l'on s'intéresse par exemple au durcissement résultant de forts taux de déformation.

Figure 15. Déformation du pyrope à 5.2 GPa et 1570 K. Les vérins internes du D-DIA reculent à partir de la marque #2. Ceci se traduit par une inversion de σ suivi d'un allongement de l'éprouvette.



Notre étude (cf. article soumis, p. 261) montre que les pôles purs pyrope et forstérite se comportent plastiquement de façon comparable. Elle montre aussi que l'adoucissement de l'olivine résultant d'un écart à la composition du pôle pure forstérite (présence de fer) est plus important que l'adoucissement du pyrope résultant de variations de compositions l'éloignant de celle du pôle pur. Il en résulte que le grenat pyrope naturel doit être plus dur que l'olivine dans les roches du manteau, bien que le contraste de viscosité entre les deux minéraux (au plus un facteur 5) ne soit pas aussi grand que le laissaient penser les études expérimentales sur analogues. Ces résultats expliquent et quantifient les observations faites dans les roches déformées naturellement, qui indiquent souvent un faible contraste de viscosité entre pyrope et olivine.

Références citées dans la Partie II

- Bejina, F., Raterron, P., Zhang, J., Jaoul, O., Liebermann, R.C., 1997, Activation volume of silicon diffusion in San Carlos olivine. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2597-2600.
- Bejina, F., J., Jaoul, O., Liebermann, R.C., 1999, Activation volume of silicon diffusion in San Carlos olivine : implication for upper-mantle rheology. *J. Geophys. Res.*, 104, 25529-2600.
- Chen, J., Weidner, D.J., Parise, J.B., Vaughan, M.T., Raterron, P. (2001) Observation of cation reordering during the olivine-spinel transition, *Physical Rev. Lett.*, 86, 4072-4075.
- Couvy, H., Frost, D. J., Heidelbach, F., Nyilas, K., Ungár, T., Mackwell, S. J., Cordier, P. (2004) Shear deformation experiments of forsterite at 11 GPa - 1400°C in the multianvil apparatus. *European Journal of Mineralogy*, 16(6), 877-889.
- Ehrlby, J.D. (1961) Elastic inclusions and inhomogeneities, in *Progress in solid mechanics*, 2, edited by N. Sneddon and R. Hill, pp.87-140, North Holland Publishing Company, Amsterdam.
- Evans, B., Goetze, C. (1979) The temperature variation of hardness of olivine and its implication for polycrystalline yield stress. *J. Geophys. Res.*, 84, 5505-5524.
- Kohlstedt, D.L., Wang, Z., 2001, Grain-boundary sliding accommodated dislocation creep in dunite. *Eos. Transaction AGU*, 82, F1137.
- Li, L., Raterron, P., Weidner, D., Chen, J.(2003) Olivine Flow mechanisms at 8 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.*, 97, 121-131.
- Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., Vaughan, M. (2004) Stress measurements of deforming olivine at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 143-144, 357-367.
- Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., Vaughan, M., Mei, S. et Durham, B. (2005) Deformation of olivine at mantle pressure using D-DIA, *Physics Earth Planet. Int.*, soumis.
- Liu, Z., Kelly, P.M., Drennan, J., Mora, P., Kanda, H. (2004) Formation of spinel from olivine. *Applied Physics Letters*, 84(11), 1856-1858.
- Mainprice, D., Tommasi, A., Couvy, H., Cordier, P. (2005) Pressure sensitivity of olivine slip systems and seismic anisotropy of the upper mantle. *Nature*, 433, 731-733.
- Mercier, J.C., Anderson, D.A., Carter, N.L. (1977) Stress in the lithosphere: inferences from steady state flow of rocks. In *Proceeding of the Chapman conference on stress in the lithosphere*, Aspen Colo, United States, sept; 1976, Pure and Applied Geophysics, 115 (1-2), pp. 199-226.
- Raterron, P., Chen, J., Weidner, D.J (2002). A process for the low-temperature olivine-spinel transition under quasi-hydrostatic stress, *Geophys. Res. Lett.*, 29 (10), 36-1 to 36-4.
- Raterron, P., Wu., Y., Weidner, D.J., Chen, J. (2004) Low temperature olivine rheology at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 145(1-4), 149-159.
- Riggs, E.M., Green, H.W.(2005) A new class of microstructures whicj lead to transformation-induced faulting in magnesium germanate. *J. Geophys. Res.*, 110, B03202, doi :10.1029/2004JB003391.
- Schmeling, H., Monz, R., Rubie, D.C. (1999) The influence of olivine metastability on the dynamics of subduction, *Erath Planet. Sci. Lett.*, 165, 55-56.

Articles se rapportant à la Partie II :

Rhéologie des silicates du Manteau Supérieur terrestre

II.1 : Effet de la contrainte sur la transformation olivine-spinel..... 147

Chen, J., Weidner, D.J., Parise, J.B., Vaughan, M.T., and Raterron, P. (2001) Observation of cation reordering during the olivine-spinel transition, *Physical Rev. Lett.*, 86, 4072-4075.

Mise en évidence d'une composante non-martensitique de la transition

Raterron, P., Chen, J., and Weidner, D.J (2002). A process for the low-temperature olivine-spinel transition under quasi-hydrostatic stress, *Geophys. Res. Lett.*, 29 (10), 36-1 to 36-4.

Effet « boule de neige » de la transformation qui induit de fortes contraintes

II.2 : Rhéologie de l'olivine à très haute pression

II.2.1 : Rhéologie de l'olivine à basse température..... 155

Raterron, P., Wu., Y., Weidner, D.J., and Chen, J. (2004) Low temperature olivine rheology at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 145 (1-4), 149-159.

Première loi rhéologique sous très haute pression. Expériences de relaxation.

II.2.2 : Rhéologie de l'olivine à haute température..... 167

Li, L., Raterron, P., Weidner, D., and Chen, J.(2003) Olivine Flow mechanisms at 8 GPa.. *Phys. Earth Planet. Int.*, 97, 121-131.

Mise en évidence de la recristallisation dynamique assistant la déformation.

Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., and Vaughan, M. (2004) Stress measurements of deforming olivine at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 143-144, 357-367.

Première utilisation des nouvelles techniques de mesures rhéologiques à H.P.

Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., Vaughan, M., Shenghua, M., Durham, B. (2005) Deformation of olivine at mantle pressure using D-DIA., *European Journal of Mineralogy*, *sous presse*.

Mise en évidence directe du faible effet de P ($V^ \sim 0$) sur le fluage-dislocations*

Raterron, P., Chen, J., Li, L., Kaminski, E., Weidner, D., Cordier, P. (2005) High-temperature olivine rheology: toward a quantitative understanding of upper-mantle flow, *soumis*.

Quantification de l'inversion de glissement a/c avec P et application au manteau.

II.3 : Rhéologie du grenat pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 261

Li, L., Raterron, P., Weidner, D., Long, H. (2005) Plastic flow of pyrope at mantle pressure and temperature, *soumis*.

Première loi rhéologique du grenat pyrope et contraste de viscosité avec l'olivine.

