

N° d'ordre : 294

50 376
1 982
155

50376
1982
155

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Jean-Claude VAN-DUYSEN

**ETUDE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
EN TRANSMISSION DES DEFATS DE RESEAU
DANS QUELQUES PYROXENES.
IMPLICATIONS SUR LES TRANSFORMATIONS
DE PHASE DANS CES STRUCTURES.**



Soutenu le 30 avril 1982 devant la Commission d'Examen :

Membres du Jury :	M. PAQUET	Président
	M. DOUKHAN	Rapporteur
	Mme GANDAIS	Examinateur
	M. POIRIER	Examinateur
	M. THOMAS	Examinateur

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

*A Dominique,
Anthony,
David.*

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée à l'Université des Sciences et Techniques de Lille dans le Laboratoire "Structures et Propriétés de l'Etat Solide", laboratoire associé au C.N.R.S. n° 234, sous la direction de Monsieur le Professeur DOUKHAN, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude.

Je remercie également Monsieur le Professeur ESCAIG de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir suivi l'évolution de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur PAQUET qui a accepté la présidence du Jury. Mes remerciements vont également à Madame GANDAIS, Maître de recherches au C.N.R.S., à Monsieur POIRIER, Professeur à l'I.P.G. de Paris et à Monsieur THOMAS, responsable du service microscopie électronique de l'I.R.S.I.D. qui ont accepté d'être membres du Jury.

Messieurs TREPIED, VANDERSCHAEVE et LEFEBVRE n'ont jamais refusé le moindre conseil, je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance.

Je remercie enfin Madame PARSY qui s'est chargée de la frappe de ce manuscrit.

RESUME

Certaines transformations polymorphiques des pyroxènes sont tout à fait analogues aux transformations martensitiques des métaux ; elles sont rapides, sensibles aux contraintes et se traduisent macroscopiquement par un cisaillement de la matrice. Leur étude en microscope électronique montre qu'elles se font par propagation de dislocations partielles. Le travail que nous présentons est une étude des systèmes de glissement et des dissociations des dislocations dans quelques pyroxènes. Nous développons un modèle simple des structures des pyroxènes qui permet d'interpréter la plupart de nos observations en microscopie électronique.

MOTS - clefs : Pyroxène , exsolution , changement de phase

SOMMAIRE

<u>CHAPITRE I</u> :	Introduction	P. 1
<u>CHAPITRE II</u> :	Generalités sur les pyroxènes	P. 3
	I) Structure des silicates	
	1) Approche ionique	
	2) Approche covalente	
	II) Cristallochimie des pyroxènes	
	1) Composition chimique	
	2) Structure des pyroxènes	
	a) Les couches octaédriques	
	b) Les couches tétraédriques	
	c) Influence des cation M_2 sur la symétrie des structures	
	d) Les structures réelles	
	e) Remarques	
	III) Propriétés mécaniques des pyroxènes	
<u>CHAPITRE III</u> :	Polymorphisme des pyroxènes	P. 16
	I) Rappels sur les changements de phases a l'etat solide	
	1) Transformations par germination thermiquement activée et croissance	
	a) La germination thermiquement activée	
	b) La croissance	
	2) Transformations assistées par dislocations partielles	
	3) La decomposition spinodale	
	4) Applications géologiques	

- II) Solidification des magmas basaltiques de type tholéitique
 - 1) Lamelles d'exsolution dans la phase pauvre en calcium
 - 2) Lamelles d'exsolution dans la phase riche en calcium
- III) Transformations assistées par dislocations dans les pyroxènes
- IV) Influence de la contrainte sur les phénomènes d'exsolution

CHAPITRE IV : Exsolution dans un orthopyroxène riche en fer P. 25

- I) Introduction
- II) Observation en MET
- III) Détermination de la structure des lamelles
- IV) Dislocations d'interface
 - 1) Caractérisation
 - 2) Origine des dislocations \vec{c}
 - 3) Absence des dislocations \vec{b}
 - 4) Aspect des taches de diffraction
 - 5) Croissance des lamelles
- V) Étude des fautes d'empilement dans les lamelles
 - 1) Indexation des taches de diffraction
 - 2) Caractérisation des fautes
- VI) Conclusions

CHAPITRE V : Déformation du spodumène à température ambiante P. 39

- I) Introduction
- II) Résultats expérimentaux
 - 1) Techniques expérimentales
 - 2) Observation en microscopie électronique

- 3) Caractérisation des défauts
- III) Modèle structural du glissement
 - 1) Structure du spodumène
 - 2) Etude du frottement de réseau
 - 3) Dissociation dans le plan (100)
- IV) Remarques
- V) Conclusions

CHAPITRE VI : Deformation de l'enstatite a basse température P. 56

- I) Introduction
- II) Observation en MET
- III) Etude structural du glissement
 - 1) Glissement \vec{b}
 - 2) Glissement \vec{c}
- IV) Conclusion

CHAPITRE VII : Conclusion

P. 65

CHAPITRE I
I N T R O D U C T I O N

Certaines transformations polymorphiques des pyroxènes sont tout à fait analogues aux transformations martensitiques des métaux ; elles sont rapides, sensibles aux contraintes et se traduisent macroscopiquement par un cisaillement de la matrice. Leur étude en microscopie électronique montre qu'elles se font par propagation de dislocations partielles. Alors que dans les métaux des mécanismes analogues sont complexes et encore mal compris, il est possible dans les pyroxènes de proposer des modèles simples car les symétries de ces minéraux font que le glissement et la dissociation des dislocations se produisent dans un seul plan.

L'étude du polymorphisme des pyroxènes présente également un grand intérêt en géologie, en effet, la compréhension de ces mécanismes et leur calibration en fonction de la composition chimique apporte des renseignements précieux sur l'histoire thermomécanique des roches.

Le travail que nous présentons ici est une étude des systèmes de glissement et des dissociations des dislocations dans quelques pyroxènes. Pour discuter les modes de dissociations possibles, nous avons été amenés à modéliser (simplifier) les structures cristallines des pyroxènes, nous les considérons comme des empilements de couches dans lesquelles les liaisons sont soit de type pseudo-covalent (liaisons fortes Si — O) soit pseudo-ionique. C'est dans ces dernières couches que se produisent le glissement et la dissociation des dislocations. Dans une telle couche pseudo-ionique, on peut proposer des dissociations par comparaison avec les dissociations de Shockley dans les structures CFC. C'est donc l'empilement presque compact des gros anions O^{2-} qui gouverne les modes de dissociation.

Ce modèle simple des structures des pyroxènes permet d'interpréter la plupart de nos observations en microscopie électronique.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons la structure des pyroxènes et nous faisons ressortir certains paramètres (tels que la taille des cations) qui nous paraissent importants.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation du polymorphisme des pyroxènes. Nous rappelons les principaux mécanismes de changement de phase connus dans ces minéraux et l'origine des lamelles d'exsolution qu'ils contiennent. Un paragraphe est consacré au modèle de Kirby sur la croissance de ces lamelles.

Le chapitre IV est une étude en microscopie électronique des lamelles d'exsolution d'un orthopyroxène riche en fer. Nous déterminons les relations d'épitaxie qui existent entre les deux phases et nous étudions plus précisément les dislocations qui participent à la croissance des précipités.

Dans le chapitre V, une première partie est consacrée aux expériences de déformation du spodumène ($\text{Li Al Si}_2 \text{O}_6$) par micro-indentation à température ambiante ; les défauts sont caractérisés en microscopie électronique. Dans la seconde partie, nous développons un modèle cristallographique des fautes d'empilements observées.

Enfin, dans le chapitre VI, nous étudions le comportement plastique de l'enstatite $(\text{Mg, Fe})_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$ à basse température.

CHAPITRE II
GENERALITES SUR LES PYROXENES

I - LA STRUCTURE DES SILICATES

Les liaisons chimiques dans les silicates ont un caractère qui n'est ni franchement ionique, ni franchement covalent. Il est donc assez difficile de rendre compte simplement de leurs propriétés cristallographiques, physiques, chimiques ou mécaniques à partir des modèles bien établis. C'est en "jonglant" avec les approches ioniques et covalentes que l'on peut comprendre ces propriétés et interpréter de nouveaux résultats expérimentaux. Ces deux approches représentent évidemment des simplifications, mais elles sont nécessaires si l'on veut discuter de problèmes tels que la mobilité et la structure de coeur des dislocations. Nous rappelons donc ci-dessous ces deux approches et nous les appliquons aux pyroxènes.

1 - Approche ionique

Le cristal est considéré comme un assemblage d'anions et de cations. La stéréochimie de la structure est régie par la règle de Goldschmidt [1] qui prévoit que la coordinance d'un cation (c'est-à-dire le nombre d'anions qui entourent et écrantent ce cation) ne dépend que du rapport des rayons ioniques. Pour les silicates, les anions sont des oxygènes et $r_{O^{2-}} = 1,39 \text{ \AA}$.

Le silicium avec un rapport $\frac{r_{Si^{4+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,39}{1,32} = 0,29$ est tétracoordonné et l'aluminium avec $\frac{r_{Al^{3+}}}{r_{O^{2-}}} = \frac{0,57}{1,32} = 0,43$ peut avoir une coordination 4 ou 6, cette double coordination permet des remplacements isomorphiques entre Al et Si. La règle de Goldschmidt est vérifiée dans la plupart des cas étudiés, il existe cependant quelques exceptions qui sont par exemple la coordination 5 de l'aluminium dans l'andalousite [2] et l'existence d'atomes de silicium hexacoordonnés dans quelques minéraux soumis à de très hautes pressions [3].

Dans ce modèle ionique, les silicates sont regardés comme des empilements compacts d'ions O^{2-} (les plus gros) dans lesquels les cations (plus petits) se placent en positions interstitielles. Le sous réseau rigide anionique gouverne les propriétés mécaniques, en effet, le glissement et la dissociation des dislocations se feront dans les plans denses [4]. Le sous réseau cationique impose la symétrie et les paramètres cristallins ; il peut jouer un rôle important dans les changements de phase car il peut être désordonné à haute température [5]. Cette approche ionique nous sera très utile pour l'étude de la dissociation des dislocations dans les pyroxènes.

2 - Approche covalente

Dans ce cas, les liaisons cation-oxygène sont supposées être covalentes, elles sont fortes, dirigées et ne font intervenir que les premiers voisins. Les cations sont placés au centre de polyèdres rigides dont les sommets sont des atomes d'oxygène. Pour Si^{4+} , le polyèdre est un tétraèdre régulier où les liaisons Si-O correspondent à des hybridations sp^3 et font un angle $109^{\circ}47'$. La structure se décrit comme un assemblage de ces polyèdres qui se raccordent souvent par leurs sommets, parfois par une arête mais jamais par une face. Les structures obtenues ne sont généralement plus compactes car on ne peut respecter la règle d'orientation des liaisons et la compacité. Cette approche covalente sera utilisée pour l'étude de la cristallographie des pyroxènes.

En fait, les silicates doivent être considérés comme des minéraux ionocovalents, c'est-à-dire qu'au modèle ionique, il faut ajouter la présence de tétraèdres SiO_4 où les liaisons sont fortes, ce qui apporte des restrictions sur la détermination des plans de glissement (plans denses d'ions O^{2-}) qui ne peuvent couper ces liaisons.

Cette description est à l'origine d'une classification structurale où l'arrangement des tétraèdres permet de distinguer les silicates suivants [1] :

- silicates à tétraèdres indépendants : nésosilicates
ex : les olivines (Forstérite $Mg_2 Si O_4$)
- silicates à groupes finis de tétraèdres : sorosilicates
ex : la Lawsonite $Ca Al (Si_2 O_7) (OH)_2 \cdot H_2O$
- silicates à chaînes de tétraèdres : inosilicates
ex : les pyroxènes (Enstatite $Mg Si O_3$)

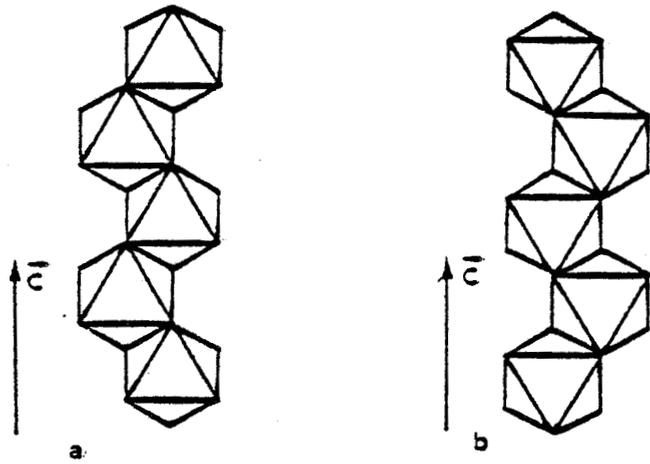


Fig. 1 a) chaîne d'octaèdres $(M_1 O_4)_\infty$ notée +
 b) chaîne d'octaèdres $(M_1 O_4)_\infty$ notée -

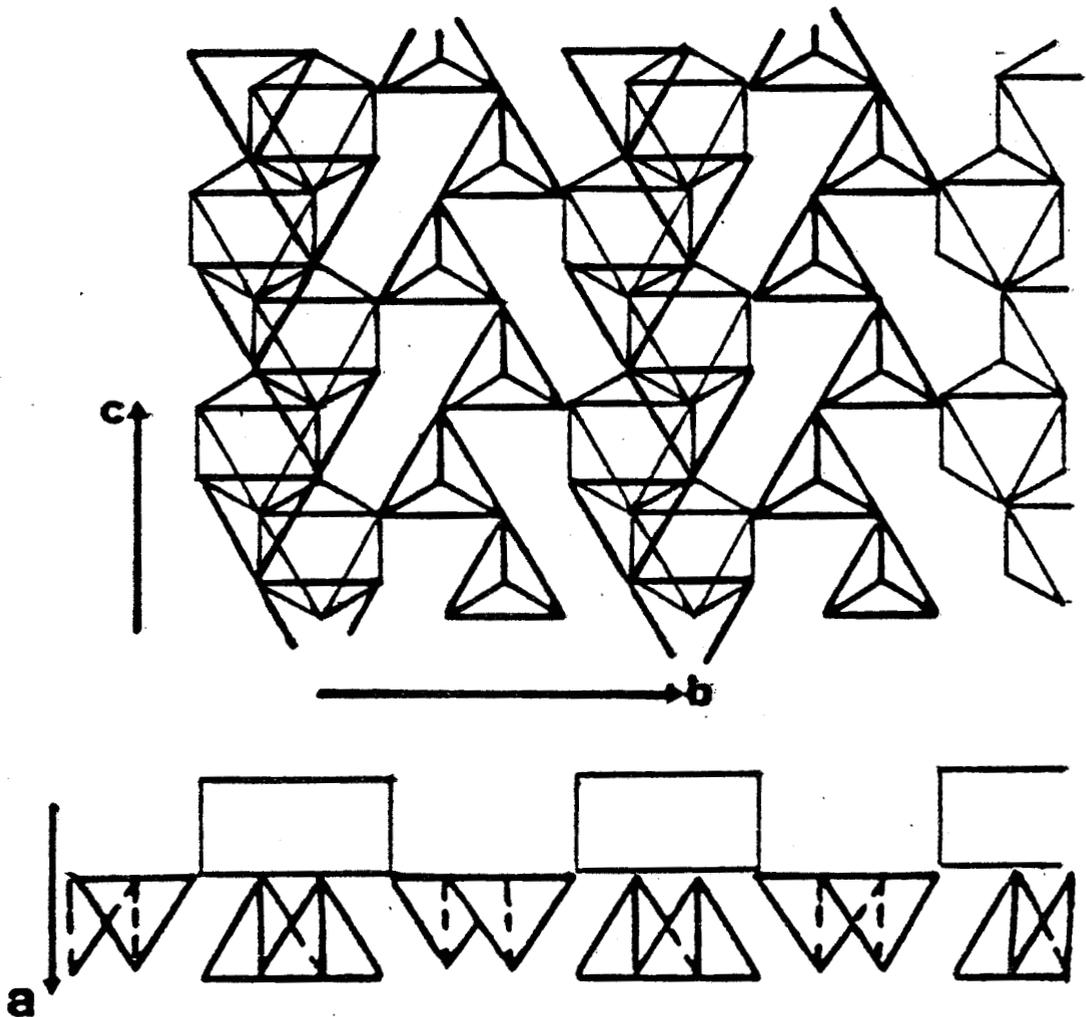


Fig. 2 Empilement d'une couche de chaînes $(M_1 O_4)_\infty$ et d'une couche de chaînes $(Si O_3)_\infty$



- silicates lamellaires : phyllosilicates
ex : les micas [Muscovite. $KAL_2(Al Si_3O_{10})$] . Le glissement et le clivage dans ces minéraux s'effectuent entre les plans de tétraèdres.
- silicates à charpente tridimensionnelle : tectosilicates
ex : quartz, ces structures devraient être les plus dures.

II - CRISTALLOCHIMIE DES PYROXENES

1 - Composition chimique

Les pyroxènes sont des inosilicates, on les rencontre fréquemment dans les roches éruptives et métamorphiques. Leur composition chimique qui varie dans de larges limites peut être traduite par la formule $XY Si_2 O_6$ où X et Y sont soit deux cations divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...) soit un cation trivalent ($Y = Al^{3+}$, ...) et un monovalent ($X = Li^+$, Na^+).

Deux groupes chimiques peuvent toutefois être distingués ; le premier est l'ensemble des pyroxènes du système ternaire $Ca SiO_3$, $Mg SiO_3$, $Fe SiO_3^*$, ce sont les plus abondants et les plus étudiés ; le deuxième groupe est formé des pyroxènes qui contiennent des cations autres que Ca, Mg, Fe, ce sont par exemple le spodumène $Li Al Si_2 O_6$ ou la jadéite $Na Al Si_2 O_6$.

Du point de vue cristallographique, leur parenté est grande : structures cristallines très voisines, existence de deux plans de clivage facile en zone avec l'axe \vec{c} qui font un angle de 93° .

2 - Structure des pyroxènes

Elle est caractérisée par l'existence de chaînes de tétraèdres $Si O_4$ indépendantes et parallèles à l'axe \vec{c} [6], ces chaînes de composition $(Si O_3)_\infty$ sont reliées entre elles par des cations qui peuvent occuper deux types de sites nommés M_1 et M_2 dans la nomenclature introduite par Burnham [7]. Les atomes

* Les minéraux du système ternaire $Ca SiO_3$, $Mg SiO_3$, $Fe SiO_3$, pour lesquels

$\frac{[Ca]}{[Si]} > 50\%$ ne sont pas considérés comme des pyroxènes.

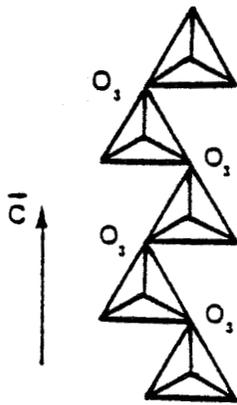


Fig. 3 Chaîne de tétraèdres,
les atomes notés O_3 sont
appelés atomes de liaison

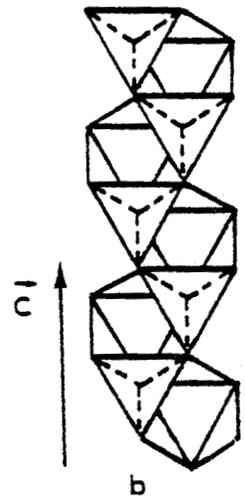
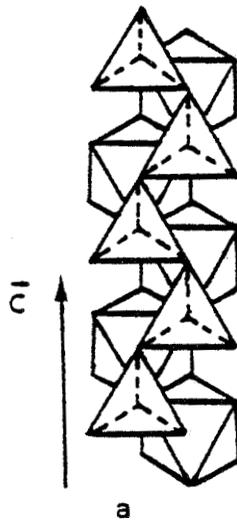


Fig. 4

- a) tétraèdres notés O
- b) tétraèdres notés S

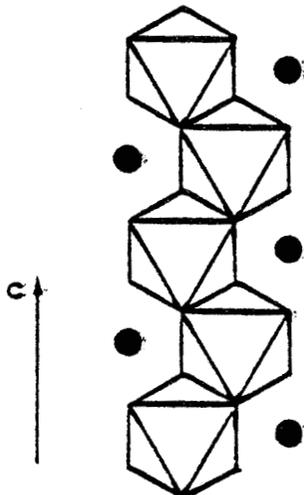


Fig 5. Une chaîne d'octaèdres $(M_1 O_4)_\infty$ entourée
de cations M_2

● M_2

des sites M_1 sont hexacoordonnés et sont placés au centre d'octaèdres réguliers qui forment également des chaînes de composition $(M_1O_4)_\infty$ parallèles à l'axe \vec{c} . Ces deux types de chaînes $[(SiO_3)_\infty$ et $(M_1O_4)_\infty$] constituent la charpente des structures. En effet, celles-ci peuvent être regardées comme des successions de couche contenant alternativement des tétraèdres SiO_4 et des octaèdres M_1O_6 ; ces couches sont pour tous les pyroxènes parallèles au plan (100). Nous décrivons d'abord cet empilement dans un cas idéalisé en précisant les orientations que prennent les polyèdres dans les différentes couches, puis nous examinons l'influence des cations M_2 sur la symétrie de ces structures et enfin nous présentons les structures réelles.

a - Les couches octaédriques

Tous les octaèdres d'une couche ont deux faces triangulaires dans le plan (100) et partagent deux arêtes avec les deux octaèdres adjacents le long d'une même chaîne $(M_1O_4)_\infty$. Ils peuvent prendre deux orientations notées + ou - selon que la face triangulaire supérieure (celle vue par l'observateur) pointe vers $+\vec{c}$ ou $-\vec{c}$ (fig. 1a,b). Dans une même couche, tous les octaèdres ont le même signe et la distance entre deux chaînes successives définit le paramètre \vec{b} ; la hauteur de deux octaèdres est le paramètre \vec{c} (fig. 2). Une telle couche d'octaèdres est encadrée par deux couches de chaînes de tétraèdres (une au-dessus, une au-dessous).

b - Les couches tétraédriques

Chaque tétraèdre (SiO_4) a une base dans le plan (100) et partage deux oxygènes avec les tétraèdres voisins le long d'une même chaîne. Ces atomes communs sont notés O_3 et sont appelés atomes de liaison dans la terminologie des pyroxènes (fig. 3). Dans une même couche les chaînes pointent alternativement vers le bas (vers la couche d'octaèdres inférieure) et vers le haut (vers la couche d'octaèdres supérieure) (fig. 2). Un tétraèdre peut prendre deux orientations par rapport à la face triangulaire de l'octaèdre vers lequel il pointe. Thompson [8] définit les orientations S (same) et O (opposite); en position S la base du tétraèdre a le même sens que la face de l'octaèdre alors qu'en position O, elle est en sens inverse fig. (4a,b). Un examen approfondi des structures montre que les orientations S conduisent à un empilement hexagonal compact (ABAB) d'atomes d'oxygène alors que les orientations O conduisent à un empilement cubique faces centrées (ABCABC).

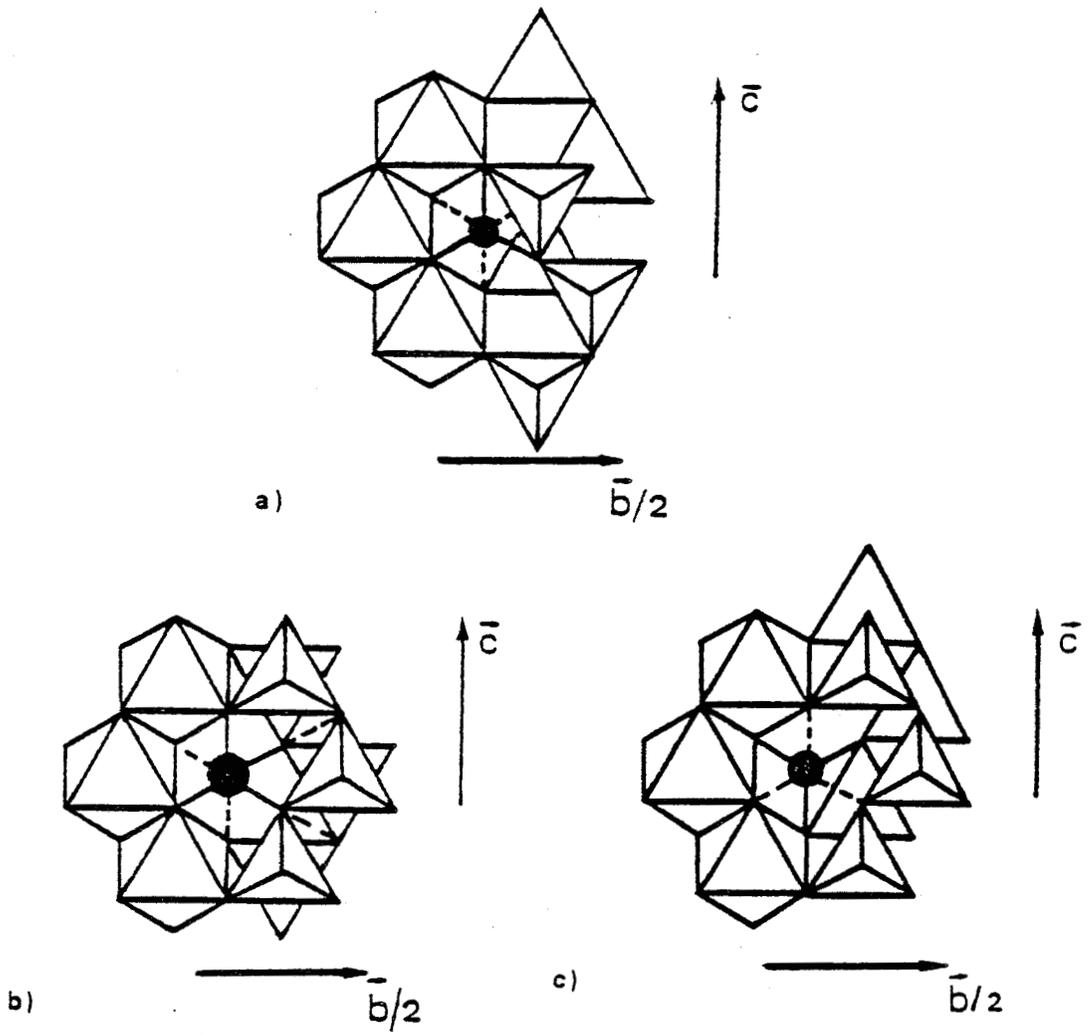


Fig. 6

3 sites M_2 [9]

a) pour de petits cations : Li^+

b) pour de gros cations : Ca^{++} , Na^+

c) pour des cations de taille moyenne : Mg^{2+} , Fe^{2+}



c - Influence des cations M_2 sur la symétrie des structures

Les sites M_2 sont situés de part et d'autre des chaînes d'octaèdres $(M_1 O_4)_\infty$ (fig. 5). Leur coordination varie entre 6 et 8 mais les polyèdres correspondants sont souvent irréguliers et ne seront pas représentés. C'est la taille du cation M_2 qui détermine la symétrie des structures. Sur la figure 6, nous avons représenté les 3 types de sites M_2 susceptibles d'être construits dans notre modèle et effectivement rencontrés dans les pyroxènes [9].

- Le cas a) correspond au site M_2 le plus fermé, on y trouve des petits cations tels que Li^+ ; la structure cristalline qui possède des sites M_2 de ce type est monoclinique (C2/C)

- Le cas b) est le site M_2 le plus ouvert, il contient les gros cations (Ca^{++} , Na^+) de coordination 8. La structure cristalline associée est également monoclinique (C2/C).

- Le cas c) est un site intermédiaire entre les deux cas précédents, il contient des cations de taille moyenne (Mg^{2+} , Fe^{2+}) et conduit à une structure orthorombique (Pbca) ou monoclinique ($P2_1C$).

Papike [10] a résumé les structures des principaux pyroxènes dans les diagrammes de la figure 7. Chaque élément de ces diagrammes représente une chaîne d'octaèdres $(M_1 O_4)_\infty$ encadrée par deux chaînes de tétraèdres $(Si O_3)_\infty$, S et O font référence aux orientations des tétraèdres, + et - à l'orientation des octaèdres $M_1 O_6$.

d - Les structures réelles

Nous avons vu dans les premiers paragraphes que dans les silicates les polyèdres de coordination sont parfois reliés par une arête mais jamais par une face. Ces situations sont rares ou impossibles car elles correspondent à des distances cation-cation trop faibles. Pour les trois sites M_2 précédemment décrits, certains tétraèdres des chaînes $(Si O_3)_\infty$ ont une arête commune avec le polyèdre de coordination qui entoure M_2 . Dans les structures réelles, ces chaînes sous l'action des forces de répulsion électrostatique s'écartent du cation et donc se déplient pour augmenter la distance Si — M_2 .

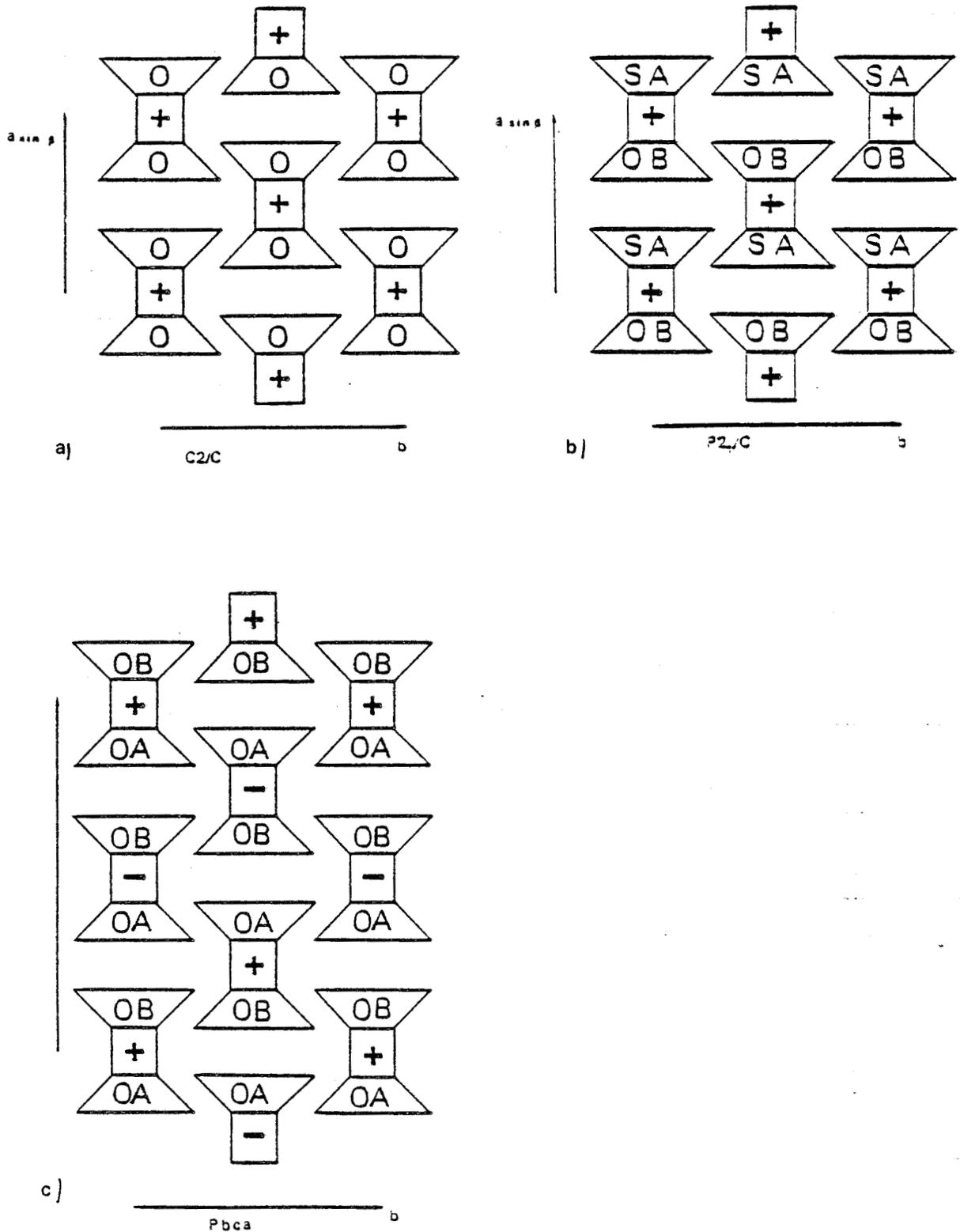


Fig. 7

Schématisation des structures des pyroxènes

(I Beam diagrams) [10]

+, - orientations des chaînes $(M_1 O_1)_\infty$

S, O orientations des chaînes $(Si O_3)_\infty$



Dans les structures réelles les chaînes notées A et B sont différentes, elles ne sont pas reliées par une opération de symétrie

Dans les cas a et b (fig. 6) qui correspondent à la symétrie C2/C toutes les chaînes ont une arête commune avec le polyèdre M₂, elles sont donc toutes allongées dans les structures réelles. La figure 8a est la structure du diopside (Ca Mg Si₂ O₆) initialement schématisée sur la figure 6a.

Dans le cas c (fig. 6), une seule chaîne se déplie, il existe donc dans les symétries P2₁/c et Pbca deux types de chaînes, les chaînes A étendues et les chaînes B repliées ; la figure 8b est la structure réelle de l'enstatite (Pbca).

e - Remarques

- La meilleure façon de caractériser l'élongation d'une chaîne de tétraèdres est de mesurer l'angle construit sur trois atomes de liaison consécutifs (O₃ — O₃ — O₃). Dans nos structures idéalisées cet angle vaut 120° mais il peut atteindre des valeurs voisines de 180° dans les structures réelles. Nous avons vu que la valeur de cet angle est fonction de la charge des cations mais elle dépend aussi de leur rayon ; plus le cation M₂ est gros, plus le site doit être grand et donc plus les chaînes doivent être étendues.
- Alors que les sites M₁ ont un volume constant, les sites M₂ peuvent s'agrandir ; les plus gros cations se placent donc préférentiellement sur ces derniers.
- Malgré les différentes symétries, tous les pyroxènes sont construits sur le même schéma, cette analogie se retrouve dans les paramètres cristallins qui sont souvent voisins. En général :

2a	monoclinique	≈ a orthorombique	≈ 18 Å
b	monoclinique	≈ b orthorombique	≈ 9 Å
c	monoclinique	≈ c orthorombique	≈ 5,2 Å ≈ 2 diamètres d'un ion O ²⁻

III - PROPRIETES MECANIQUES DES PYROXENES

L'étude des structures fournit des renseignements précieux sur les propriétés mécaniques des pyroxènes. La liaison Si — O étant la plus forte, il y a en réponse à une contrainte une rupture préférentielle des liaisons cation-oxygène. Cela signifie que dans les pyroxènes les plans de glissement ou de clivage facile ne coupent pas les chaînes (Si O₃)_∞. Ces résultats sont bien vérifiés dans tous les pyroxènes étudiés [11]. Dans les orthopyroxènes

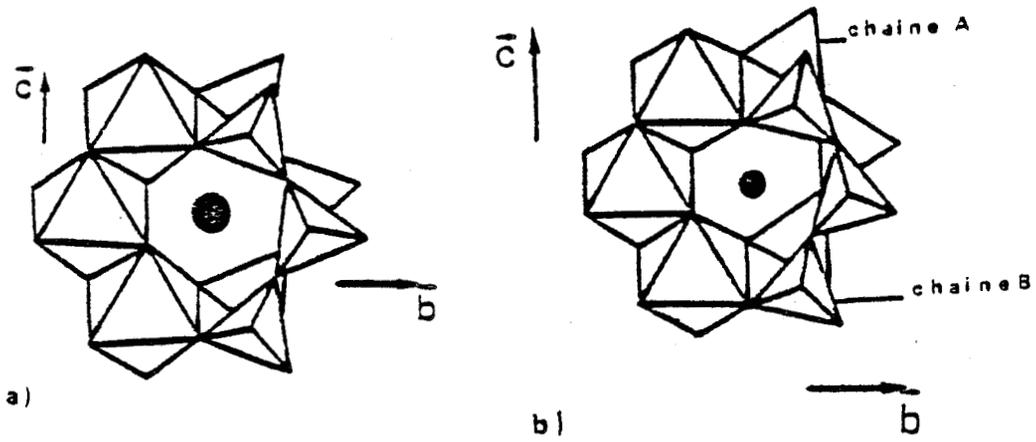


Fig. 2 a) Structure réelle du diopside
 b) Structure réelle de l'enstatite

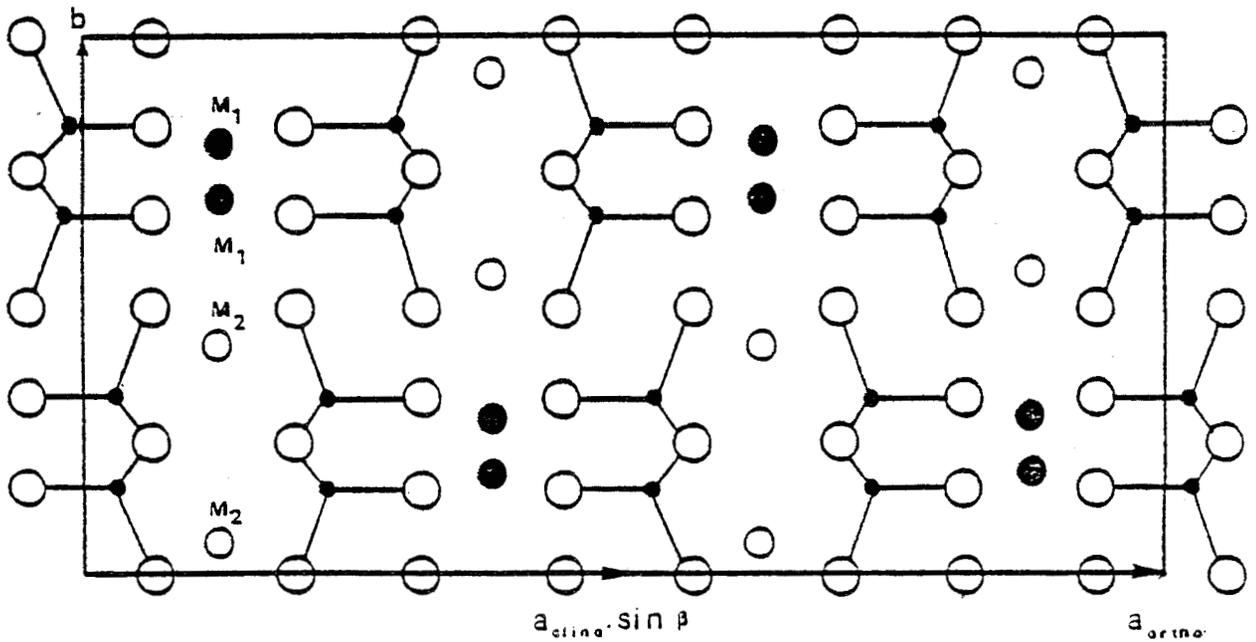


Fig. 3 Structure des pyroxènes [3],
 Nous avons indiqué les paramètres d'une maille monoclinique et d'une maille orthorombique



de symétrie $Pbca$ les plans de clivage sont de type $\{100\}$, $\{210\}$ et dans les clinopyroxènes de type $\{100\}$, $\{110\}$ (fig. 9), le système de glissement le plus fréquent est $[001]$ (100) [\vec{c} est le plus petit vecteur de Burgers]. L'unicité de ce système de glissement permet de prévoir dans les pyroxènes :

- 1) des phénomènes de mâclage et de pliage ;
- 2) un faible durcissement pendant la déformation plastique (absence de jonctions).