Annexe I : Sémantique de la fusion des silicates

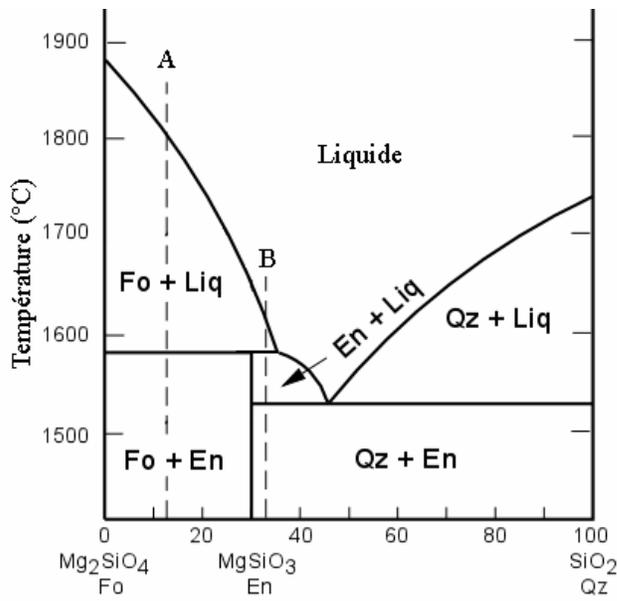
Fusion Partielle - Une roche est un assemblage de minéraux contenant souvent plusieurs phases. Lorsque que l'on parle de *fusion partielle* des roches ou plus généralement de *fusion partielle* d'assemblages polyphasés, il s'agit d'une fusion d'équilibre se produisant aux joints de phases. La composition du fondu est souvent intermédiaire entre les compositions des différentes phases impliquées dans le processus de fusion. L'exemple classique est l'assemblage glace-sel qui fond partiellement en produisant de l'eau salée. Comme nous le verrons plus loin, la fusion partielle d'assemblages polyphasés peut dans certaines conditions (voir « Fusion incongruente ») produire des fondus de compositions non-intermédiaires, ce qui alors modifie la composition de certaines des phases solides.

En géologie, on fait souvent référence à la *fusion partielle* du manteau ou de la croûte terrestre, en particulier lorsque l'on s'intéresse aux produits de cette fusion que sont les laves (magmas) arrivant en surface. La *fusion partielle* mentionnée ici est bien une fusion d'équilibre et correspond effectivement à un processus de *fusion partielle* de roches, même si la ou les roches impliquées dans cette fusion ne sont pas précisées. Le terme *fusion partielle* est aussi parfois employé dans le cas d'assemblage monophasé, pour décrire une fusion incomplète. Un exemple pourrait être un glaçon partiellement fondu dans un verre d'eau à température ambiante. Dans ce cas, la cinétique lente de fusion permet au glaçon d'exister à une température où il devrait être fondu. Le terme *fusion partielle* est ici un abus de langage purement descriptif et ne correspond pas à une fusion d'équilibre (à l'équilibre le glaçon est fondu).

Fusion incongruente – Lors d'une *fusion incongruente*, le fondu n'a pas la composition du solide en train de fondre, ni bien sûr (par conservation de la matière) celle du solide résiduel. La *fusion incongruente* est décrite par une équation de réaction du type:



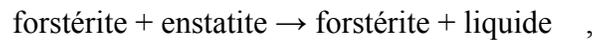
Le solide peut être une roche ou un minéral, i.e. un assemblage polyphasé ou monophasé.



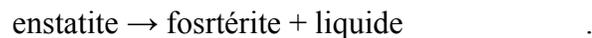
La *fusion incongruente* d'un assemblage polyphasé est illustrée ci-contre (Figure A1) dans le diagramme de phase à 1 atm d'une partie du joint MgO-SiO₂. Considérons un assemblage de composition A, constitué de forstérite (Fo, Mg₂SiO₄) et d'énstatite (En, MgSiO₃).

Figure A1 : diagramme de phase du joint forstérite-quartz.

Lorsque la température atteint 1557°C à 1 atm, la réaction suivante se produit :

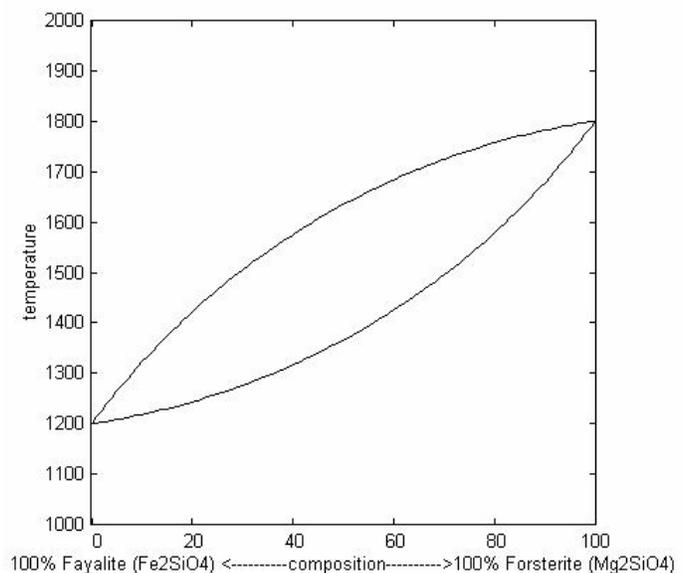


que l'on peut aussi écrire :



Notons que la *fusion partielle* d'un assemblage polyphasé discutée plus haut peut s'accompagner de *fusion incongruente* d'une ou de plusieurs des phases en présence. Dans l'exemple précédent, l'énstatite phase pure (dite pôle pur) fond de manière congruente (sans changer de composition), même si la fusion de l'assemblage est *incongruente*. Il n'en va pas de même pour toute phase. Une solution solide, même lorsqu'elle est isolée, fond souvent de façon incongruente. Prenons le cas de l'olivine (Mg,Fe)₂SiO₄.

Figure A2 : Diagramme de phase à 1 atm de la solution solide olivine.



Le diagramme de phase du joint $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ (Figure A2) montre que la fusion de l'olivine produit un liquide enrichi en fer par rapport à l'olivine résiduelle (non fondue). *La fusion incongruente* de l'olivine se produit donc même lorsque cette phase est isolée. Cette différence entre la fusion d'un pôle pur et celle d'une solution solide est liée à la différence de variance (v : degré de liberté): le système « enstatite » (une phase : $\phi = 1$) ne contient qu'un seul constituant indépendant ($C=1$), par exemple Mg. En effet, si l'on connaît la quantité de Mg dans l'enstatite MgSiO_3 , on peut en déduire les quantités de Si et de O, leurs concentrations respectives (par mole, notées ()) vérifiant toujours:

$$(\text{Mg}) = (\text{Si}) = 1/3(\text{O}) .$$

La *règle des phases* donne la variance $v=C+2-\phi=2$ du système « enstatite », donc à P et T données l'état chimique du système est complètement déterminé, et en particulier son état solide ou liquide. Le système « olivine » (parfaitement stœchiométrique) a, quant à lui, deux constituants indépendants ($C=2$), par exemple Mg et Fe dont les proportions respectives peuvent varier au sein de la phase olivine ($\phi = 1$). La variance du système « olivine » est $v=3$, ce qui signifie qu'à P et T données un paramètre, par exemple la proportion de fer, permet de fixer l'état du système*. Ce degré de liberté supplémentaire permet *la fusion incongruente de l'olivine* en tant que phase isolée.