Dans les chapitres réservés à la déformation plastique, nous utiliserons une description ionique des pyroxènes. Ce sont alors des empilements compacts d'ions O^{2-} dans lesquels entre les plans denses s'intercalent des couches de cations qui contiennent alternativement Si^{4+} et M_1, M_2 (fig. 10). Nous ne nous intéresserons qu'aux plans denses qui encadrent M_1 et M_2 ; en effet, sur les autres plans le glissement est impossible car il y aurait rupture de liaisons $Si - O$.

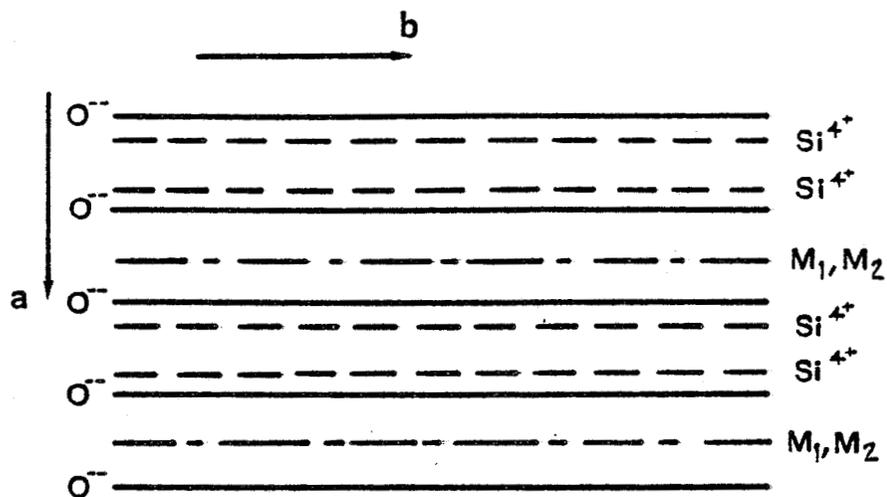


Fig. 10 Empilement compact d'ions O^{2-} dans les pyroxènes
 Si^{4+} en position tétraédrique
 M_1, M_2 en position octaédrique

<p>CHAPITRE III</p> <p>POLYMORPHISME DES PYROXENES</p>
--

I - RAPPEL SUR LES CHANGEMENTS DE PHASE A L'ETAT SOLIDE

Avant de présenter le polymorphisme des pyroxènes, nous rappelons quelques définitions sur les changements de phase à l'état solide. La classification que nous utiliserons est essentiellement basée sur l'influence de la température ; nous distinguerons les processus par germination thermiquement activée et croissance, les transitions assistées par dislocations et enfin la décomposition spinodale.

Cette classification convient parfaitement aux transformations qui se produisent dans les pyroxènes, nous n'aborderons pas ici les autres types de transformations (ordre-désordre, transitions ferroélectriques...).

1 - Transformations par germination thermiquement activée et croissance

Ces transformations sont du 1er ordre, il y a donc présence simultanée des deux phases au cours du processus (pas d'états intermédiaires).

a - La germination thermiquement activée

Lors de l'apparition d'une phase B dans une phase homogène A, la stabilité et les possibilités de croissance d'un germe sont déterminées par son enthalpie libre de formation ΔG . Celle-ci est en général la somme de deux termes : l'un ΔG_v négatif est l'énergie motrice, c'est la variation d'enthalpie libre associée au changement de phase ; l'autre ΔG_s positif est une énergie libre superficielle liée à la création d'un interface (des calculs plus précis tiennent compte des énergies de déformation élastique) [12]. La figure 11 présente schématiquement les variations de ΔG en fonction du rayon de germe. Cette courbe présente un maximum pour $r = r_c$ (rayon critique). Si $r < r_c$, la croissance du

germe nécessite une augmentation d'énergie donc une perte de stabilité, le germe disparaît spontanément ; si $r > r_c$, la croissance est possible car elle correspond à une diminution d'énergie libre.

Ce type de germination est thermiquement activée, en effet, les fluctuations de l'énergie thermique permettent aux petits germes ($r < r_c$) de franchir la barrière d'énergie qui bloque leur croissance et augmentent la probabilité de formation des gros germes.

La nucléation est dite hétérogène quand elle se produit préférentiellement sur les défauts de structure et sur les joints de grains où le désordre local diminue les énergies de surface et les énergies élastiques.

b - La croissance

Nous distinguerons deux processus [12] :

- Les transformations displacives :

Elles se font par déplacements coordonnés des atomes sans couper les liaisons et en respectant les premiers voisins. Il n'y a pas de diffusion et à température donnée la croissance ne dépend pas du temps. La vitesse de transformation est contrôlée par la nucléation (ex : proto-clinoenstatite).

- Les transformations reconstructives :

Dans ces transformations, il y a destruction du réseau de la matrice et reconstruction d'une nouvelle structure (ex : quartz-tridymite). Elles sont souvent accompagnées de diffusion et la croissance est thermiquement activée.

2 - Transformations assistées par dislocations partielles

La théorie de la germination thermiquement activée ne s'applique pas à toutes les transitions du premier ordre car certaines doivent être assistées par la dissociation de dislocations préexistantes dans la structure. En effet, une dislocation partielle qui glisse laisse dans son plan de glissement une faute d'empilement, la superposition de telles fautes sur des plans successifs de la phase mère peut produire une nouvelle structure

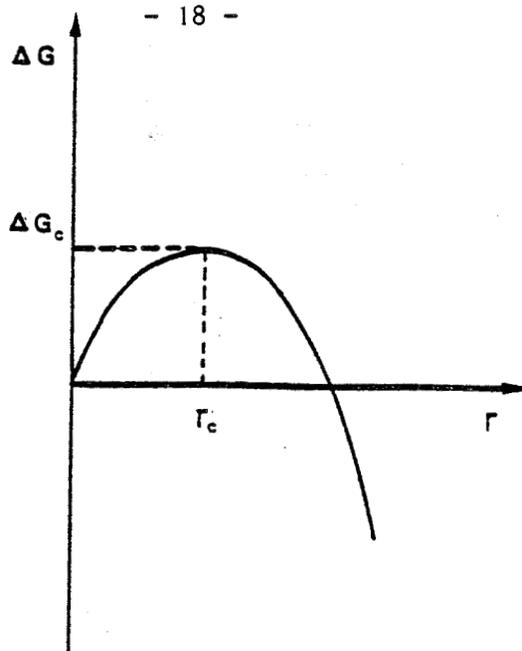


Fig. 11 variation de l'enthalpie libre de formation d'un germe en fonction de son rayon

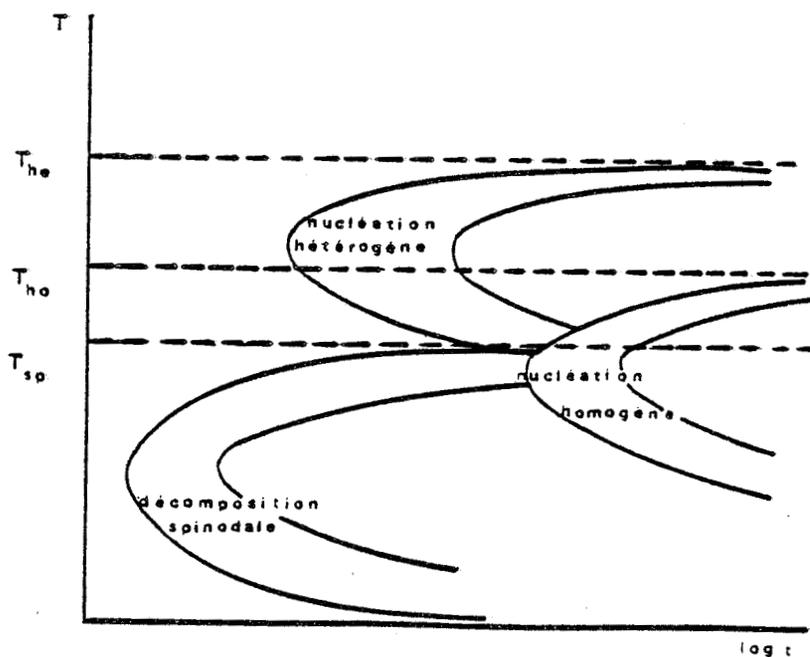


Fig. 12 Courbe temps - température - taux de transformation d'un minéral capable de donner lieu à un changement de phase



et donc constituer un changement de phase [13]. Des travaux récents [14] prouvent l'existence de ce phénomène dans la transformation orthoenstatite (Mg Si O_3) \rightarrow clinoenstatite.

Les dislocations étant préexistantes dans la structure, l'énergie thermique n'est pas nécessaire à la nucléation, ces transformations se font même à basse température. Elles sont évidemment sensibles aux contraintes et se traduisent macroscopiquement par un cisaillement de la matrice. L'interphase est cohérent ou semi-cohérent.

3 - La décomposition spinodale

On dit d'une transformation qu'elle est de type spinodale quand elle s'effectue par une modulation périodique de la concentration d'un élément. L'amplitude de ces fluctuations augmente avec le taux d'avancement de la transformation, les maximums et les minimums finissent par devenir deux phases distinctes. Une transformation spinodale produit deux phases ayant des structures proches mais dont l'une est riche et l'autre pauvre en un élément. La transition est du 2ème ordre car elle s'effectue par un processus continu [15]. Alors que durant la transformation, l'interphase reste diffus, des phénomènes de coalescence peuvent le rendre bien net à la fin du processus. Dans ce cas, exceptée la pseudo périodicité des phases, rien ne permet de distinguer ce mécanisme d'une germination et croissance.

La direction de la modulation est imposée par les constantes élastiques; dans certains cas il peut y avoir plusieurs modulations (tweed structure).

4 - Applications géologiques

Une connaissance des mécanismes de changement de phase des minéraux peut fournir des renseignements précieux sur l'histoire thermomécanique des roches. Nous donnons ici quelques exemples :

- La nature du changement de phase (nucléation homogène, hétérogène ou décomposition spinodale) est en relation directe avec la vitesse de refroidissement (fig. 12) [16].
- Dans les processus thermoactivés, le nombre de précipités et leur taille renseignent sur les conditions thermiques auxquelles la roche a été soumise

- Les transformations assistées par dislocations partielles renseignent sur les contraintes et les vitesses de déformation. C'est ainsi que dans l'orthoenstatite la présence ou l'absence de clinoenstatite fournit des indications sur $\dot{\epsilon}$ et T [17].

II - SOLIDIFICATION DES MAGMAS BASALTIQUES DE TYPE THOLEITIQUE

Les pyroxènes les plus fréquents et les plus étudiés sont ceux du système $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6 - \text{Ca Fe Si}_2 \text{O}_6 - \text{Mg}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6 - \text{Fe}_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$, leur nomenclature est indiquée figure 13. On les trouve essentiellement dans les roches basaltiques de type tholéitique. La cristallisation fractionnée de ces magmas est caractérisée par l'apparition simultanée de deux pyroxènes, un riche et un pauvre en calcium [6]. L'évolution de la composition chimique de ces deux phases est indiquée sur la figure 14 ; nous commenterons cette figure dans les paragraphes suivants.

1 - Lamelles d'exsolution dans la phase pauvre en calcium

Les premiers pyroxènes pauvres en calcium qui cristallisent sont orthorombiques (Pbca). Ils peuvent contenir 5 % en poids de Ca SiO_3 à 1000°C et seulement 1 % à basse température, il y a donc au cours d'un refroidissement lent exsolution d'une phase riche en calcium : l'augite. Cette nouvelle phase est monoclinique (C2/C) et apparaît sous forme de lamelles parallèles au plan (100) de la matrice. On nomme ces minéraux pyroxènes de type Bushveld. Au cours de la cristallisation du magma la concentration en fer dans le liquide résiduel augmente (fig. 14) à partir de $\frac{[\text{Mg}]}{[\text{Fe}]} = \frac{70}{30}$ la phase pauvre en calcium qui cristallise est la pigeonite ; c'est un pyroxène monoclinique de symétrie $P2_1/c$. Si son refroidissement est rapide, la pigeonite peut garder la composition qu'elle avait à la cristallisation, par contre dans des conditions plutoniques, elle exsolve par décomposition spinodale un excès de calcium sous forme de lamelles d'augite parallèles aux plans $(100)_{\text{pig}}$ et $(001)_{\text{pig}}$ (tweed-structure), puis elle se transforme de façon reconstructive* en un orthopyroxène avec exsolution par un phénomène de nucléation et croissance d'augite $(100)_{\text{ortho}}$.

* Le plan $(100)_{\text{pig}}$ de la pigeonite ne sera pas parallèle au plan $(100)_{\text{ortho}}$ après la transformation.

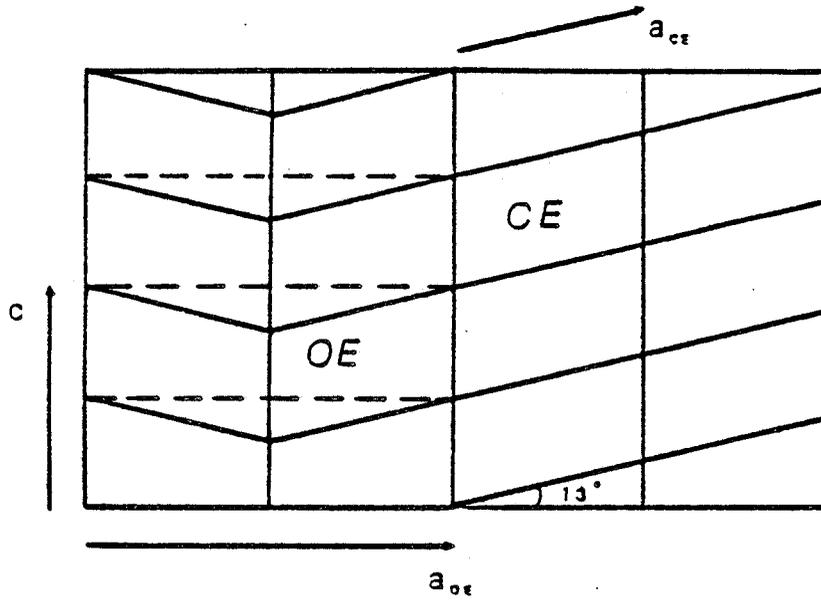


Fig. 15

Transition ortho-clinoenstatite. La maille orthorombique peut-être décrite par deux mailles monocliniques maclées. La transformation est accompagnée d'un cisaillement de la matrice de 13°.

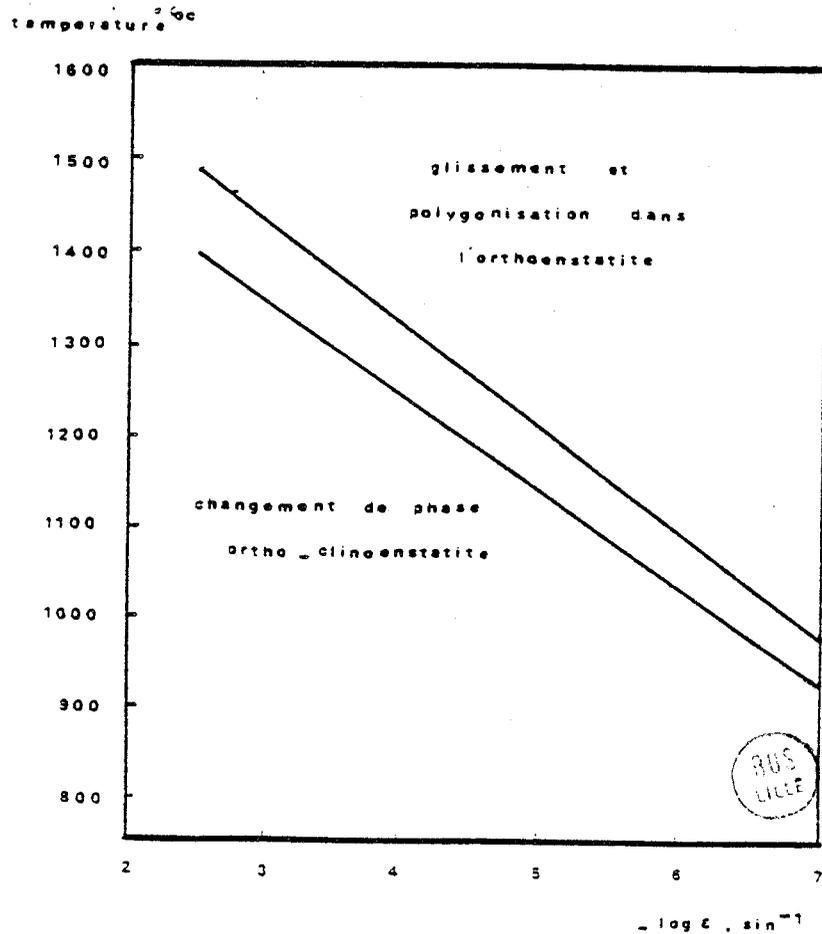


Fig. 16

Limites expérimentales entre les deux modes de déformation de l'enstatite [17].