La fusion ne se produit pas toujours à l'équilibre à l'échelle d'un système. Un système hors équilibre peut fondre de manière incongruente, la fusion induisant alors localement des changements de compositions « non-autorisés » par la *règle des phases*. On décrit parfois cette notion en termes d'*équilibre local*. Il s'agit d'un abus de langage: si un système donné n'est que *localement* à l'équilibre, c'est que l'ensemble du système n'est pas à l'équilibre. La notion d'*équilibre local* implique donc celle de *métastabilité*, qui résulte de cinétiques de réaction lentes devant les constantes de temps des réactions considérés. Cette notion est cependant utile lorsque l'on s'intéresse aux interactions de différents sous-systèmes de constantes de temps différentes. En géologie, le système global étudié étant la Terre et ces différentes enveloppes fluides et gazeuses, les notions d'équilibre local et de métastabilité y sont autant utiles qu'incontournables.

* *L'olivine est en fait toujours légèrement non-stœchiométrique, i.e. le rapport $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ n'est pas strictement $1/2$, donc la variance est $v = 4$. Un deuxième paramètre, par exemple l'activité de SiO_2 , est donc nécessaire pour décrire le système « olivine » à P et T données.*

Préfusion – Le terme *préfusion* est utilisé pour caractériser l’augmentation du désordre atomique (donc de l’entropie) précédant la fusion de certaines phases (voir les travaux de P. Richet et collaborateurs sur la question, par exemple Richet et Fiquet, 1991). Cette augmentation d’entropie peut être mise en évidence, quelques 100 ou 200 degrés sous les solidus des phases considérées, par l’observation d’une augmentation progressive de chaleur spécifique. Le phénomène de *préfusion* est observé dans de nombreux silicates, en particulier les pyroxènes, et est interprété comme une désorganisation importante du sous-réseau cationique résultant d’une forte augmentation de la diffusivité cationique. Cette augmentation de diffusivité ionique est sans doute associée à des concentrations de défauts élevées dans les cristaux.

Fusion partielle précoce – La *fusion partielle précoce* des silicates étant un des sujets de ce mémoire, ce paragraphe n’a pour but que de resituer cette fusion par rapport aux types de fusion mentionnés ci-dessus. Mes collaborateurs et moi avons mis en évidence ce que nous avons appelé la *fusion partielle précoce* des pyroxènes. Il s’agit d’une précipitation de silice (SiO₂) se produisant au sein des cristaux à des températures parfois plus de 200°C inférieures aux températures de solidus. Les précipités (~ 0.5 µm de diamètre) s’enrichissent très rapidement en éléments magmatophiles tels que Fe, Al, Ca, et Na, et sont donc liquides aux températures considérées, ce qui explique le terme général de *fusion partielle* que nous avons choisi. Cette précipitation se produisant sous les solidus conventionnels, nous l’avons qualifiée de *précoce* pour éviter la confusion avec la *préfusion* mentionnée dans le paragraphe précédent. En ce qui concerne sa classification, nous savons désormais que la *fusion partielle précoce* est une *fusion incongruente* qui peut être décrite en termes de précipitation à l’équilibre lorsque l’on considère un système constitué d’une seule phase. Dans la plupart des roches silicatées (contenant plusieurs phases) le phénomène de *fusion partielle précoce* est un phénomène hors équilibre n’existant qu’à cause de la faible diffusivité du Si par rapport à celles des autres ions et défauts cristallins.

Références citées dans l’Annexe I

Richet, P., and Fiquet, G. (1991) High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂, J. Geophys. Res., 96, 445-456.

Annexe II : Rhéologie des matériaux en conditions extrêmes

L'étude du comportement mécanique (la rhéologie) des matériaux sous haute pression ($P > 3$ GPa) intéresse des domaines variés, comme par exemple l'amélioration de blindages en acier ou l'étude de la plasticité du manteau terrestre. Ce type d'études, où l'objectif est de paramétrer des lois de comportement (rhéologiques), demande des outils permettant de réaliser des déformations en régime stationnaire, c'est-à-dire au cours desquelles la contrainte différentielle ($\sigma = \sigma_1 - \sigma_3$) appliquée sur le matériau et la vitesse de déformation ($d\varepsilon/dt = \dot{\varepsilon}$) de celui-ci restent constantes. Il faut aussi pouvoir mesurer ces deux grandeurs au cours de la déformation, c'est-à-dire « au cœur » des appareils de haute pression. Ces obstacles importants ont été récemment levés, tant par le développement du module *Deformation-DIA* (*D-DIA*, cf. ci-dessous), qui permet la réalisation de déformations contrôlées à des pressions atteignant 15 GPa (Wang *et al.*, 2003), que par le couplage de ce module au rayonnement x synchrotron qui permet la mesure *in situ* de σ et $\dot{\varepsilon}$ pendant l'expérience.

Principe de la mesure rhéologique sous haute pression.

La déformation ε est mesurée par radiographie X des échantillons dans la presse, réalisée en retirant les fentes frontales amont afin d'utiliser un large faisceau (millimétrique). L'image de l'échantillon, visible sur un cristal de YAG fluorescent sous X placé en aval de la presse, est agrandie puis enregistrée au cours du temps par une caméra CCD (e.g., Vaughan *et al.*, 2000). L'utilisation d'enclumes transparentes aux rayons x (par exemple en cBN) élargit le champ observable. Des feuilles de métal (absorbant fortement les X) placées de part et d'autre de l'échantillon, permettent d'en mesurer la longueur sur les radiographies. L'ensemble du système donne une précision de 10^{-6} s^{-1} sur la mesure de la vitesse de déformation (Figure A3).



Figure A3 : Radiographies d'échantillons d'olivine Mg_2SiO_4 (longueur totale $\sim 2,5$ mm) vues dans la presse à 1000°C et 7 GPa, et photo du produit d'expérience. Des feuilles de métal, absorbant fortement les rayons X, séparent les échantillons. La soudure du thermocouple est visible en haut des deux images, ainsi que (à gauche) le faible contraste d'absorption X des enclumes en cBN utilisées pour cette expérience.

On notera que ce type d'équipement radiographique résolu en temps permet également les mesures de viscosité et de densité de fluides sous haute pression (technique de la sphère tombante et/ou mesure d'absorption différentielle).