On nomme ces orthopyroxènes pigeonite inversée (inverted pigeonite).

A partir de $\frac{[Mg]}{[Fe]} = \frac{30}{70}$ dans le liquide résiduel, seule la phase riche en calcium cristallise.

2 - Lamelles d'exsolution dans la phase riche en calcium

La phase riche en calcium a toujours la symétrie du diopside C2/C. Dans des conditions de refroidissement lent, elle exsolve par décomposition spinodale de la pigeonite sous forme de lamelles parallèles aux plans (100) et (001).

III - TRANSFORMATIONS ASSISTÉES PAR DISLOCATIONS DANS LES PYROXÈNES

Jusqu'à présent, ces transformations n'ont été étudiées que dans l'enstatite ([Ca] négligeable). Elles présentent tous les caractères des transformations martensitiques des métaux ; elles sont rapides, réversibles et se traduisent macroscopiquement par un cisaillement (13°).

Il a été démontré expérimentalement que l'enstatite (orthorombique Pbc₂) se transforme par application d'une contrainte en un pyroxène monoclinique de symétrie P2₁/c (la clinoenstatite) et que cette transformation est produite par le glissement de dislocations partielles de vecteur de Burgers $\vec{b} = 0,83 \vec{c}$ ($\frac{5}{6} \vec{c}$) (fig. 15), la transition s'accompagne de plus d'un réarrangement des cations M₁, M₂ [18].

D'autre part, au point de vue géologique, l'orthoenstatite est un minéral fréquent tandis que la clinoenstatite est rare. Ceci a été justifié par Raleigh [17] qui a montré que suivant les conditions thermomécaniques (température, vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$) l'orthoenstatite, soit se déforme par glissement de dislocations parfaites \vec{c} , soit change de phase (et se cisaille de 13°) par glissement de dislocations partielles $\frac{5}{6} \vec{c}$. La figure 16 indique la limite entre ces deux modes de déformation ; l'extrapolation de cette limite indique que l'enstatite dans les conditions de déformation naturelle se déforme essentiellement par glissement \vec{c} .

IV - INFLUENCE DE LA CONTRAINTE SUR LES PHÉNOMÈNES D'EXSOLUTION

Il a été suggéré par Kirby [19] que dans les pyroxènes orthorombiques, la croissance des lamelles riches en calcium est facilitée par l'application

d'une contrainte. En effet, la structure de la clinoenstatite $P2_1/c$ étant très proche d'une structure $C2/C$ l'exsolution de la lamelle pourrait se faire en deux stades :

1) propagation (par la contrainte) de dislocations partielles $\frac{5}{6} \vec{c}$ et donc formation de lamelles de symétrie $P2_1/c$;

2) diffusion de Ca^{2+} vers les lamelles et changement de symétrie ($P2_1/c \rightarrow C2/C$) provoqué par la taille des cations. La preuve expérimentale de ce mécanisme n'a pas encore été faite, en effet, ces dislocations qui participent à la croissance n'ont jamais été observées.

Nous pensons que la mise en évidence de ce mécanisme est très importante, elle signifierait que la transition ortho-clinoenstatite (difficile dans les conditions naturelles) serait facilitée par la présence du calcium et donc que la position de la limite entre les deux modes de déformation (fig. 16) dépendrait de la teneur en calcium. Cette remarque se justifie facilement par la taille du cation Ca^{++} ; en effet pour le loger la structure orthorombique se distord et donc se déstabilise, ce qui devrait faciliter le changement de phase.

CHAPITRE IV
EXSOLUTION DANS UN ORTHOPYROXÈNE RICHE EN FER

I - INTRODUCTION

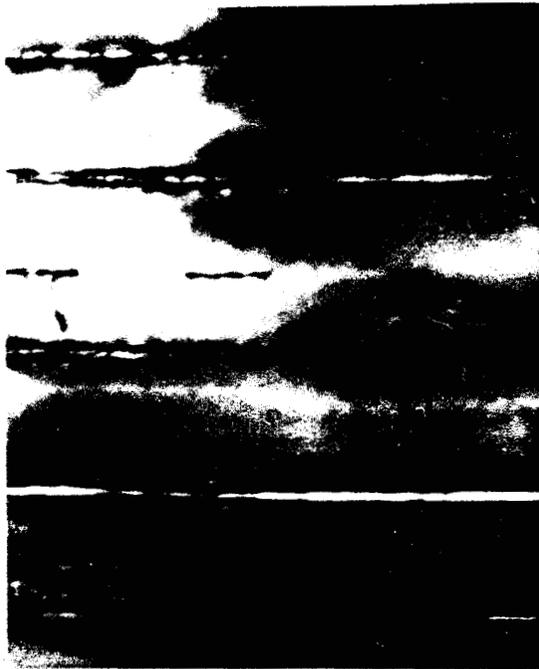
Dans les orthopyroxènes, la présence de lamelles d'exsolution parallèles à (100) (souvent observées en microscopie optique) a été confirmée par quelques études en microscopie électronique [20] [21] [22]. Ces travaux, effectués sur des orthopyroxènes riches en magnésium (provenant principalement des massifs du Stillwater et du Bushveld), montrent que les lamelles ont une symétrie C₂/C, une nucléation hétérogène (sur des dislocations, des joints de grains) et un interface semi-cohérent avec la matrice. La détermination par microanalyse de leur composition chimique confirme leur teneur élevée en calcium et indique qu'elles sont constituées d'augite.

Le travail que nous présentons est une étude des lamelles d'exsolution observées dans un orthopyroxène monocristallin riche en fer ; nous nous proposons trois objectifs :

- 1) déterminer la nature de ces lamelles dans un nouveau domaine de composition chimique ;
- 2) préciser si l'absence de joints de grains permet une nucléation homogène ;
- 3) tester le mécanisme de Kirby sur la croissance des lamelles.

II - OBSERVATIONS EN M.E.T

On observe de nombreuses lamelles parallèles au plan (100) distantes de l à quelques microns et ayant environ 1000 Å d'épaisseur (fig. 17). Chacune d'elles est bordée de deux réseaux de dislocations dissociées, régulièrement espacées et parfaitement rectilignes (fig. 18). Une telle configuration nécessite un long séjour à haute température afin de permettre aux dislocations partielles de trouver leur position d'équilibre. Dans chaque lamelle, nous distinguons également des fautes d'empilement, leur densité est très variable et ne semble



1 μ

Fig. 17 Lamelles d'exsolution (100)
dans l'eulite

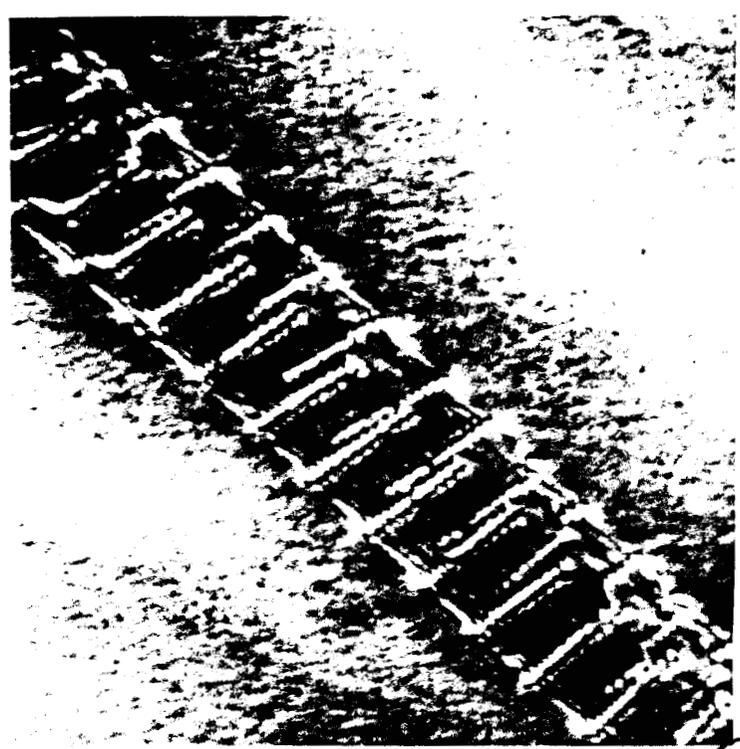


Fig. 18 Deux interfaces bordant
une lamelle d'exsolution

BUS
LILLE

pas pouvoir être reliée à la largeur des lamelles comme dans la pigeonite [23]. Les dislocations qui bordent ces fautes sont dans les interphases (fig. 19).

Nous avons déterminé qualitativement par microanalyse X la composition chimique de la matrice. Cet orthopyroxène avec la composition $Mg_{0,26} Fe_{0,75} Ca_{0,02} Si O_3$ est de l'eulite (le domaine de l'eulite s'étend entre 70 % et 90 % de fer le long du joint $Mg Si O_3 - Fe Si O_3$).

III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE DES LAMELLES

La structure des précipités (lamelles) a été déterminée par microdiffraction électronique. La faible largeur des lamelles nous a empêché d'effectuer cette opération sur elles seules ; les diagrammes de diffraction obtenus sont donc une superposition de taches provenant d'une lamelle et de la matrice.

Les directions appartenant à la matrice et à la lamelle seront respectivement accompagnées par les indices M et L ; l'appartenance d'une direction au réseau réciproque sera indiquée par un astérisque (*).

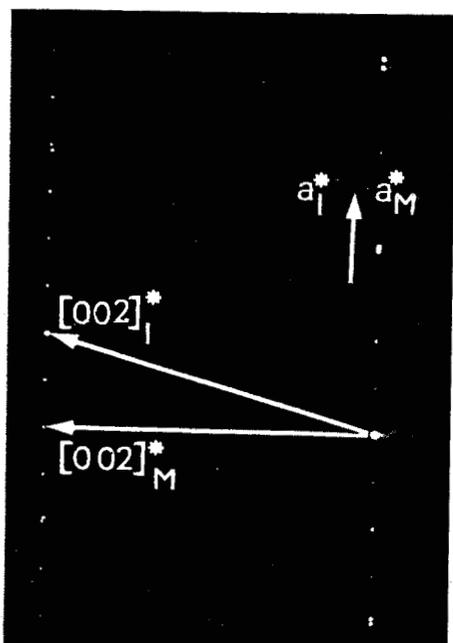
Les figures 20 a,b,c, sont les coupes du réseau réciproque de la matrice bâties respectivement sur $[100]_M^*$, $[001]_M^*$; $[100]_M^*$, $[011]_M^*$ et enfin $[100]_M^*$, $[021]_M^*$. Nous constatons que le long de la direction $[100]_M^*$ une tache sur quatre de la matrice est associée à une tache de la lamelle ; ce dédoublement se fait parallèlement à la rangée $[100]_M^*$. Ces observations laissent supposer que la lamelle est un pyroxène monoclinique ($a_L^* = 2 a_M^*$) de symétrie C2/C ($[h00]_L^*$ interdit pour h impair - annexe II) et que le plan d'interphase $(100)_M$ a les mêmes indices dans les deux structures ($a_M^* // a_L^*$). Ces hypothèses seront justifiées par la cohérence des résultats qui s'en déduisent.

Si $(100)_L$ est parallèle à $(100)_M$, la grande similitude des structures monocliniques et orthorombiques des pyroxènes suggère que \vec{b}_M et \vec{c}_M soient respectivement parallèles à \vec{b}_L et \vec{c}_L (afin que les chaînes $(Si O_3)_\infty$ soient parallèles dans les deux structures). On montre alors facilement que la direction $[0 k \ell]_L^*$ doit appartenir à la coupe du réseau réciproque de la matrice bâtie sur $[100]_M^*$, $[0 k \ell]_M^*$; en effet, les coupes construites sur $[100]_L^*$, $[0 k \ell]_L^*$ et $[100]_M^*$, $[0 k \ell]_M^*$ ont la même normale

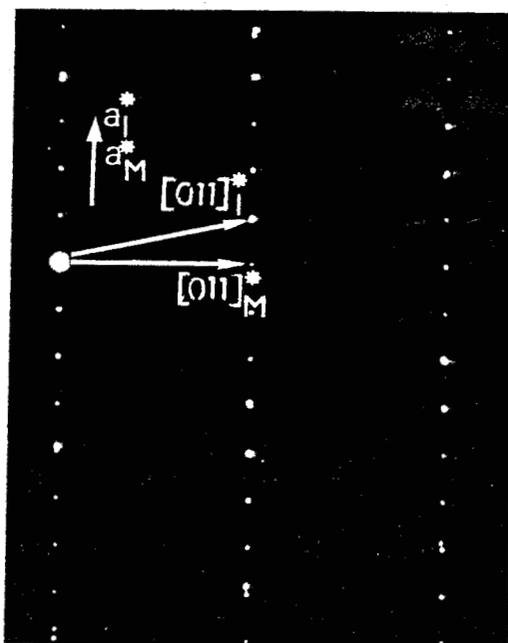
$$\vec{u} = [0 -\ell k]_L = [0 -\ell k]_M, (\vec{b}_L = \vec{b}_M, \vec{c}_L = \vec{c}_M) .$$



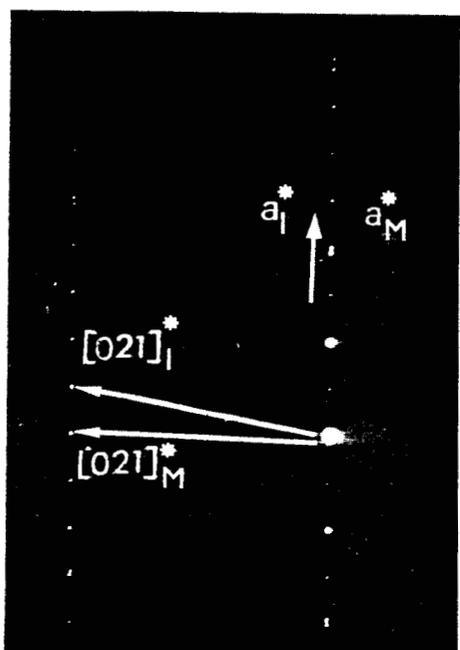
Fig. 19 Fautes d'empilement dans deux lamelles d'exsolution



a



b



c

Fig. 20 a) Coupe du reseau reciproque de la matrice batie sur $[100]_M, [001]_M$
 b) Coupe batie sur $[100]_M, [011]_M$
 c) Coupe batie sur $[100]_M, [021]_M$



Nous pouvons donc indiquer sur les figures 20 a,b les directions $[001]_L^*$ et $[011]_L^*$ (nous nous servons de la figure 20 c pour justifier nos hypothèses). Connaissant les paramètres de l'aulite $a_M = 18,40 \text{ \AA}$, $b_M = 9,03 \text{ \AA}$, $c_M = 5,24 \text{ \AA}$, il est possible par simple mesure sur ces deux coupes de déterminer les paramètres de la phase précipitée :

$$a_L = 9,72 \text{ \AA} \pm 0,01, \quad c_L = 5,27 \text{ \AA} \pm 0,01, \quad b_L = 8,99 \text{ \AA} \pm 0,03, \quad \beta = 105^\circ 3/4 \pm 1/4.$$

Nous vérifions nos hypothèses en calculant avec ces résultats les valeurs de d_{L021} et $([021]_L^*, [100]_L^*)$, puis en les comparant avec ce que nous mesurons sur la coupe de la figure 20 c. Les résultats sont parfaitement cohérents.

$$([021]_L^*, [100]_L^*) = 79,78^\circ \pm 0,25 \text{ par calcul}$$

$$= 79,75^\circ \pm 0,25 \text{ par mesure}$$

$$d_{L021} = 3,30 \text{ \AA} \pm 0,03 \text{ par calcul}$$

$$= 3,31 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ par mesure}$$

Nous pouvons donc affirmer que les lamelles sont formées d'un pyroxène monoclinique de symétrie C2/C. Une mesure qualitative de leur composition chimique donne (à environ 5 % près) la formule chimique : $Mg_{0,20} Ca_{0,39} Fe_{0,46} Si O_3$. Tous ces résultats indiquent que les lamelles d'exsolution sont de la ferroaugite (fig. 21).

IV - DISLOCATIONS D'INTERFACE

1 - Caractérisation

Les dislocations d'interface sont espacées d'environ 930 \AA (fig. 22) et leur largeur de dissociation est voisine de 150 \AA (ces valeurs sont mesurées avec une incertitude de 10 %). Elles sont parallèles à $[010]$ et leur plan de dissociation semble être (100). Ces dislocations sont hors contraste pour $g = (440)_M, (1200)_M, (800)_M, (420)_M, (060)_M$ (fig. 23), le critère d'extinction de la théorie cinématique $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, qui est en général bien vérifié dans les pyroxènes indique que ce sont des dislocations coin de vecteur de Burgers $\vec{b} = [001]_M$. La dissociation est trop faible pour permettre une étude de la faute d'empilement, toutefois la symétrie du contraste des deux parties laisse supposer une dissociation de type $[001] \rightarrow \frac{1}{2} [001] + \frac{1}{2} [001]$ avec $\vec{R} = \frac{\vec{c}}{2}$. Dans une telle faute, les chaînes $(Si O_3)_\infty$ (et donc les liaisons Si — O) sont respectées, en effet une translation dans la direction \vec{c} déplace les chaînes parallèlement à elles mêmes.

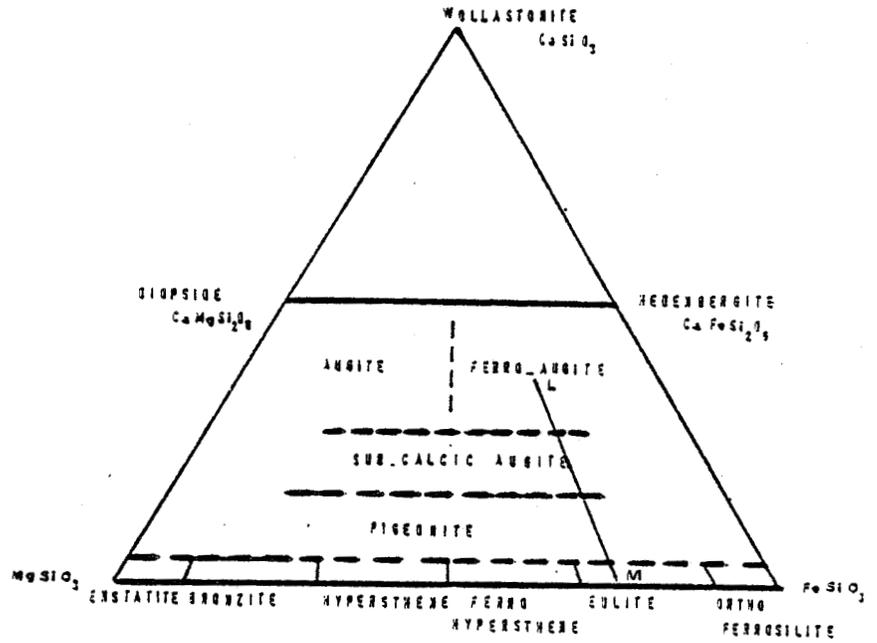


Fig. 21 Compositions chimiques de la matrice et des lamelles d'exsolution.

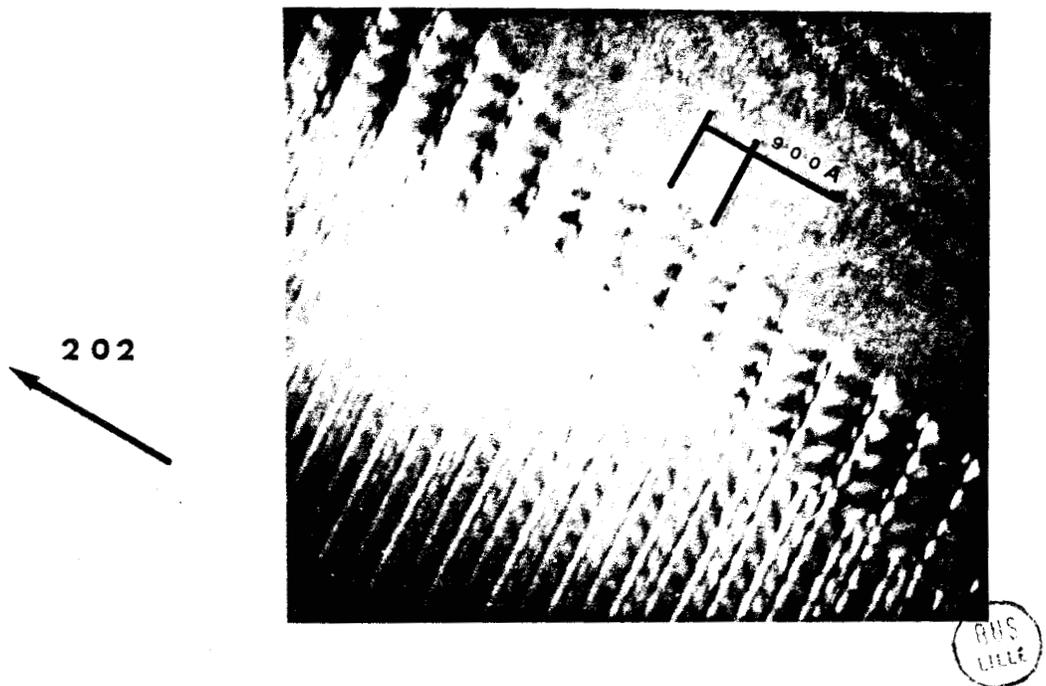


Fig . 22 Deux interphases contenant des dislocations \bar{c} coin

2 - Origine des dislocations \vec{c}

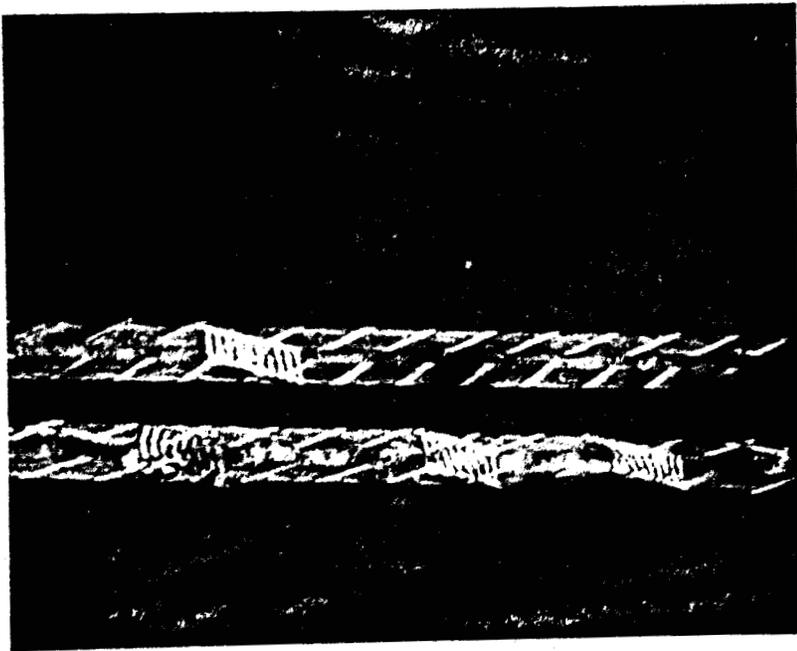
Nous allons vérifier qu'elles sont imposées par la différence de paramètre entre les deux réseaux.

Dans ce cas, si les deux réseaux coïncident le long de l'axe \vec{c} en A et B (fig. 24), la distance AB est égale à la distance entre dislocations et s'écrit $d(A,B) = c_L \times n = c_M (n+1)$ où $c_L = 5,27 \text{ \AA}$, $c_M = 5,24 \text{ \AA}$ et où n est le nombre de mailles élémentaires de précipité entre A et B. Nous en déduisons $n = 175$ et $d(AB) = 922 \text{ \AA}$. Ce résultat est en parfait accord avec ce que nous mesurons sur la figure 22, ce qui justifie notre hypothèse sur l'origine de ces dislocations.

3 - Absence des dislocations \vec{b}

Il existe également une différence de paramètre le long de \vec{b} ($b_M = 9,03 \text{ \AA}$, $b_L = 8,89 \text{ \AA}$) qui est rarement corrigée dans nos échantillons par des dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} . Une étude énergétique rend parfaitement compte de ce phénomène.

Les dislocations d'interface n'apparaissent que quand la taille du précipité atteint une valeur critique. Sur la figure 25a, nous présentons un précipité avec un paramètre a_p légèrement plus petit que le paramètre a_M de la matrice. Si le précipité est petit (petit interphase), la différence de paramètre Δa peut être compensée par une contraction locale de la matrice et une élongation du précipité (fig. 25b). Cette situation exige une énergie élastique $E(v)$ fonction du volume du précipité. Pour une valeur critique de celui-ci, il devient énergétiquement plus favorable de relaxer l'énergie élastique $E(v_c)$ et de créer n dislocations coin (fig. 25c) ; cette configuration exige $E(v_c) \geq n \cdot wd$ où w est l'énergie d'une dislocation. Dans notre problème, les énergies élastiques des dislocations \vec{c} et \vec{b} ne sont pas les mêmes ($c = 5,27 \text{ \AA}$, $b = 9,01 \text{ \AA}$), ce qui signifie que la taille critique du précipité nécessaire à leur apparition n'est pas la même et qu'elle est plus importante pour les dislocations \vec{b} . Celles-ci sont donc rarement présentes aux interphases dans nos échantillons parce que les précipités sont trop petits. Nous avons fait un calcul en élasticité isotrope (annexe III) qui montre que le volume du précipité nécessaire à l'apparition des dislocations \vec{b} est environ deux fois supérieur à celui nécessaire pour l'apparition des dislocations \vec{c} . La figure 26 montre deux interphases qui possèdent les deux types de dislocations.

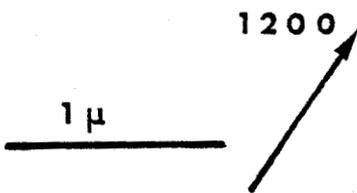


a



$\bar{4}\bar{4}0$

b



c



Fig. 23 a) Lamelles d'exsolution bordées de dislocations \bar{c} coin
 b) Même plage, $g=(400)$ éteint les dislocations \bar{c}
 c) Même plage, $g=(1200)$ éteint les dislocations \bar{c}

BUS
LILLE

Ces interphases correspondent à un précipité nettement plus gros que les précédents qui a été observé dans un pyroxène d'origine différente.

3 - Aspect des taches de diffraction

Nous constatons que sur les diagrammes de diffraction effectués sur la plage de la figure 22, tous les spots (hkl) y compris le spot central (000) sont accompagnés de satellites alignés dans la direction $[001]^*$ (fig. 27). La distance dg entre deux satellites vérifie la relation $\frac{\lambda}{dg} = 900 \text{ \AA}$ où λ est la constante du microscope ; tout se passe donc comme si le champ de déformation des dislocations d'interface était équivalent à un super réseau (de paramètre égal à la distance entre dislocation) qui diffracterait les électrons et produirait les satellites.

4 - Croissance des lamelles

Les dislocations \vec{b} et \vec{c} décrites dans les paragraphes précédents corrigent la différence de paramètre entre les deux réseaux et semblent n'avoir joué aucun rôle dans le processus de croissance.

Nous avons trouvé d'autres dislocations (partielles ?) de vecteur de Burgers parallèles à \vec{c} qui participent aux changements d'épaisseur des lamelles (fig. 28). Ces dislocations sont différentes (contraste, espacement) des dislocations \vec{c} précédentes et nous pensons qu'elles jouent un rôle dans la croissance, mais d'autres investigations sont encore nécessaires pour prouver qu'elles correspondent au mécanisme de Kirby. Il serait notamment intéressant de vérifier que les dislocations marquées A sur la figure 28 sont de type $\vec{b} = \frac{5}{6} \vec{c}$ et que les dislocations marquées B sont de type $\vec{b} = \frac{1}{6} \vec{c}$ (ou réciproquement).

V - ETUDE DES FAUTES D'EMPILEMENT DANS LES LAMELLES

Les lamelles d'exsolution sont suffisamment larges pour permettre une étude du contraste des fautes d'empilement qu'elles contiennent. Il faut cependant obtenir des images avec des plans réflecteurs de la lamelle qui doivent donc être correctement indexés.

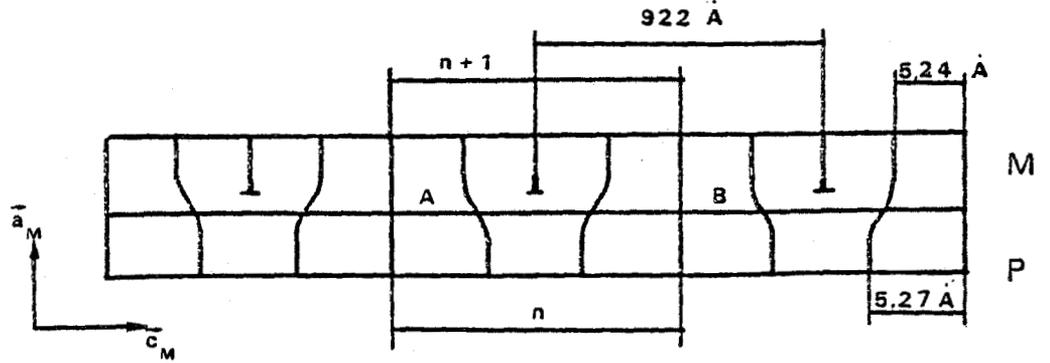


Fig. 24. Si les deux réseaux coïncident en A et B

$$d(AB) = (n+1) \cdot c_M = n \cdot c_P$$

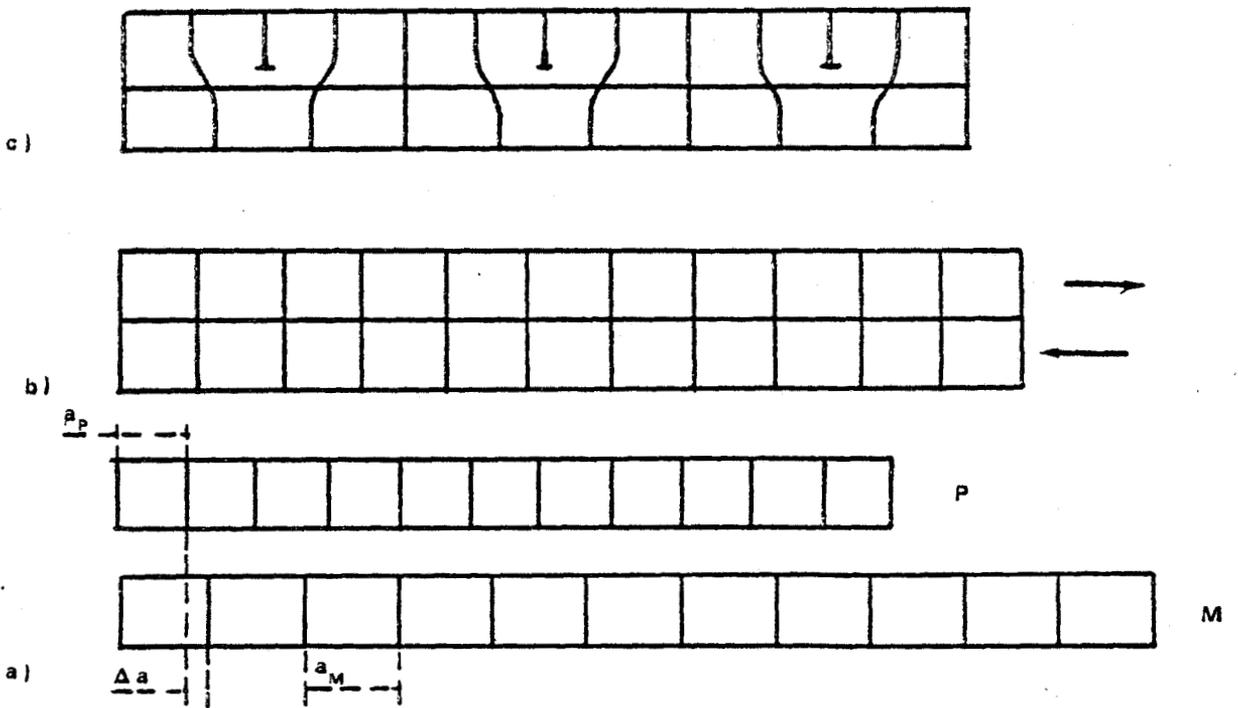


Fig. 25

- a) précipité dont le paramètre a_P est légèrement plus petit que le paramètre a_M de la matrice.
- b) quand le précipité est petit, l'interphase cohérent est obtenu par élongation du précipité et contraction de la matrice.
- c) quand le précipité est plus important, l'interphase est semi-cohérent.



1 - Indexation des taches de diffraction

Nous savons que a_M^* et b_M^* sont respectivement parallèles à a_L^* et b_L^* et que $a_L^* = 2a_M^*$. Cela signifie que les taches de diffraction de type $(2h, k, 0)_M$ de la matrice sont dédoublées par les taches $(hk0)_L$ de la lamelle (sauf si la réflexion est interdite) ; $(440)_M$, $(420)_M$, $(1200)_M$ sont donc associés à $(240)_L$, $(220)_L$, $(600)_L$. Les autres spots de la lamelle peuvent se déduire de ceux-ci par méthode standard d'indexation.

2 - Caractérisation des fautes

Les fautes d'empilement et les dislocations qui les bordent sont dans le plan $(010)_L$, ce qui implique un vecteur de faute de type $\vec{R} = \alpha [100] + \beta [001]$. La faute est hors contraste pour $g = (240)_L$, $(220)_L$, $(600)_L$ (fig. 23) ; le critère d'extinction des fautes d'empilement $\vec{g} \cdot \vec{b} = \text{entier}$ nous permet d'affirmer $\alpha = \pm 1/2$. Nous n'avons pas trouvé d'autres réflexions intenses de la lamelle qui permettent une bonne caractérisation de β .

Quelque soit la valeur de β , ces fautes peuvent être interprêtées en termes de paroi d'antiphase. En effet, la structure des pyroxènes peut-être regardée comme un empilement de chaînes de tétraèdres nommées A et B. Les chaînes A pointent dans la direction $+\vec{a}^*$ et les chaînes B vers $-\vec{a}^*$. Ces chaînes ont même structure car elles se déduisent l'une de l'autre par une rotation d'ordre 2 autour d'un axe parallèle à \vec{b} . La figure 29 montre qu'avec cette description, il est possible de faire une analogie entre une faute de type $\vec{R} = \frac{1}{2} [100] + \beta [001]$ dans la ferroaugite et une paroi d'antiphase dans un super réseau plan. Un modèle similaire a déjà été utilisé par Morimoto [24] pour expliquer l'existence de domaines dans la pigeonite après la transition $C2/C \rightarrow P2_1/c$ (dans cet exemple, les chaînes A et B ne sont pas identiques car elles ne sont pas reliées par une opération de symétrie).

VI - CONCLUSIONS

- Nos résultats sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus dans des orthopyroxènes riches en magnésium. La différence essentielle réside dans la composition des lamelles d'exsolution qui sont dans notre cas formées de ferroaugite et non d'augite.

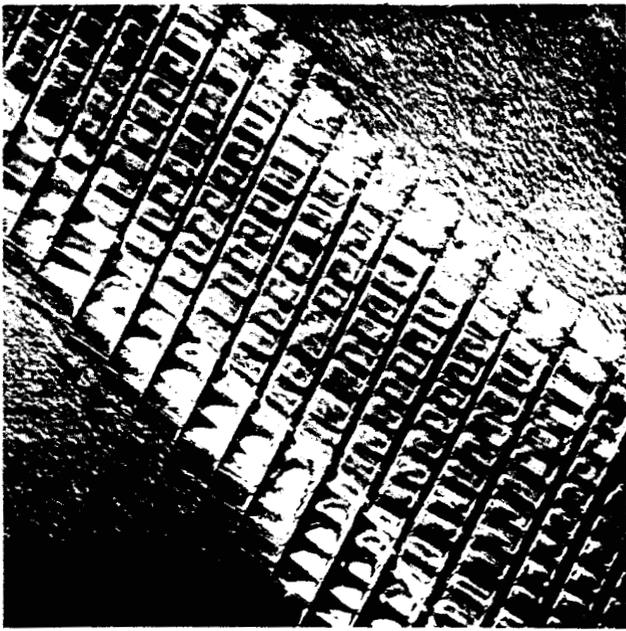
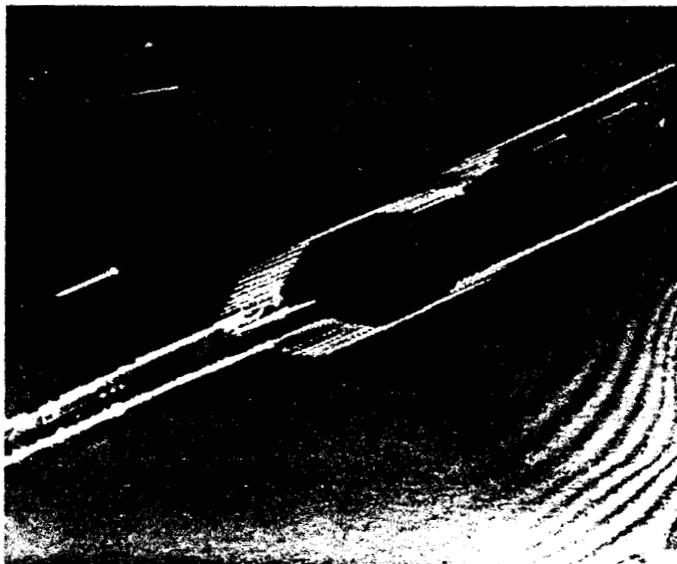


Fig.26 Deux interphases contenant des dislocations \bar{b} et \bar{c} coin

1 μ

Fig. 27 Agrandissement d'une tache de diffraction obtenue sur la plage présentée fig. 22.