La contrainte σ est déduite de la mesure de l'ellipticité des anneaux de diffraction (loi de Bragg) issus de l'échantillon ou d'un matériau polycristallin (Figure A3), un senseur de contrainte, placé au centre de l'assemblage (e.g., Chen et al., 2001). Pour cette mesure, on replace les fentes frontal en utilisant un faisceau de typiquement quelques dizaines de microns de large. Au cours de la déformation en compression d'un polycristal, les plans cristallins (hkl) de normales parallèles à la contrainte principale σ_1 ont

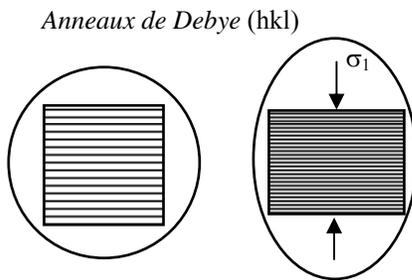
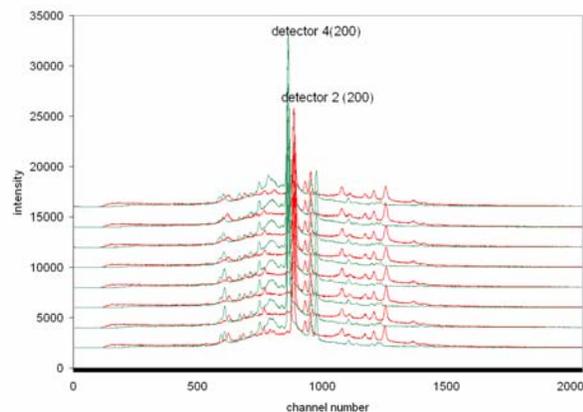


Figure A3 : Schéma illustrant la compression des plans (hkl) orientés perpendiculairement à une contrainte σ_1 , et la déformation correspondante de l'anneau de diffraction issu du polycristal.

des distances d_{hkl} plus petites que ceux de normales perpendiculaires à σ_1 . Ceci se traduit, en faisceau monochromatique, par des angles de diffractions dépendant de l'orientation des plans (hkl) considérés, ou de façon équivalente en faisceau polychromatique (blanc) de l'orientation des plans (hkl) considérés, par des longueurs d'onde de faisceaux diffractés à angle fixe dépendant de l'orientation des plans (Figure A4).

Figure A4: Spectres de diffraction en dispersion d'énergie pour du MgO polycristallin soumis à une contrainte σ croissante (Figure Li Li et Donald Weidner). Les pics correspondant aux plans (200) en compression (dectector 2) ont des énergies plus grandes (plus petits d_{hkl}) que ceux des plans perpendiculaires à σ_3 (dectector 4).



En mesurant cet écart en angle fonction de l'orientation (ou de manière équivalente l'écart en énergie pour un angle de diffraction fixe), c'est-à-dire l'ellipticité des anneaux de diffraction des plans (hkl) considérés, et en connaissant les constantes élastiques du

matériau, on en déduit la valeur de σ . De manière équivalente en faisceau blanc, la valeur de σ est déduite en mesurant l'écart en énergie des pics de diffraction (hkl) donnés de spectres collectés dans différentes directions à l'aide d'un multi-détecteur placé en aval de l'assemblage. Afin de collimater les faisceau diffractés dans différentes directions, on utilise alors un collimateur conique placé en aval de l'échantillon devant le multi-détecteur (Figure A5).

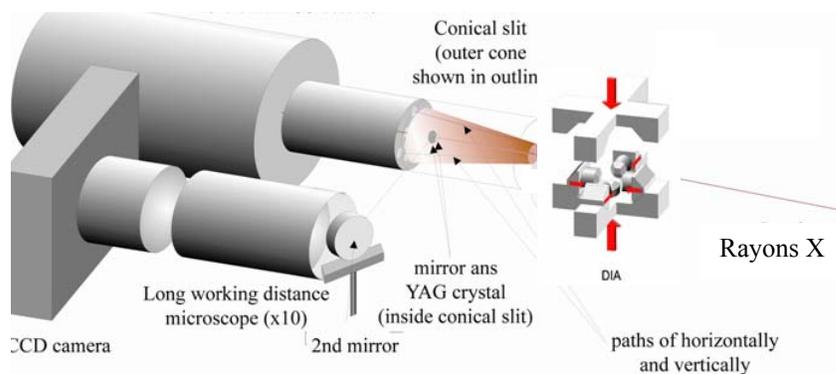
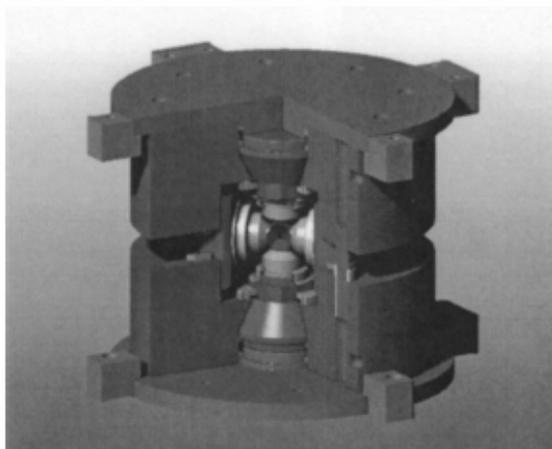


Figure A5 : schéma du dispositif de la ligne X17-B2 de la NSLS, NY (dessin Michael Vaughan). Un collimateur conique, placé en aval de l'assemblage devant un multi-détecteur, permet de collecter les faisceaux diffractés à angle fixe dans différentes directions, et d'en déduire la contrainte σ . Le dispositif de radiographie, qui permet la mesure de ϵ , est également représenté.

Le module déformation-DIA (D-DIA)

Le module *D-DIA* (Figure A6) s'adapte dans les presses de type multi-enclumes. Il s'agit d'un module de type DIA (à géométrie cubique), permettant le mouvement indépendant des deux enclumes verticales par rapport à celui conjugué des enclumes horizontales. Le mouvement des enclumes verticales est réalisé par deux vérins internes.



On peut ainsi comprimer un milieu de confinement à une pression donnée (jusqu'à 15 GPa) avec le vérin principal de la presse, puis déformer le milieu et l'échantillon avec les deux vérins internes.

Figure A6 : schéma du module d-DIA (Wang et al, 2003) qui comprend 6 enclumes de section carrée, dont les deux verticales sont montées sur vérins internes, comprimant un milieu de confinement à géométrie cubique. Hauteur du module complet: ~ 30 cm.

Afin de maintenir un volume et une pression constante pendant la déformation, il faut également permettre le retrait progressif des enclumes horizontales grâce à une fuite d'huile sur le piston principal de la presse, dont la pression est asservie à une valeur fixe. Pendant la déformation, la pression d'huile des vérins internes est donc augmentée tandis que celle du vérin principal de la presse est maintenue constante. Un descriptif détaillé du *D-DIA* se trouve dans l'article Wang et al. (2003). Couplet au rayonnement synchrotron, c'est-à-dire aux mesures de contrainte et déformation *in situ*, le *D-DIA* permet la réalisation de déformation expérimentale en régime stationnaire et l'obtention de lois rhéologiques à des pressions atteignant 15 GPa.

L'Action « Presse Instrument National pour anneau Synchrotron » (PINS).

Depuis mon retour en France, je me suis fortement impliqué dans cette action, qui vise à installer à partir de 2008 une presse multi-enclumes sur la ligne haute pression (resp. J.P. Itié) du synchrotron SOLEIL. J'anime donc au sein d'un petit groupe de chercheur (cf. page suivante) l'action visant à développer sur ce futur outils national les techniques de déformation sous haute pression inventées aux Etats-Unis et décrites ci-dessus. Un article que j'ai récemment publié dans le bulletin de liaison de la SFMC sur ce sujet est présenté page suivante. La ligne de J.P. Itié est prévue par les instances de SOLEIL, et nous avons l'assurance de disposer d'une surface supérieure à 1 m² pour installer notre presse en tête de cabane. Si les instances françaises nous suivent dans cette aventure, les premières expériences devraient débiter en France dans trois ans.