1 μ



Fig.28 Dislocations associées aux changements d'épaisseur d'une lamelle

- Il semble difficile de retracer l'histoire géologique de notre échantillon, nous pouvons simplement remarquer qu'il se trouve dans un domaine de composition où les phases pauvres en calcium ne cristallisent généralement plus dans les magmas tholéitiques. Les observations en microscopie électronique semblent également prouver que ce n'est pas une pigeonite inversée, il ne contient en effet qu'un seul type de lamelles.

 - La composition en Mg varie peu entre la matrice et les lamelles, ceci signifie que durant l'exsolution, les atomes de calcium se placent préférentiellement sur les sites occupés par les atomes de fer plutôt que sur ceux occupés par le magnésium. L'explication de ce phénomène réside dans la structure de la matrice ; plusieurs études [25], [26] montrent que dans les orthopyroxènes, le magnésium occupe essentiellement les sites M_1 et le fer les sites M_2 . Le calcium qui ne peut occuper que les sites M_2 (à cause de sa taille) remplace donc préférentiellement le fer pendant le changement de phase.

 - La distribution des lamelles est relativement constante dans tout l'échantillon et nous n'avons pas trouvé de sites préférentiels pour la nucléation. Celle-ci semble donc être homogène.

 - Les dislocations bordant les lamelles ne jouent aucun rôle dans la croissance ; par contre, il en existe d'autres de vecteur de Burgers parallèle à \vec{c} qui participent aux changements d'épaisseur et qui donc devraient intervenir dans le phénomène d'exsolution. La caractérisation complète de ces dislocations pourrait constituer une preuve du mécanisme d'exsolution de Kirby
- Les fautes d'empilement observées dans les lamelles ($\vec{R} = \frac{\vec{a}}{2} + \beta \vec{c}$) sont postérieures à la nucléation (elles n'existent pas dans la matrice) et ne semblent pas participer à la croissance.

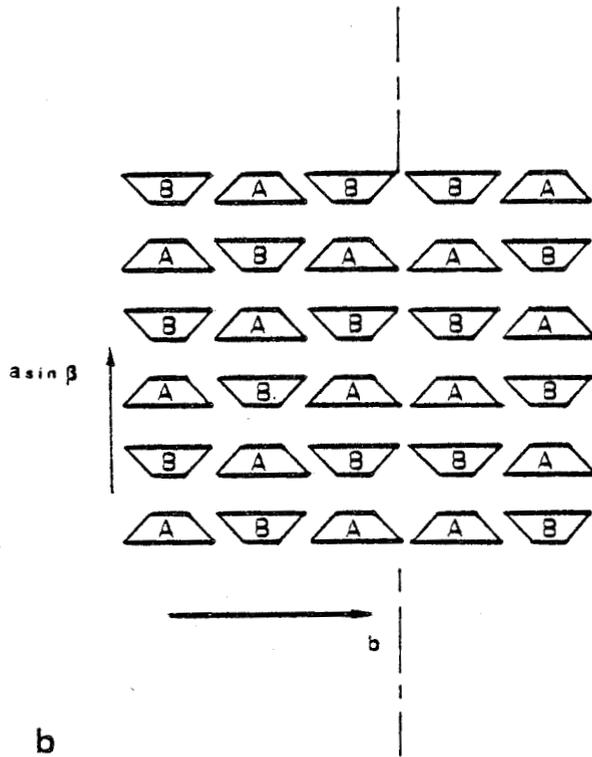
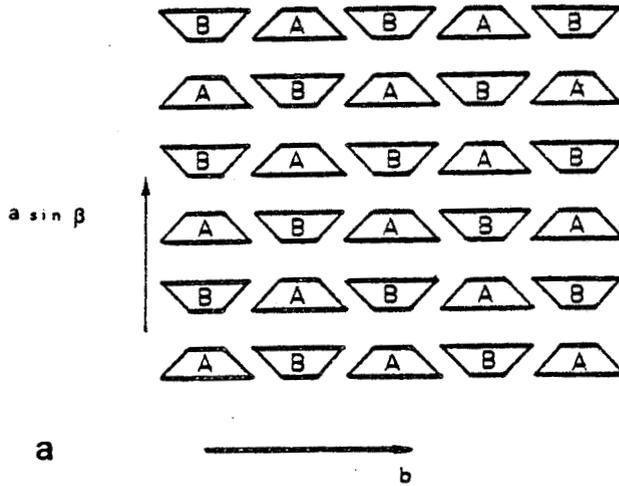


Fig. 29

- a) Empilement de chaînes A et B dans un pyroxène.
 b) Fautte de type $\vec{R} = \frac{1}{2} [100] + 3[001]$ dans le plan (010)



CHAPITRE V

DEFORMATION PLASTIQUE DU SPODUMENE A TEMPERATURE AMBIANTE

I - INTRODUCTION

Le spodumène α est un pyroxène monoclinique. C'est le seul polymorphe du système $\text{Li Al Si}_2 \text{O}_6$ qui existe à l'état naturel ; les deux autres nommés β et γ sont des phases synthétiques de haute température (voir diagramme de phases fig. 30). Jusqu'à présent, les seuls travaux effectués sur les défauts de structure du spodumène sont ceux de Zarka et Authier [27]. Ils ont observé par topographie en rayons X des dislocations de croissance de vecteur de Burgers \vec{c} et des mâcles (100).

Le spodumène est un minéral extrêmement rare qui présente peu d'intérêt en géologie, par contre, l'étude de son comportement plastique peut avoir des implications intéressantes en Sciences des Matériaux. En effet, les analogies de structure entre les phases α , β , γ , laissent supposer que les transformations polymorphiques sont de type martensitique. Pour étudier ces transitions et pour vérifier si un mâclage mécanique est possible, nous avons commencé nos travaux sur ce minéral par des essais de compression uniaxiale sans pression de confinement. Différentes orientations et températures ont été testées mais même à 800°C les échantillons restent fragiles et cassent avant qu'une déformation plastique soit décelable. Dans l'attente d'essais de déformation avec pression de confinement, nous avons créé des défauts de structure dans le spodumène par microindentation à température ambiante, ce procédé permet d'obtenir des contraintes localement très importantes et aussi l'équivalent d'une pression de confinement élevée (jusqu'à 20 kbars [28]).

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Techniques expérimentales

La microindentation est la méthode habituelle de détermination de la dureté (donc de la limite élastique) mais elle permet également une caractérisation des systèmes de glissement par observation en microscopie optique des

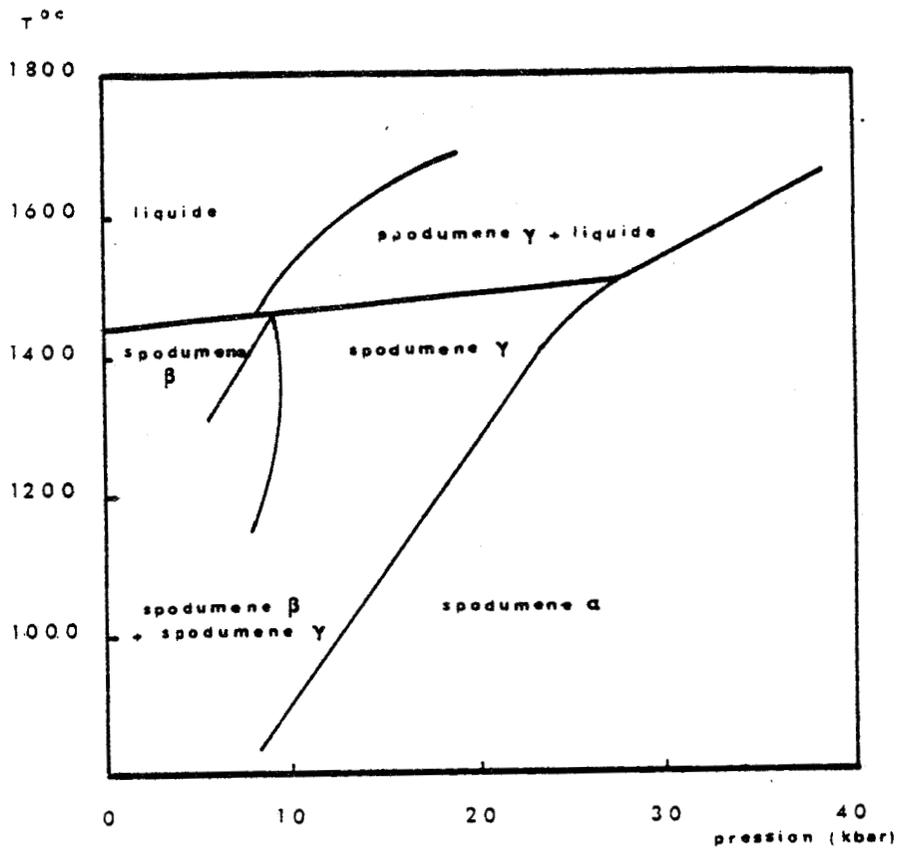


Fig. 30 Diagramme de phases du spodumène [6]

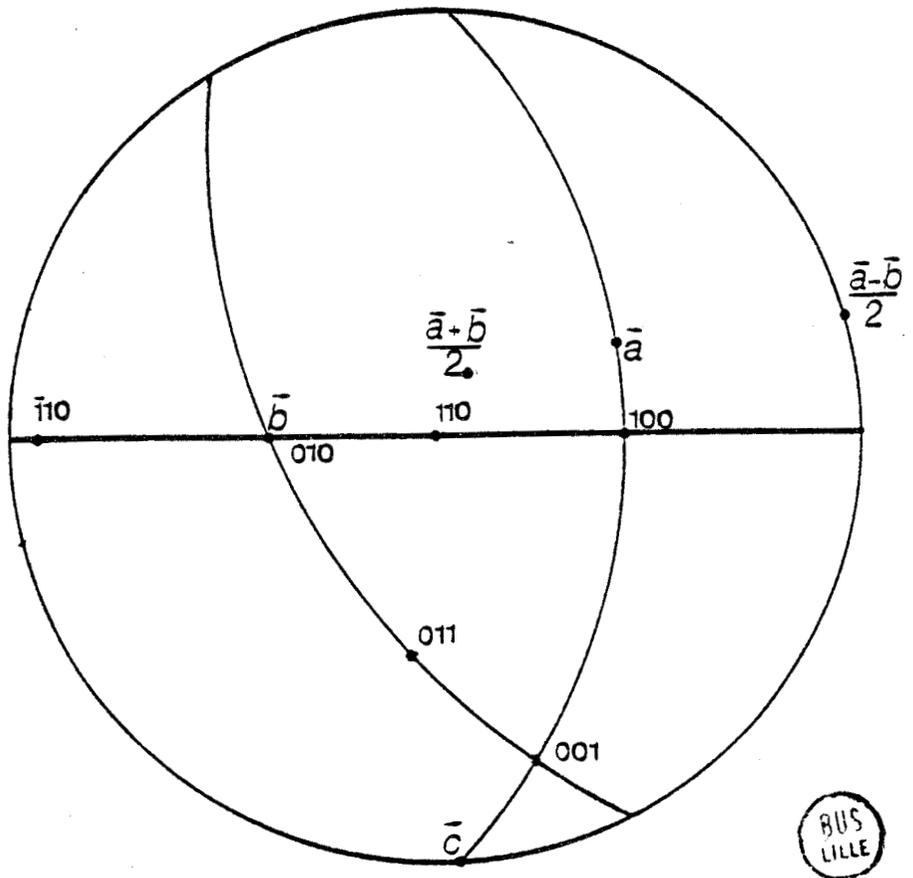


Fig. 31 Plans de glissement et vecteur de Burgers possibles dans le spodumène

lignes de glissement ou par observation directe en microscopie électronique des défauts créés autour de l'indentation.

Nous avons choisi cette dernière méthode ; elle consiste à effectuer un grand nombre de microindentations sur une surface parfaitement polie, d'amincir l'échantillon par bombardement ionique sur la face non indentée et enfin de caractériser en microscopie électronique les défauts ainsi créés. Nous avons orienté nos échantillons de façon à ce que les supposés plans de glissement soient à 45° du plan indenté ce qui correspond sensiblement à un facteur de Schmid maximum. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, ces plans de glissement ne coupent pas les liaisons Si — O (ils sont donc parallèles aux chaînes) et doivent en outre contenir les plus petites périodes du réseau, c'est-à-dire dans l'ordre croissant, \vec{c} (5,21 Å), $\frac{1}{2}(\vec{a} \pm \vec{b})$ *1 (6,21 Å), \vec{b} (8,39 Å) où \vec{a} (9,45 Å). Les seuls plans possibles sont alors (100), (010), (110) ou (1 $\bar{1}$ 0)*2. Deux types d'échantillons ont été utilisés, ils ont été indentés respectivement sur (110) et (011). Le premier cas doit faciliter les glissements \vec{a} ou \vec{b} dans les plans (100) ou (010), le second permet d'activer les dislocations de vecteur de Burgers \vec{c} , \vec{b} et $\frac{1}{2}(\vec{a} - \vec{b})$ dans (100), (010) ou (110). Tous ces plans et directions sont reportés sur la projection stéréographique de la figure 31.

2 - Observation en microscopie électronique

L'observation du spodumène en microscopie électronique à transmission est rendue difficile par l'irradiation rapide sous le faisceau d'électrons des plages observées (fig. 32). Dans le quartz, ce problème a été partiellement surmonté en chauffant les échantillons ($\sim 600^\circ\text{C}$) pendant l'observation [29] [30] ; cette méthode ne donne aucun résultat pour le spodumène.

Nous constatons au contraire qu'à haute température, l'apparition d'une nouvelle phase (des taches supplémentaires apparaissent sur les diagrammes de diffraction) se superpose à l'amorphisation rapide (fig. 33). Nous avons donc dû travailler dans des conditions incommodes car toutes nos observations ont été réalisées avec un faisceau électronique de faible intensité.

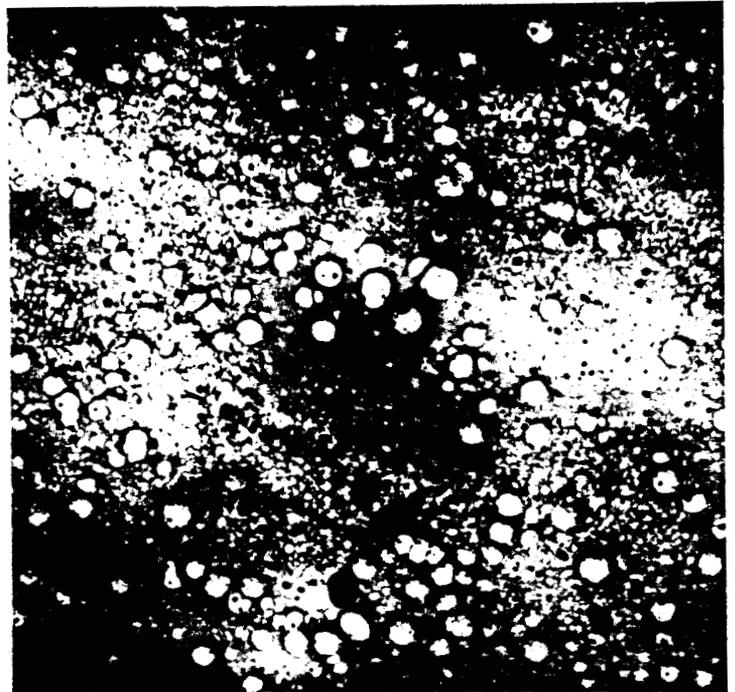
*1 $\frac{1}{2}(\vec{a} \pm \vec{b})$ sont des translations du réseau, en effet, la face (001) est centrée dans la symétrie C2/C.

*2 La direction $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ et le plan (110) sont respectivement équivalents à $\frac{1}{2}(\vec{a} - \vec{b})$ et (1 $\bar{1}$ 0) car ils sont reliés par une opération de symétrie.



Fig. 32 Le contraste des défauts disparaît dans les plages irradiées par le faisceau d'électrons.

Fig. 33 Irradiation sous le faisceau d'électrons à 600°C



0.5 μ



Fig. 34 Une indentation dans un échantillon parallèle à (011)

1 μ



Dans l'échantillon parallèle à (011), nous observons essentiellement des microfractures et des clivages autour des indentations. Il semble qu'aucun glissement n'a été activé, le spodumène présente donc un comportement purement fragile (fig. 34). Par contre, dans les échantillons indentés sur la face (110), des systèmes de glissement sont activés avec des densités très importantes dans le voisinage immédiat des indentations. De telles densités interdisent toute caractérisation. Il nous est alors apparu plus intéressant de nucléer des défauts dans le spodumène en faisant des rayures relativement espacées sur toute sa surface avec des grains de diamant de 6μ . Cette méthode correspond à des déformations moindres (donc densité de défauts faibles) et en outre elle a l'avantage de couvrir l'échantillon de défauts de façon plus homogène, ce qui facilite l'observation et la caractérisation. La figure 35 est un exemple de ces dislocations ; elles apparaissent toutes dissociées avec des largeurs de faute qui peuvent atteindre 5000 Å.

3 - Caractérisation des défauts

La dissociation s'effectue dans le plan (100) qui est donc aussi le plan de glissement des dislocations partielles ; leur vecteur de Burgers est nécessairement du type $\vec{b} = [0, v, w]$. Ces dislocations partielles présentent un fort contraste pour $g = (020)$, $(4\bar{4}0)$ et (002) ce qui signifie que v et w sont tous deux non nuls. Sur la figure 36 qui montre les dislocations avec ces trois conditions de diffraction, nous voyons que la faute d'empilement est hors contraste pour $g = (020)$ et $(4\bar{4}0)$. Le vecteur de faute (qui est aussi le vecteur de Burgers d'une des partielles) est donc de type $\vec{R} = [0, \pm 1/2 w]^*$ avec $w \neq 1/2$. Nous n'avons pas trouvé d'autres réflexions intenses qui permettent l'extinction d'une des partielles ou l'obtention d'un contraste caractéristique pour la faute (frange π , extinction). Nous nous sommes donc efforcés de préciser la valeur de w en utilisant une méthode suggérée par Amelinckx [31].

On étudie le contraste de la frange externe (celle qui se trouve à l'intersection du plan de faute et de la face inférieure de l'échantillon). Nous trouvons que cette frange est noire en champ noir pour $\vec{g}_1 = (00\bar{2})$ et claire

* Dans la suite, nous ne garderons que la valeur $+ 1/2$, les résultats sont tout à fait identiques avec $- 1/2$ (annexe IV).