Références citées dans l'Annexe II

- Chen, J., Weidner, D., et M. Vaughan (2001). In-Situ X-Ray Diffraction Studies of Mineralogy with Multi-Anvil Apparatus. *Recent Research Developments in Mineralogy*, 2: 13-27.
- Vaughan, M., Chen, J., Li, L., Weidner, D. & Li, B (2000). Of X-ray imaging techniques at high-pressure and temperature for strain measurements. In Manghnani, M.H., Nellis, W.J., Nicol, M.F. (eds.) *AIRAPT-17*. Universities Press, Hyderabad, India, pp. 1097-1098.
- Wang, Y., Durham, W.B., Getting, I.C. & Weidner, D.J. The deformation DIA: a new apparatus for high temperature triaxial deformation to pressure up to 15 GPa. *Review of Scientific Instruments*, **74**, 3002-3011 (2003).

Annexe III : Curriculum Vitae

Paul RATERRON

LSPES (UMR8008), Bât C6

USTL

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

Paul.Raterron@univ-lille1.fr

Tél : 03 20 43 46 86 ; Fax: 65 91

Formation

- 1992 Doctorat en Sciences, Université Paris XI – Spécialité : Matériaux géologique
- 1989 D.E.A de Géosciences - Filière Géophysique (Paris XI, Centre d'Orsay)
- 1988 Maîtrise de Physique fondamentale (Paris XI, Orsay)
- 1986 Licence de Physique fondamentale (Paris XI, Orsay)
- 1985 DEUG A (Paris XI, Orsay)

Activité

Chargé de Recherche 1^{ère} classe (CR1) au CNRS. Spécialité: Minéralogie physique
Depuis le 1^{er} oct. 93, affecté au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES, UMR8008), Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.

Autres expériences de recherche :

Sept. 99–Juin 02: Mis à Disposition puis détaché au Center for High Pressure Research (CHiPR), SUNY, Stony Brook, New York, USA, comme Assistant Research Professor, financement CNRS (un an) et NSF (deux ans)

Entre Juil. 93 et Janv. 95: 3 séjours (durée totale 6 mois) au CHiPR ; collaboration avec R.C. Liebermann. Sujets: Effet de la pression sur l'auto-diffusion du silicium dans l'olivine; Déformation haute température du grenat silicate.

Oct. 92–Sept. 93: A.T.E.R. Recherche effectué au Lab. de Géophysique et Géodynamique Interne (URA1369, Paris XI) ; collaboration avec O. Jaoul. Sur le thème développé en thèse.

Oct. 89–Sept. 92 (URA1369): Préparation d'une Nouvelle Thèse: Direction O. Jaoul; «Déformation haute température et fusion partielle précoce du diopside monocristallin».

Mars à Sept.89: Stage de D.E.A sur le thème développé en thèse.

Expérience d'enseignement :

Oct.94–Sept.99: Vacataire à l'Université de Lille I (USTL) TP et TD de Physique et de Sciences des matériaux (DEUG A, IUTA, DEUST), et de cours de Minéralogie et de Microscopie électronique (Licence de Géologie, et DESS Matériaux). Jusqu'à 90 heures « équivalent TD » /an.

Oct.92–Sept.93: A.T.E.R. de l'Université Paris XI (Orsay). Cours et TD (Mécanique), de TP en DEUG A, et Cours et TD (Mécanique et Opt. géométrique) en DEUG B. 192 heures/an.

Oct.89–Sept.92: Moniteur de l'enseignement supérieur de l'Université Paris XI (Orsay) sous la tutelle de M.F. De Feraudy. TD de Mécanique en DEUG A. 64 heures/an

Encadrement de la recherche :

Juin à Déc.04: Accueil du Pr. Donald Weidner (Stony Brook University, NY, USA), comme Professeur invité (3 mois « poste rouge » CNRS, 2 × 2 mois Pr. Invité USTL).

Jan. à Déc.04: Encadrement d'une post-doctorante, Dr. Li Li (12 mois de salaire Ministère).

Jan. à Juin 04: Encadrement du stage de D.E.A de Florian Kergoulay, « Plasticité de l'olivine aux conditions de pressions et température du manteau terrestre », soutenue en septembre 04.

Sept.99–Mars 03: Co-encadrement (30%) de la Thèse (Ph.D) de Li Li, « Rheology of olivine at high temperature and high pressure », soutenue en 2003 à l'Université de Stony Brook (NY, USA).

Janv.99–Août 00: Co-encadrement (30%) de la Thèse (PhD) de Yujun Wu, « Rheological studies of olivine at high pressure and temperature », soutenue en 2000 à l'Université de Stony Brook (NY, USA).

Étés 2000 et 01: Encadrement de 2 « Summer scholars » (stage d'été de licence), sujet portant sur la déformation du MgO sous et l'analyse des microstructures correspondantes en MET.

1997 à 1998: Participation à l'encadrement de 2 postdoctorants (Fernando Camara et Gian Carlo Capitatni) dans le cadre du TMR Network on Mineral Transformation (voir administration de la recherche).

1993 à 1999: Encadrement de 2 stagiaires en fin d'étude d'école d'ingénieur (C. Hakem et A. Montaland), école EUDIL (maintenant Polytech'Lille) et de stagiaires de maîtrise.

Administration de la recherche :

1994–1999 et depuis Oct.02: Membre élu du Conseil Scientifique de mon unité (UMR8008).

Depuis Juin 03: Représentant de l'Université de Lille I (USTL) auprès du Consortium for Materials Properties Research in Earth Sciences (<http://www.compres.stonybrook.edu/>)

Jan.00–Août 04: Membre du collège B1 du Comité National de la Recherche Scientifique, Section 13 « Physique et Chimie de la Terre ». Responsable du site Internet : <http://www.univ-lille1.fr/section13/>

Avril 03: Organisateur et « Co-convenir » de la session «Experimental Deformation Under Extremes conditions » (1 session d'oral et 1 session de poster) à la AGU-EGS-EUG joint assembly (Nice).

Août 00 et Mars 03: Membre des Jurys des thèses de Yujun WU et Li LI (voir encadrement de la recherche).

Avril 02: Organisateur d'une réunion de travail à Lille regroupant une vingtaine de chercheurs permanents dans le cadre du Réseau Technologique des Hautes Pressions. Cette réunion est à l'origine de l'action « PINS » (Annexe II).

Juin 99: Co-organisateur du « Lille Meeting » (30 participants) dans le cadre de l'European Training and Mobility of Researchers (TMR) Network on Mineral Transformation (<http://www.esc.cam.ac.uk/mintrans/>). Correspondant lillois du réseau (supervisé par J.C. Doukhan) pendant 2 ans.

Mars 97–Juil.99: Membre de la commission de spécialistes en Sciences de la Terre de l'USTL.

Financements/Contrats

Co-responsable du projet « Plasticité des Minéraux du Manteau », financé depuis 2003 pour 3 ans par programme INSU-CNRS « DyETI ».

Co-responsable d'un projet de développement d'une cellule de haute pression financé en 2004 par la Mission des Ressources et des Compétences Technologiques (MRCT) du CNRS : <http://www.mrct.cnrs.fr/>

Obtention de 720 heures de faisceau X synchrotron sur deux ans (2003-2005) à la National Synchrotron Light Source (NSLS, BNL, NY, USA) pour réaliser des expériences de déformation sous très haute pression.

Obtention d'un financement du MRNT d'un an de post-doctorant en 2004 (Dr. Li LI, voir encadrement de la recherche).

Obtention en 2004 de 7 mois de salaire (CNRS et USTL) pour un professeur invité (Pr. D. Weidner, voir encadrement de la recherche).

Participation à 2 « Grants » de la « National Science Foundation » (NSF, USA).
Financement de projet de recherche, comprenant en particulier mon salaire (2000 – 2002).

Contrat de consultant (1999-2000) auprès de la firme *Roper and Quigg* (Chicago, IL, USA). Travail d'expertise en caractérisation microstructurale des matériaux.

Participation de 1997 à 1999 à l'organisation française (lilloise) du Réseau européen, *TMR Network on Mineral Transformation*.- Financement de recherche et 6 années de post-doctorant (voir plus haut).

Participation à plusieurs programme CNRS- INSU (sur près de 10 ans) émergeant sur les appels d'offres « Intérieur Terre ».

Annexe IV : Liste des Travaux et Ouvrages de Paul Raterron

(Les copies intégrales des articles marqués * sont données dans le manuscrit)

Manuscrit

Raterron, P., Fluage et fusion partielle précoce du diopside monocristallin, Thèse de Doctorat en Sciences (PhD Thesis), Université Paris XI (Centre d'Orsay, n° d'ordre 2092), 1992.

Articles dans Revues Internationales

1. Raterron, P. and Jaoul, O. (1991) High-Temperature deformation of diopside single crystal, 1, Mechanical data. *J. Geophys. Res.*, 96, 14,277-14,286.
- 2.*Doukhan, N., Doukhan, J.C., Ingrin, J., Jaoul, O. and Raterron, P. (1993) Early partial melting in pyroxenes. *Am. Mineral.*, 78, 1247-1257.
- 4.*Jaoul, O., and Raterron, P. (1994) High-temperature deformation of diopside crystal, 3, Influences of pO₂ and SiO₂ precipitation. *J. Geophys. Res.*, 99, 9423-9439.
5. Raterron, P., Doukhan, N., Jaoul, O., and Doukhan, J.C. (1994) High temperature deformation of diopside, IV, predominance of {110} glide above 1000°C. *Phys. Earth Planet. Int.*, 82, 209-222.
- 6.*Raterron, P., Ingrin, J., Jaoul, O., Doukhan, N., and Elie, F. (1995) Early partial melting of diopside under high-pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 89, 77-88.
7. Cordier, P., Raterron, P., Wang, Y. (1996) TEM Investigation of dislocation microstructure of experimentally deformed silicate garnet. *Phys. Earth Planet. Int.*, 97, 121-131.
8. *Raterron, P., Bussod, G.Y., Doukhan, N., and Doukhan, J.C. (1997) Early partial melting in the upper mantle: An ATEM study of lherzolite experimentally annealed at hypersolidus conditions. *Tectonophysics*, 279, 79-91.
9. Béjina, F., Raterron, P., Zhang, J., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (1997) Activation volume of silicon diffusion in San Carlos olivine. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 2597-2600.
- 10.*Raterron, P., Béjina, F., Doukhan, J.C., Jaoul, O., Liebermann, R.C. (1998). Olivine/Fe-metal equilibrium under high pressure: An ATEM investigation. *Phys. Chem. Miner.*, 25, 485-493.
- 11.*Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (1999) Sillimanite mullitization: ATEM investigation and point defect model. *Phase Transitions*, 68, 481-500.
- 12.*Raterron, P., Carpenter, M., Doukhan, J.C. (2000a) ATEM investigation of experimentally annealed sillimanite: new constraints for the SiO₂-Al₂O₃ join. *Mineralogical Magazine*, 64(2), 247-254.
- 13.*Raterron, P., Chopra, P., Doukhan, J.C. (2000) SiO₂ precipitation in olivine: ATEM investigation of two dunites annealed at 300 MPa in hydrous conditions. *Earth and Planet. Science Lett.*, 180, 415-423.
14. Herzberg, C., Raterron, P., and Zhang, J. (2000) New experimental observations on the anhydrous solidus for peridotite KLB-1. *Geochemistry Geophysics Geosystems* (www.G-cubed.org), Vol.1.

- 15.*Chen, J., Weidner, D.J., Parise, J.B., Vaughan, M.T., and Raterron, P. (2001) Observation of cation reordering during the olivine-spinel transition, *Physical Rev. Lett.*, 86, 4072-4075.
- 16.*Raterron, P., Chen, J., and Weidner, D.J (2002). A process for the low-temperature olivine-spinel transition under quasi-hydrostatic stress, *Geophys. Res. Lett.*, 29 (10), 36-1 to 36-4.
- 17.*Li, L., Raterron, P., Weidner, D., and Chen, J.(2003) Olivine Flow mechanisms at 8 GPa.. *Phys. Earth Planet. Int.*, 97, 121-131.
- 18.*Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., and Vaughan, M. (2004) Stress measurements of deforming olivine at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 143-144, 357-367.
- 19.*Raterron, P., Wu., Y., Weidner, D.J., and Chen, J. (2004) Low temperature olivine rheology at high pressure. *Phys. Earth Planet. Int.*, 145 (1-4), 149-159.
- 20.*Li, L., Weidner, D., Raterron, P., Chen, J., Vaughan, M., Shenghua, M., Durham, B. (2005) Deformation of olivine at mantle pressure using D-DIA., *European Journal of Mineralogy*, *sous presse*.

Articles Soumis dans Revue Internationales

- 21.*Li, L., Raterron, P., Weidner, D., Long, H. (2005) Plastic flow of pyrope at mantle pressure and temperature, *soumis*.
- 22.*Raterron, P., Chen, J., Li, L., Kaminski, E., Weidner, D., Cordier, P. (2005) High-temperature olivine rheology: toward a quantitative understanding of upper-mantle flow, *soumis*.

Autre Articles

- Chen, J., Raterron, P., Weidner, D.J., and Vaughan, M. (2001). Formation of nanostructures under high pressure. NSLS activity report, *Sciences Highlights*, 2, 107-111.
- *Raterron, P. (2004) L'action "PINS": une fenêtre sur l'intérieure des planètes s'ouvrira-t-elle bientôt en France ? *Bulletin de Liaison de la SFMC*, 16, 138-139.
- Raterron, P., Weidner, D.J., Li, L. (2005) Rhéologie des matériaux en conditions extrêmes de pression et de température, in *Etude In situ en Cellules Gros Volume*, Publication du 4^{ième} Forum « Technologie des hautes pressions » (CNRS/MRCT), 1-5 novembre 2004, Messigny, France.