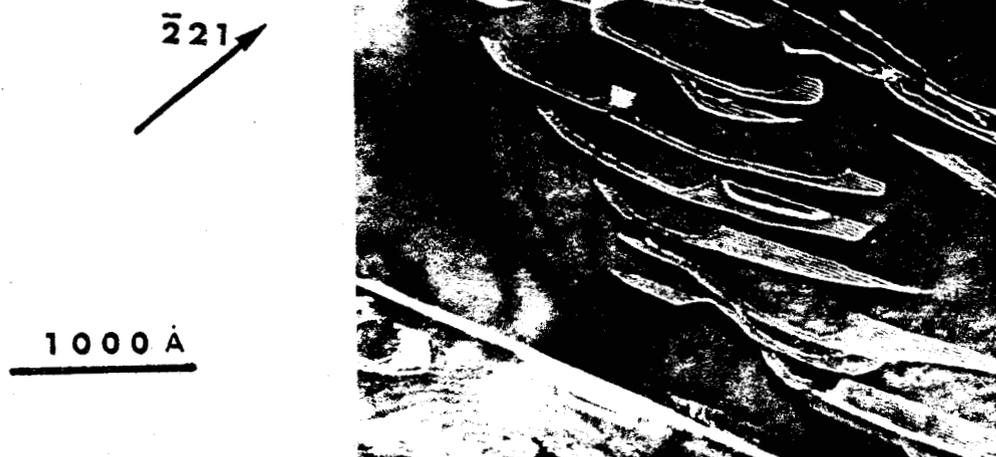


Fig. 35 Dislocations largement dissociées dans un échantillon parallèle à (110)

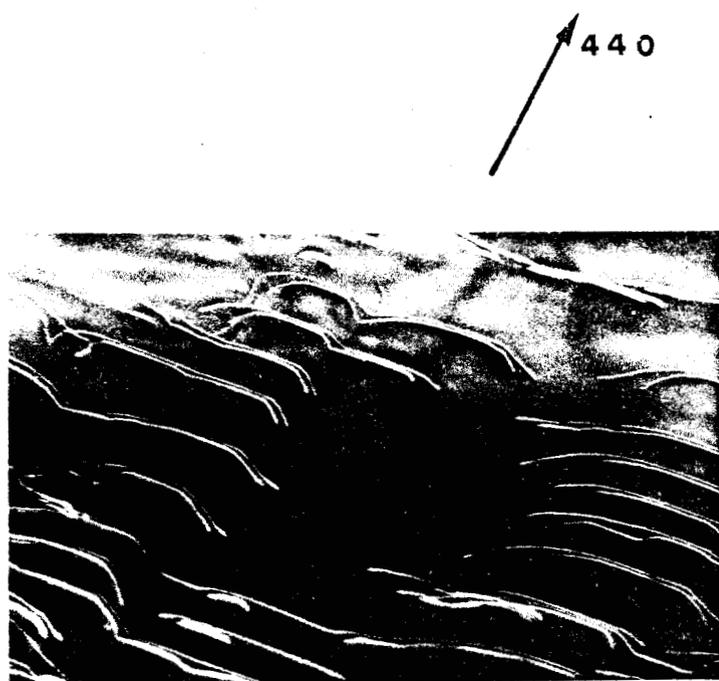


0,25 μ



b

020



c

BUS LILLE

1 μ

Fig. 36

- a) Pour $g = (00\bar{2})$, la faute d'empilement est en contraste.
- b) Même plage pour $g = (020)$, la faute d'empilement est hors contraste.
- c) Autre plage, pour $g = (440)$, la faute d'empilement est hors contraste.

en champ noir pour $\vec{g}_2 = (11\bar{1})$ (fig. 37). La théorie dynamique [32] prévoit que ces contrastes correspondent respectivement à $\sin \alpha_1 > 0$ et $\sin \alpha_2 < 0$ avec $\alpha_i = 2\pi \vec{g}_i \cdot \vec{R}$. Il est possible de déduire de ces deux inéquations deux encadrements pour w (Annexe IV) : $-\frac{1}{4} < w_1 < 0$ et $\frac{3}{4} < w_2 < 1$. w_1 et w_2 correspondent en fait à la même faute car $\vec{R}_1 = \frac{1}{2} \vec{b} + w_1 \vec{c}$ et $\vec{R}_2 = \frac{1}{2} \vec{b} + w_2 \vec{c}$ diffèrent d'une translation du réseau : \vec{c} (fig. 38). Cependant, ces encadrements de w ne sont pas équivalents ; en effet, les dissociations $[\vec{b} \rightarrow (\frac{\vec{b}}{2} + w_i \vec{c}) + (\frac{\vec{b}}{2} - w_i \vec{c}), i = 1, 2]$ ne sont pas les mêmes. La solution $-\frac{1}{4} < w_1 < 0$ est énergétiquement la plus favorable, elle correspond aux plus faibles énergies pour les dislocations partielles (vecteurs de Burgers plus courts) et au plus grand gain d'énergie pour la dissociation (l'angle entre les vecteurs de Burgers des partielles est plus faible que dans le cas $\frac{3}{4} < w_2 < 1$)^{*}.

Nous pensons donc que le vecteur de faute est $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} + w \vec{c}$ avec $-\frac{1}{4} < w < 0$ et que la dissociation est de type $\vec{b} \rightarrow (\frac{\vec{b}}{2} + w \vec{c}) + (\frac{\vec{b}}{2} - w \vec{c})$

III - MODELE STRUCTURAL DU GLISSEMENT

1 - Structure du spodumène

Ces essais de déformation (par compression ou par indentation) mettent en évidence dans le spodumène deux particularités :

- 1) l'absence à basse température de glissement \vec{c} , alors que \vec{c} est la plus petite période du réseau ;
- 2) la présence de fautes d'empilement de très faible énergie.

La compréhension de ces phénomènes nécessite une étude approfondie de la structure cristalline du spodumène α . Elle a été déterminée par Warren et Biscoe [33] puis raffinée par Clark [34] et par Grahan [35]. C'est un pyroxène monoclinique de symétrie C2 (très proche d'un C2/C mais où le long d'une chaîne deux tétraèdres adjacents ne sont pas tout à fait identiques). La maille élémentaire contient 4 Li AL Si₂ O₆ et ses paramètres sont $a = 9,45 \text{ \AA}$, $b = 8,35 \text{ \AA}$, $c = 5,21 \text{ \AA}$ et $\beta = 110^\circ 10'$ (fig. 39). Comme le laissent prévoir les rayons des cations, les

* pour $-\frac{1}{4} < w_1 < 0$, l'angle entre les vecteurs de Burgers des partielles varie entre 0 et 23° alors que pour $\frac{3}{4} < w_2 < 1$ il varie entre 86° et 102° .

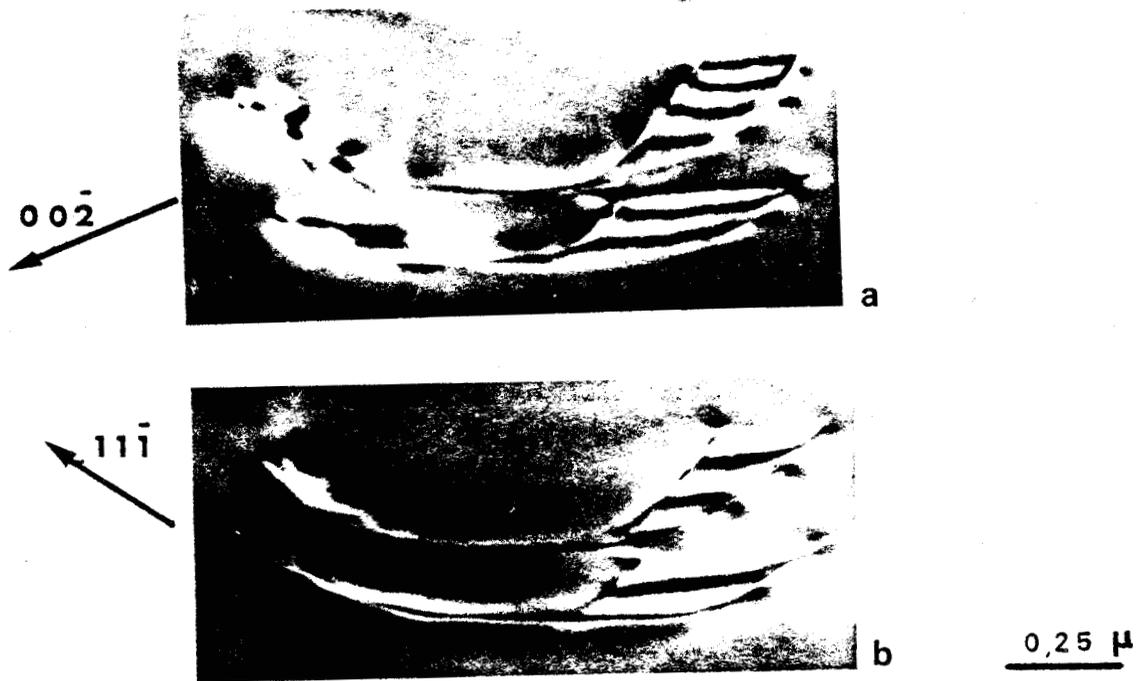


Fig. 37

- a) La frange externe est noire pour $g = (00\bar{2})$ en champ noir.
 b) La frange externe est claire pour $g = (11\bar{1})$ en champ noir.

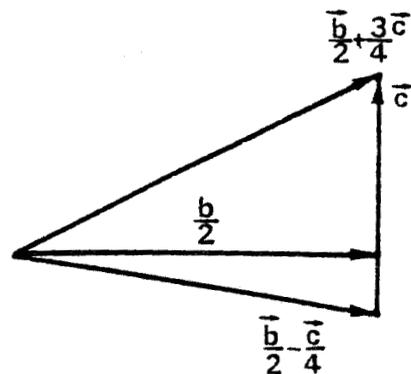


Fig. 38

Les vecteurs de faute $\vec{R}_1 = \frac{\vec{b}}{2} - \frac{1}{4}\vec{c}$ et $\vec{R}_2 = \frac{\vec{b}}{2} + \frac{3}{4}\vec{c}$ diffèrent d'une translation du réseau : \vec{c} .

BUS
LILLE

sites M_1 et M_2 sont occupés respectivement par Al^{3+} et Li^+ ($r_{Al^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$, $r_{Li^+} = 0,76 \text{ \AA}$). Les chaînes $(Si O_3)_\infty$ sont presque complètement étendues, en effet, l'angle entre trois atomes de liaison consécutifs ($O_3 - O_3 - O_3$) vaut $170,5^\circ$, la figure 40 est une représentation simplifiée de cette structure.

2 - Etude du frottement de réseau

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les systèmes de glissement susceptibles d'être activés sont $[001]$ (h k o), $\frac{1}{2} [110]$ ($1\bar{1}0$), $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$ (110), $[010]$ (100) et enfin $[100]$ (010) (ces systèmes respectent les liaisons Si — O). Dans tous les cas, durant le glissement des atomes d'oxygène situés de part et d'autre du plan de glissement passent par des positions où la distance qui les sépare est inférieure à la somme de leur rayon ionique (fig. 41 a) ; dans un modèle de sphère dure il y a alors dilatation du cristal (fig. 41 b). Ce phénomène constitue une friction de réseau qui peut être surmontée à haute température mais qui joue un rôle très important à froid. Pour tous les systèmes proposés, nous avons dénombré le nombre d'atomes d'oxygène qui participent à ce frottement ainsi que leur interpénétration dans la position la plus défavorable rencontrée durant le glissement (tableau I) (fig. 42). Ces valeurs ont été calculées sur un modèle simplifié analogue à celui de la figure 40. Il est clair que ce phénomène est toujours important et qu'il constitue un frottement de réseau non négligeable. Il apparaît également que seuls les glissements dans (100) soient raisonnablement envisageables.

De tels arguments ont déjà été utilisés par Raleigh et al. [17] pour interpréter le comportement plastique de l'enstatite.

Il est possible de diminuer le frottement de réseau associé au glissement des dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} ou \vec{c} dans (100) en modifiant les déplacements atomiques le long du plan de glissement. Pour déterminer ces modifications, nous considérerons le spodumène comme un empilement presque compact d'ions O^{2-} et nous ferons une analogie avec les dislocations partielles de Shokley dans les structures cubiques à faces centrées [36].

3 - Dissociation dans le plan (100)

Dans l'approximation ionique, le spodumène se décrit comme un empilement presque compact d'ions O^{2-} dans lequel entre les plans denses s'intercalent des couches de cations qui contiennent alternativement Si^{4+} ou Al^{3+} , Li^+ (fig. 43).

Le glissement s'effectue nécessairement dans les couches qui contiennent les ions Al^{3+} et Li^+ , en effet dans les autres couches, il y aurait rupture de liaisons $Si - O$.

La figure 44 représente un plan d'atomes d'oxygène où sont indiqués : Al^{3+} , Li^+ , le déplacement relatif au glissement \vec{b} et ceux qui par analogie aux CFC réduisent le frottement de réseau. La structure n'étant pas exactement compacte, ce frottement reste plus important que dans les CFC mais est considérablement réduit par rapport à la dislocation parfaite. Ce nouveau trajet pour les atomes est le seul que nous ayons trouvé pour le glissement \vec{b} . Il ne semble pas en exister d'équivalents simples pour le glissement \vec{c} , il n'est donc pas étonnant que seul le système $[010] (100)$ soit activable à température ambiante.

Ce mode de glissement avec frottement moins important correspond en fait à la décomposition du glissement \vec{b} en six déplacements élémentaires ; il peut donc y avoir six partielles dont les vecteurs de Burgers sont :

$$\vec{b}_1 = \vec{AB} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{10}, \quad \vec{b}_2 = \vec{BC} = \frac{\vec{b}}{6} - \frac{\vec{c}}{3}, \quad \vec{b}_3 = \vec{CD} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{15}, \quad \vec{b}_4 = \vec{DE} = \frac{\vec{b}}{10} - \frac{\vec{c}}{12},$$

$$\vec{b}_5 = \vec{EF} = \frac{\vec{b}}{5} + \frac{\vec{c}}{3}, \quad \vec{b}_6 = \vec{FG} = \frac{\vec{b}}{5} - \frac{\vec{c}}{12}.$$

Ces dislocations partielles bordent cinq fautes d'empilement : $\vec{R}_1 = \vec{AB} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{10}$, $\vec{R}_2 = \vec{AC} = \frac{\vec{b}}{3} - \frac{7}{30}\vec{c}$, $\vec{R}_3 = \vec{AD} = \frac{\vec{b}}{2} - \frac{\vec{c}}{6}$,

$$\vec{R}_4 = \vec{AE} = \frac{3}{5}\vec{b} - \frac{3}{12}\vec{c}, \quad \vec{R}_5 = \vec{AF} = \frac{4}{5}\vec{b} + \frac{\vec{c}}{12}.$$



Seule la troisième faute est observée en microscopie électronique ; nous avons en effet caractérisé une faute de type $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} + w\vec{c}$ avec $-1/4 < w < 0$. Le fait que les autres dissociations ne soient pas observables est probablement lié à leur trop forte énergie de faute. Il est difficile d'évaluer ces énergies mais nous pouvons cependant faire quelques remarques.

IV - REMARQUES

1) Comme nous l'avons vu dans le chapitre réservé aux phénomènes d'exsolution, les pyroxènes peuvent être regardés comme des empilements de chaînes de tétraèdres $(SiO_3)_\infty$. Toutes les fautes, tous les interphases et toutes les parois d'anti-phases observés et caractérisés jusqu'à présent dans les pyroxènes conservent un empilement régulier (fig. 45) ; cette disposition des chaînes doit donc être une position de basse énergie [37][38]. Dans notre exemple, seule la composante suivant \vec{b} des fautes attendues modifie l'empilement, en effet, la composante

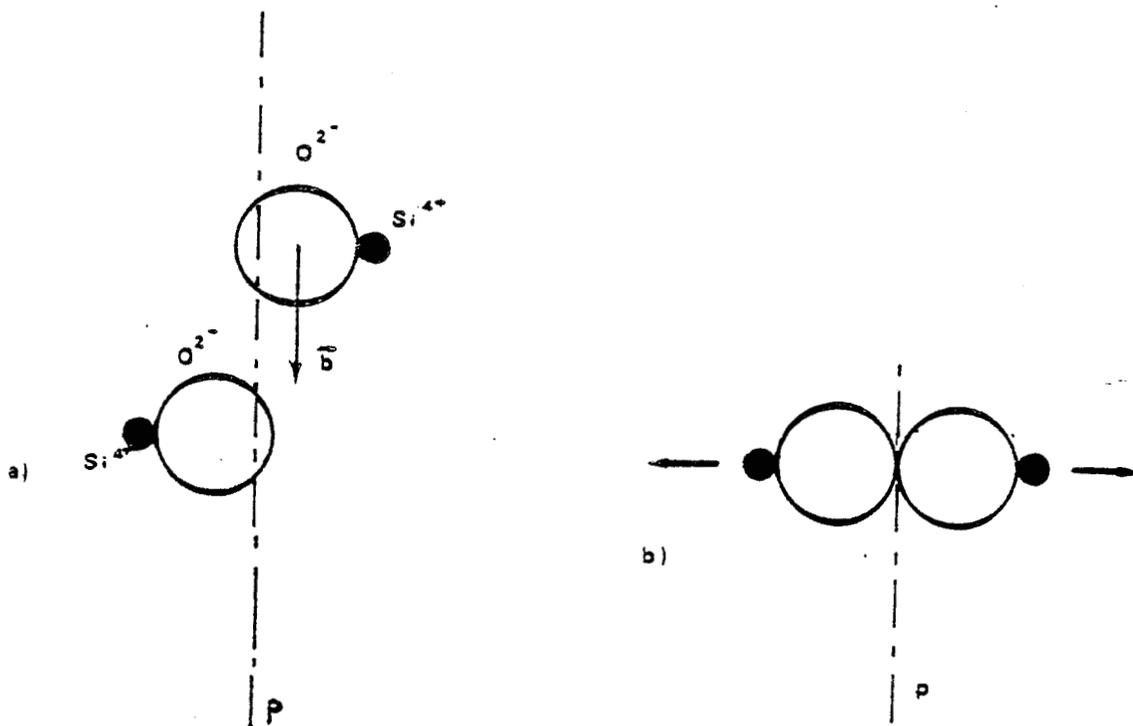
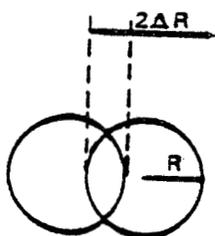


fig. 41

a,b Schematisation du frottement de réseau. Dans un modèle de sphères dures, quand la distance entre IONS O^{2-} est inférieure à la somme des rayons ioniques, les IONS. s'écartent du plan de glissement.



SYSTEMES DE GLISSEMENT	PROPORTIONS D'ATOMES EPINGLES LE LONG DU PLAN DE GLISSEMENT	$\frac{\Delta R}{R}$
$[100]$ (010)	100%	80%
$[001]$ (010)	100%	43%
$[001]$ (100)	100%	13%
$[001]$ (110)	66%	43%
$\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$ (110)	33%	30%
$[010]$ (100)	33%	13%

Fig. 42 Nous évaluons le frottement de réseau en calculant $\frac{\Delta R}{R}$.

TABEAU 1



suivant \vec{c} déplace les chaînes parallèlement à elles-mêmes. Le déplacement suivant \vec{b} qui permet de conserver un empilement régulier est $1/2$, ce qui signifie que seule la faute $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} - 0,17 \vec{c}$ est susceptible d'être de basse énergie.