Communications Invitées Internationales

1. Raterron, P., Béjina, F., Doukhan, J.C., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (1999) Olivine reduction and control of fO_2 using an iron-capsule in solid-medium high-pressure devices. AGU Spring meeting, Boston, USA.
2. Raterron, P., Chen, J., and Weidner, D.J. (2000). Olivine α - γ transformation at low temperature: A snowball like process for a stress induced mechanism. AGU Fall meeting, Suppl. to EOS transaction, 81, N48, F1195.
3. Li, L., Mei, S., Raterron, P., Weidner, D.J., and Chen, J., and W.B. Durham (2003) A search for olivine activation volume. AGU-EGS-EUG Joint assembly, Nice, *Geophysical Research Abstract*, vol. 5, 12075

4. Raterron, P., Li, L., Weidner, D.J., and Chen, J. (2003). Olivine deformation in the Mantle: Mechanism and Flow Laws. AGU-EGS-EUG Joint assembly, Nice, Geophysical Research Abstract, vol. 5, 08380.
5. Raterron, P., Chen, J., Li, L., Weidner, D.J., and Cordier, P. (2004). Rheology of olivine at mantle pressures and temperatures. Goldschmidt Conference, Copenhagen, Denmark.
6. Cordier, P., Couvy, H., Raterron, P., Durinck, J., Mainprice, M., Tommasi, A. (2004) Pressure sensitivity of olivine slip systems: evidence from high-pressure deformation experiments. AGU Fall meeting, San Francisco, USA.

Communications Invitées Nationales

1. Raterron, P. and Leroux, H. (1997) Les alignements pour la Microanalyse. 20° Rencontres GUMP (Groupe d'Utilisateur des Microscope Philips), Octobre, Chinon.
2. Raterron, P. (2002) Microanalyse EDS. Ecole d'été de la SFMC : Microscopie Electronique en Transmission en Sciences de la Terre, 6-8 Novembre, Marseille.
3. Raterron, P. (2002) Préparation de lame mince pour MET. Ecole d'été de la SFMC : Microscopie Electronique en Transmission en Sciences de la Terre, 6-8 Novembre, Marseille.
4. Raterron, P. (2004) Mesures rhéologiques In situ en presse gros volume. Forum du Réseau Technologique des Hautes Pressions (MRCT-CNRS), 1-5 Novembre, Messigny.
5. Raterron, P. (2004) Rhéologie expérimentale en conditions extrêmes. Ecole thématique du CNRS «Expérimentation en Sciences de la Terre », 22-24 novembre, Banyuls-sur-mer.

Communications (37)

- Ingrin, J., Doukhan, N., Doukhan, J.C., Jaoul, O., and Raterron, P. (1990), Early partial melting of diopside single crystal, Inter. Symp. of EMPG IIIrd, Edimburgh, UK, Abstract book p. 17.
- Ingrin, J., Doukhan, N., Doukhan, J.C., Raterron, P., and Jaoul, O. (1990) déformation à haute température de monocristaux de diopside: observations en M.E.T. et fusion partielle, Congrès SFMC, Bulletin de liaison de la SFMC, vol 2/3.
- Jaoul, O., Raterron, P., Doukhan, N., Ingrin J., and Doukhan, J.C. (1990) High temperature creep of diopside: a complex mechanism, Inter. Symp. of EMPG IIIrd, Edimburgh, UK, Abstract book p. 18.
- Raterron, P., Jaoul, O., Ingrin, J., Doukhan, N., and Doukhan, J.C. (1990) Déformation plastique du diopside monocristallin: deux régimes distincts, Congrès SFMC, Bulletin de liaison de la SFMC, vol 2/3.
- Raterron, P., Jaoul, O., Ingrin, J., Doukhan, N., and Doukhan, J.C. (1991) Plasticity of diopside single crystal: High temperature mechanical data, EUG VI, Terra Abstract, Supl. n°1 to Terra Nova, 3, number 1, p 73.
- Raterron, P., and Jaoul, O. (1992) Creep of diopside, Influence of pO₂ and SiO₂ precipitation, Inter. Symp. EMPG IVth, Clermont-Ferrand, France.

- Jaoul, O., and Raterron, P. (1993) Early partial melting in diopside: a point defect model for nucleation and growth, EUG VII, Terra Abstract, Supl. n°1 to Terra Nova, 5, p. 519.
- Raterron, P., and Jaoul, O. (1993) Dislocation slip systems of diopside at $T > 1000^{\circ}\text{C}$: predominance of the $\{110\}$ glide plane, EUG VII, Terra Abstract, Supl. n°1 to Terra Nova, 5, p. 295.
- Raterron, P., Doukhan, N., and Bussod, G.Y. (1994) TEM investigation of spinel lherzolite experimentally deformed at hypersolidus conditions, 16th general meeting IMA, Pisa, Italy, Abstract book p. 347.
- Raterron, P., Doukhan, N., and Bussod, G.Y. (1994) Evidence for thermally-insensitive creep in lherzolite experimentally deformed at hypersolidus temperatures, AGU Fall Meeting, EOS, Vol 75, p. 585.
- Cordier, P., Liebermann, R.C., Raterron, P., and Wang, Y. (1995) Experimental deformation of silicate garnets in a multi-anvil high-pressure apparatus: a TEM study, AGU Fall Meeting, EOS, Vol 76, NO 46, p. 579.
- Béjina, F., Raterron, P., Zhang, J., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (1996) Measurement of the activation volume of silicon self-diffusion in olivine, Inter. Symp. EMPG VIth, Bayreuth, Terra Abstract, Supl. n°1 to TERRA Nova, 8, p.7.
- Cordier, P., Liebermann, R.C., Raterron, P., and Wang, Y. (1996) T.E.M. study of silicate garnet deformed in a multi-anvil high-pressure apparatus, Inter. Symp. EMPG VIth, Bayreuth, Terra Abstract, Supl. n°1 to TERRA Nova, 8, p.14.
- Béjina, F., Raterron, P., Zhang, J., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (1997) Silicon and magnesium diffusion in olivine at high pressure, EUG9, Terra Abstract, Supl. n°1 to Terra Nova, 9, p. 62.
- Raterron, P., Chopra, P., and Doukhan, J.C. (1997) Early partial melting of olivine: an ATEM investigation of experimentally annealed dunites, EUG IX, Terra Abstract, Supl. n°1 to Terra Nova, 9, p. 415.
- Raterron, P. and Leroux, H. (October 1997) Les alignements pour la Microanalyse. 20^o Rencontres GUMP (Philips microscope user group), Chinon (France).
- Raterron, P. (March 1998) Local probes in TEM: application to sillimanite. Workshop of the EU Network « Mineral Transformation » (ERB-FMRX-CT97-0108), Bayreuth (Germany).
- Leroux, H., and Raterron, P. (April 1998). L'irradiation électronique en microanalyse d'oxydes: Effets et méthodes de compensation, 21^o Rencontres du GUMP (Philips microscope user group), Evry (France).
- Raterron, P., Béjina, F., Doukhan, J.C., Jaoul, O., and Liebermann, R.C. (1998) Olivine/Fe-Metal Equilibrium under High Pressure: An ATEM Investigation, EMPG VIIth, Orléans, Terra Abstract, Supl. n°1 to TERRA Nova, 10, p.50.
- Raterron, P., Carpenter, M.A., Doukhan, J.C. (1998) Sillimanite Mullitization: ATEM investigation and Point Defect Model. AGU Fall Meeting. Suppl. to EOS transaction, 79, N 45, p. F830.
- Raterron, P., Carpenter, M.A., Doukhan, J.C. (1999) ATEM investigation of experimentally annealed sillimanite: new constraints for the sillimanite-mullite joint. EUG10 Meeting, EUG10 Abstract Volume, p.646.
- Raterron, P., Y. Wu, Weidner D.J. (1999) Olivine plastic instability as an alternative process for deep focus earthquake? TEM investigation of high pressure olivine

- samples exhibiting stress instabilities above 400°C. AGU Fall Meeting. Suppl. to EOS transaction, 80, N46, F974.
- Raterron, P. (2000) Deformation and phase transformations under high pressure : Tales from the defect microstructures. CHiPR meeting 2000, Airlie Center, Virginia, USA, June 2000.
- Li, L., Weidner D.J., Chen J., Raterron, P. (2000) Olivine rheology with different grain size. AGU spring meeting.
- Weidner, D.J. Chen,, J., , Li, L., Xu, Y., Raterron, P., WU, Y., Vaughan, M.T. (2000) Rheology at high pressure and temperature. AGU Fall Meeting. Suppl. to EOS transaction, 81, N48, F1151.
- Chen, J., Raterron, P., Weidner, D.J., Vaughan, M.T. (2001) Formation of Nano-structures under High Pressure. Satellite meeting of AIRATP18 on Nonequilibrium Phase Transition under Ultra-Condition, Neptuc, Chine.
- Seyler M., Toplis M.J., Laporte D., and Raterron P.(2001) Experimental determination of melting reactions and liquid compositions produced by small degree melting of depleted mantle. EUG. Meeting, Strasbourg, France.
- Raterron, P., Wu, Y., and Weidner, D.J. (2001). Rheology of San Carlos olivine at High Pressure and Low Temperature. AGU Fall meeting, San Francisco, Suppl. to EOS transaction, 82, N47, F1363.
- Schmidt, N., Chen , J., and Raterron, P. (2001). Yield stress of Periclase at high pressure and low temperature. AGU Fall meeting, San Francisco, Suppl. to EOS transaction, 82, N47, F1389.
- Weidner, D.J , Raterron, P., Chen, J., Li, L. (2002) Rheological Limitations on deep earthquakes. AGU Spring meeting, Washington, D.C.
- Li, L., Chen, J., Raterron. P., Vaughan, M., and Weidner, D.J. (2002). Flow mechanisms of San Carlos olivine at high pressure. AGU Spring meeting, Washington, D.C.
- Weidner, D.J , Raterron, P., Chen, J., Li, L. (2002) Rheological Limitations on deep earthquakes. 6th high pressure mineral physics seminar (HPMPS), August 26-31, Verbania, Italy.
- Wang, L., Raterron, P., Chen, J., Weidner, D.J, Vaughan, M.T., Wang, Y., Uchida, T. (2002). Kinetics of the phase transformations of olivine to its high-pressure polymorphs: implication for subduction zone processes (2002). 6th high pressure mineral physics seminar (HPMPS), August 26-31, Verbania, Italy.
- Li, L., Raterron, P., Weidner, D.J., Chen, J., Vaughan, M.T., Plastic deformation of San Carlos olivine at high pressure (2002). 6th high pressure mineral physics seminar (HPMPS), August 26-31, Verbania, Italy.
- Gwanmesia, G., Zhang, J., Li, B., Darling, K., Kung, J., Neuville, D., Raterron, P., Sullivan, S., and R.C. Liebermann. (2003) Elastic properties of synthetic pyrope $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ to 9 GPa and 1000°C. AGU-EGS-EUG Joint assembly, Nice 2003-04-25, Geophysical Research Abstract, vol. 5, 14030.
- Raterron, P., Li, L., Chen, J, Cordier, P., Weidner, D. (2004). Activity of olivine slip systems at high pressures and temperatures. EPMG X, 4-7 avril, Frankfurt (Germany).
- Li, L., Raterron, P., Weidner, D.J., Chen, J., Long, H., and Vaughan, M.T. (2004) In situ observation of dynamic recrystallization in olivine, Third COMPRES Annual Meeting Lake Tahoe, California - June 20-22.
- Durinck, J., Cordier, P., Couvy, H., Legris, A., and Raterron, P. (2005) Influence de la pression sur les mécanismes de déformation de l'olivine. Colloque « Plasticité 2005 », La Rochelle, France, April 10-12.

Résumé

La plupart des roches de la Terre et des planètes telluriques sont constituées de silicates. Les propriétés thermodynamiques et de déformation plastique (rhéologiques) de ces minéraux sont donc à l'origine des grands processus géologiques et géodynamiques, tels que la fusion du manteau terrestre produisant les magmas observés en surface, et la convection thermique du manteau, moteur de la tectonique des plaques.

La première partie de cette thèse porte sur une étude expérimentale du phénomène de fusion partielle précoce (FPP) dans les pyroxènes $(\text{Mg,Ca,Fe})\text{SiO}_3$ et l'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, les constituants principaux du manteau supérieur terrestre. Cette fusion se caractérise par l'exsolution sous les solidus conventionnels d'une phase amorphe riche en silice, sous forme de micro-précipités. La caractérisation morphologique et chimique des précipités en microscopie électronique en transmission (MET) permet leur interprétation en termes de chimie des défauts ponctuels. Il apparaît que la FPP résulte d'une sursaturation en lacunes cationiques, elle-même résultant de l'augmentation des fugacités d'oxygène et/ou d'hydrogène dans l'environnement des cristaux. Dans la Nature, la FPP pourrait modifier la composition des inclusions vitreuses observées dans les nodules ultrabasiques mantelliques (morceau du manteau) remontés lors d'éruptions volcaniques. Dans cette partie, les équilibres fer/olivine et silice/sillimanite $\text{Al}_{4+x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ sont également abordés par des approches similaires (expériences – caractérisation en MET – chimie des défauts). Ces deux équilibres sont importants lorsque l'on s'intéresse à la formation du noyau métallique des planètes telluriques et à la mullitisation de la sillimanite.

La deuxième partie de cette thèse porte sur l'étude à très haute pression (jusqu'à 10 GPa) de la plasticité de l'olivine et du grenat pyrope $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, un autre constituant important du manteau supérieur. Cette étude expérimentale ne fut réalisable que par le couplage récent de presses gros volume au rayonnement X synchrotron. La contrainte appliquée et la déformation des échantillons sont alors mesurées *in situ*, respectivement par diffraction des rayons X et radiographie. Il apparaît que les caractéristiques de la plasticité du grenat pyrope et de l'olivine (lois rhéologiques), obtenues pour la première fois aux pressions et température du manteau, sont comparables. Il apparaît aussi que l'olivine se déforme dans le manteau par glissement de dislocations assisté de recristallisation dynamique, et que la pression n'a qu'un effet limité sur les lois rhéologiques correspondantes (faible volume d'activation dans le terme d'Arrhenius). Il apparaît enfin que l'activité des dislocations de vecteur de Burgers [001] augmente avec la pression et est dominante dès 140 km de profondeur dans les zones de subduction (à basse pression les dislocations [100] sont dominantes). Ces observations impliquent que la viscosité du manteau est non newtonienne (dépend de la contrainte). Elles impliquent par ailleurs une révision de l'interprétation de l'anisotropie de vitesse sismique observée dans le manteau. Celle-ci, résultant des orientations préférentielles de réseau cristallin (OPRs) dans les roches déformées, est utilisée pour caractériser le tenseur des contraintes dans la Terre. Le changement du mécanisme dominant la plasticité de l'olivine (glissement [100] à basse pression et [001] à haute pression) change les OPRs dans les roches déformés sous haute pression, et donc notre compréhension de la plasticité du manteau à partir des données d'anisotropie de vitesse sismique.