2) Un deuxième critère de basse énergie pour cette faute doit être la bonne coordination de Al^{3+} et Li^+ . Les indentations étant réalisées à température ambiante, il ne peut y avoir ni cisaillement synchrone (Synchro Shear) ni diffusion des cations. Nous supposons également que les cations restent sur le plan d'oxygène inférieur de nos dessins (les résultats sont identiques s'ils restent sur le plan supérieur). Dans ce cas, alors que Al^{3+} et Li^+ sont hexacoordonnés dans la structure initiale (fig. 46 a), ils semblent être tétracoordonnés dans la faute $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} - 0,17 \vec{c}$ (fig. 46 b). Ces dernières coordinations peuvent être considérées comme correctes car ce sont celles du spodumène γ [39].

3) Un examen attentif des structures montre qu'un empilement de fautes de type $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} - 0,17 \vec{c}$ sur des plans successifs du spodumène α donne une structure très voisine du spodumène γ . Celle-ci peut être obtenue en ajoutant à la faute quelques distorsions des chaînes $(Si O_3)_\infty$. Cette remarque sera développée dans des travaux ultérieurs, en effet, des essais de compression devant faciliter la transition $\alpha \rightarrow \gamma$ sont en cours de réalisation dans une machine de compression permettant le confinement.

V - CONCLUSIONS

Ces essais d'indentation à basse température mettent en évidence dans le spodumène α un seul système de glissement ($[010], (100)$) et une faute de faible énergie de vecteur $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} + w \vec{c}$ avec $-\frac{1}{4} < w < 0$.

Un modèle de sphères rend parfaitement compte de l'unicité du système de glissement et nous permet par analogie avec les dislocations partielles de Shockley dans les cubiques faces centrées de justifier la dissociation.

La très faible énergie de la faute n'a pu être comprise, mais nous avons montré que celle-ci vérifiait deux critères simples de basse énergie :

- 1) conserver un empilement régulier de chaînes de tétraèdres ;
- 2) respecter la coordination des cations.

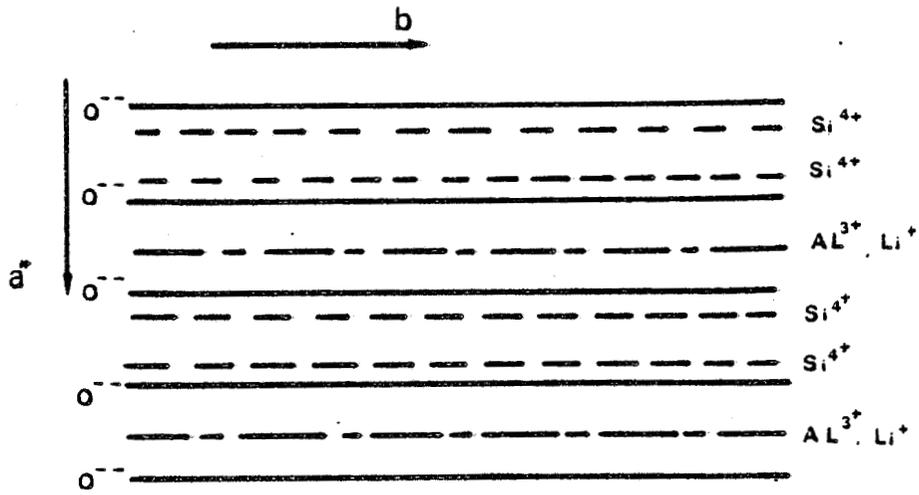


Fig. 43 Empilement compact d'ions O^{2-} dans le spodumène, Si^{4+} en position tétraédrique, Al^{3+} et Li^+ en position octaédrique

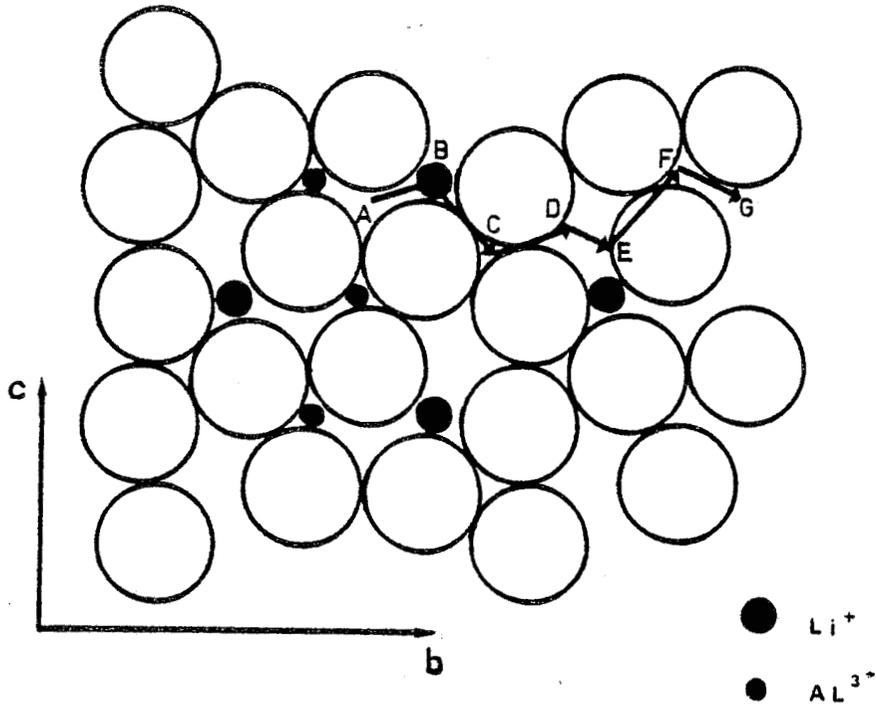


Fig. 44 Plan dense d'ions O^{2-} dans le spodumène. Les flèches indiquent les déplacements atomiques qui réduisent le frottement de réseau.

Enfin, il faut noter que ce comportement plastique est propre à la déformation basse température et est probablement très différent de la plasticité haute température. L'activation thermique peut en effet rendre le frottement de réseau négligeable et donc permettre l'activation d'autres systèmes de glissement.

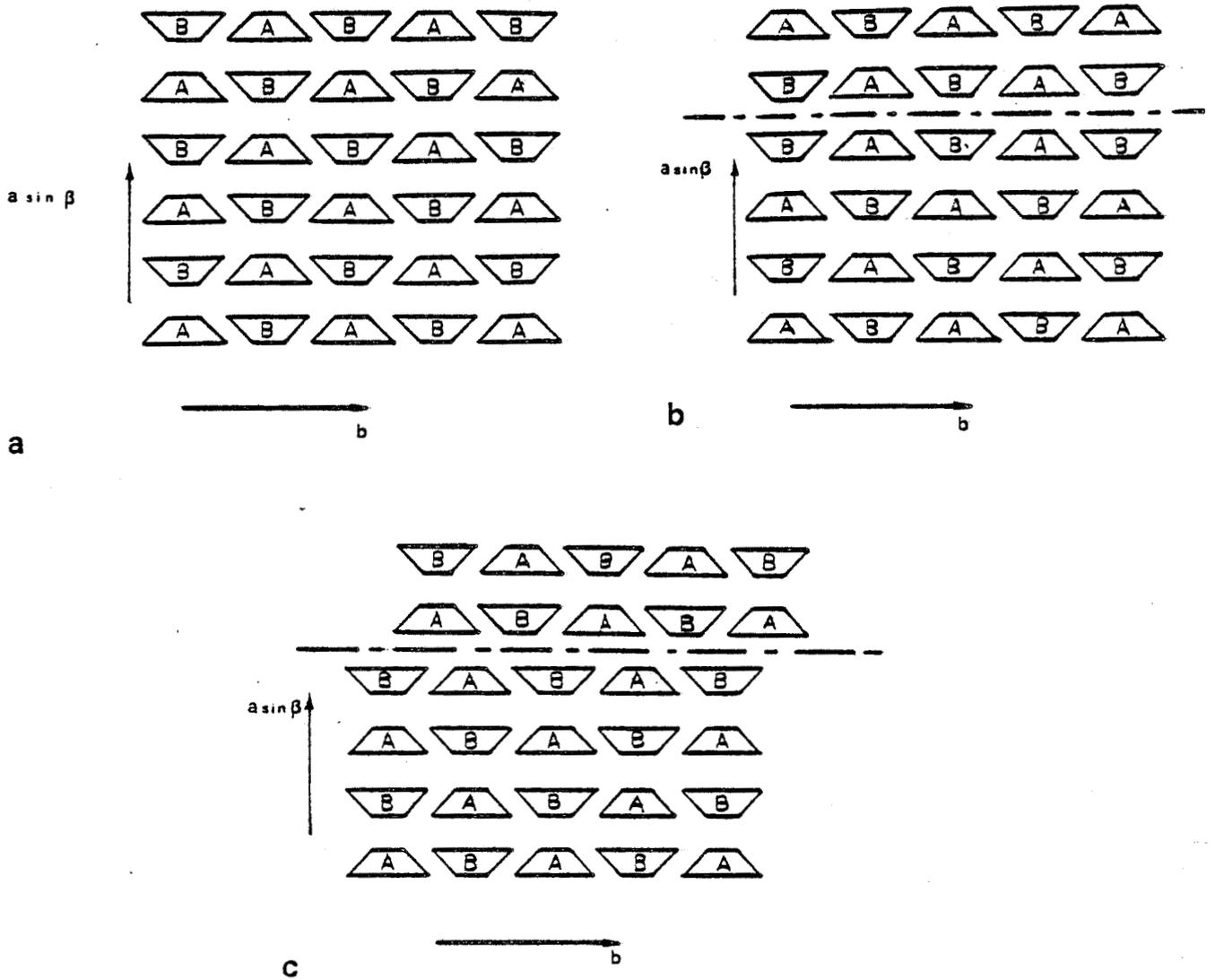


Fig. 45

a) Empilement de chaînes A et B dans le spodumène.

b) Faute $\vec{R} = \frac{1}{2}$ dans (100) : l'empilement est conservé.

c) Faute $\vec{R} = \frac{1}{\alpha}$ dans (100) avec $\alpha \neq 2$: l'empilement n'est pas conservé.

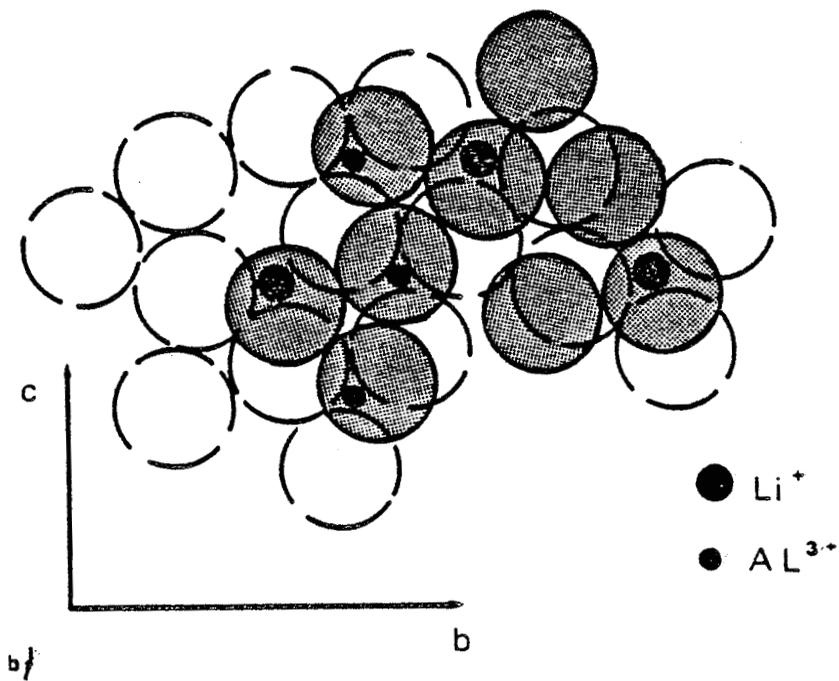
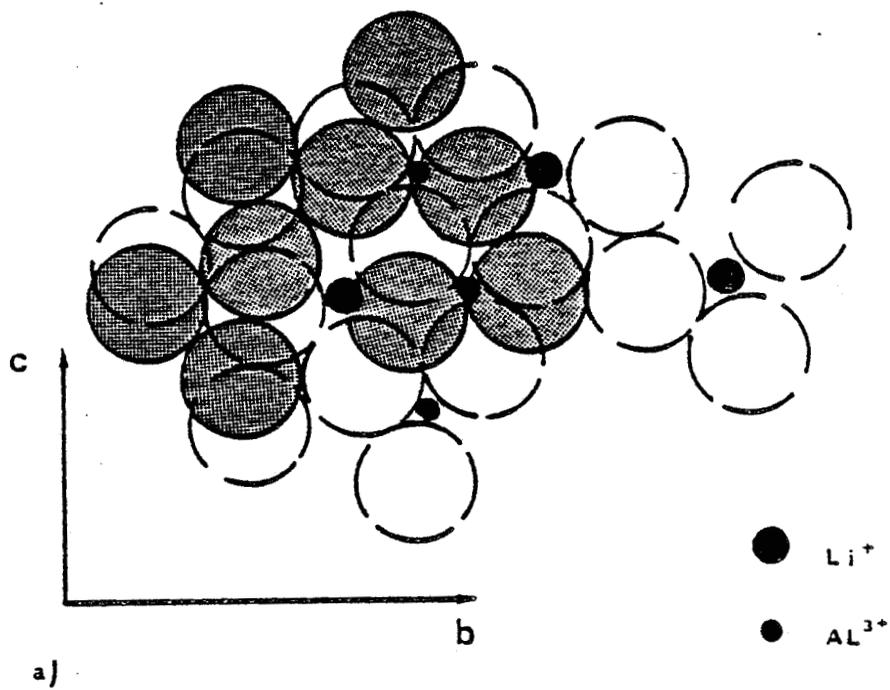


Fig. 46

- a) Structure du spodumène, Al³⁺ et Li⁺ sont hexacoordonnés.
- b) Structure de la faute $\vec{R} = \frac{1}{2}\vec{a} - \frac{1}{3}\vec{c}$
 Al³⁺, Li⁺ semblent être tétracoordonnés.

CHAPITRE VI
DEFORMATION DE L'ENSTATITE A BASSE TEMPERATURE

I - INTRODUCTION

L'enstatite est un pyroxène de formule $(\text{Mg, Fe})_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$ (avec $\frac{[\text{Fe}]}{[\text{Si}]} < 10 \%$), sa structure cristalline a été déterminée par Warren [40] puis par Morimoto et Koto [41]. C'est un orthopyroxène de symétrie PbCa qui contient deux types de chaînes $(\text{Si O}_3)_\infty$: les chaînes A presque étendues ($\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3 = 161^\circ$) et les chaînes B repliées ($\text{O}_3 - \text{O}_3 - \text{O}_3 = 140^\circ$). La maille élémentaire contient $8(\text{Mg, Fe})_2 \text{Si}_2 \text{O}_6$ et ses paramètres sont $a = 18,21 \text{ \AA}$, $b = 8,81 \text{ \AA}$ et $c = 5,18 \text{ \AA}$ [6].

La transformation ortho-clinoenstatite rare dans les conditions naturelles de déformation ($\dot{\epsilon} \approx 10^{-13} \text{ s}^{-1}$) est souvent observée dans les fragments de météorites qui ont subi des déformations rapides à haute température (c'est bien ce que prévoit le diagramme présenté par Raleigh et Kirby fig. 16). Nous nous sommes placés dans des conditions de déformation encore plus externes en examinant les dislocations produites par indentation à température ambiante (donc déformation à grande vitesse et à basse température). Ce procédé expérimental est facile à mettre en oeuvre et il permet d'étudier les mécanismes de déformation (fracture, glissement ou transformation de phase). En principe, la microindentation de l'enstatite correspond d'après le diagramme de la figure 16 à une déformation par changement de phase. Nos observations en MET montrent en fait que l'on active du glissement et que les dislocations sont dissociées suivant une réaction qui ne correspond pas à celle qui engendrait la transformation de phase. Ceci montre que dans le diagramme de Raleigh et Kirby, le domaine de changement de phase $\text{OE} \rightarrow \text{CE}$ doit être complété par une limite inférieure du côté des grandes vitesses de déformation et des faibles températures.

Dans les paragraphes suivants, nous discutons les raisons de l'apparition de cette nouvelle dissociation et nous suggérons que la dissociation qui génère le changement de phase ($\vec{c} \rightarrow \frac{5}{6} \vec{c} + \frac{1}{6} \vec{c}$) ne peut se produire à température ambiante car elle s'accompagne d'un cisaillement synchrone des cations qui nécessite une activation thermique.



a)

0,5 μ

202



b)

Fig. 47

a) Dislocations \vec{b} , les dislocations \vec{c} sont éteintes.

b) Même plage, dislocations \vec{c} , les dislocations \vec{b} sont éteintes.



II - OBSERVATION EN MET

Comme pour le spodumène, les échantillons d'enstatite ont été rayés sur toute leur surface par des grains de diamant, cette méthode permet d'obtenir des densités faibles de défauts ce qui facilite leur caractérisation. Nous avons utilisé un seul type d'échantillons, en effet, les structures des pyroxènes sont toutes très voisines et comme pour le spodumène, nous estimons que seul le glissement dans (100) peut raisonnablement être envisagé*. Les lames utilisées sont parallèles au plan (301) de façon à ce que le plan (100) soit incliné à 45° dans la lame mince. Alors que dans le spodumène un seul système de glissement était activé, nous observons des dislocations de vecteurs de Burgers \vec{b} et \vec{c} dans l'enstatite ; ces dislocations n'ont pas de directions préférentielles mais glissent toutes dans le plan (100).

- Les dislocations \vec{b} ne sont pas dissociées et sont hors contraste pour $g = (202)$ et $(20\bar{2})$ (fig. 47 a) (le critère $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ est en général bien vérifié dans les pyroxènes).
- Les dislocations \vec{c} présentent un contraste quadruple (fig. 48) et sont éteintes pour $g = (060)$, (020) , (440) (fig. 47 b). La caractérisation de cette dissociation est encore incomplète. En effet, la largeur des fautes latérales est généralement trop faible pour permettre l'étude du vecteur de déplacement. La figure 49 correspond à une observation assez exceptionnelle avec $g = (202)$; près de la surface de l'échantillon, la dissociation est anormalement large et le système de franges est visible, cet élargissement est un effet des forces images. Nous déduisons de cette figure que la faute centrale est de type $\vec{R} = \frac{\pm \vec{c}}{2}$ ($\vec{g} \cdot \vec{R} = \text{entier}$ pour $\vec{g} = (202)$).

Nous n'avons jamais observé de systèmes de franges dans la faute centrale, en effet, excepté $g = (202)$ et $(20\bar{2})$, les réflexions accessibles ont des distances d'extinction trop grandes pour permettre l'observation d'un système de franges dans une faute de 500 Å de large.

* Dans les autres plans, le frottement de réseau est trop important
cf. Chapitre V - tableau I.

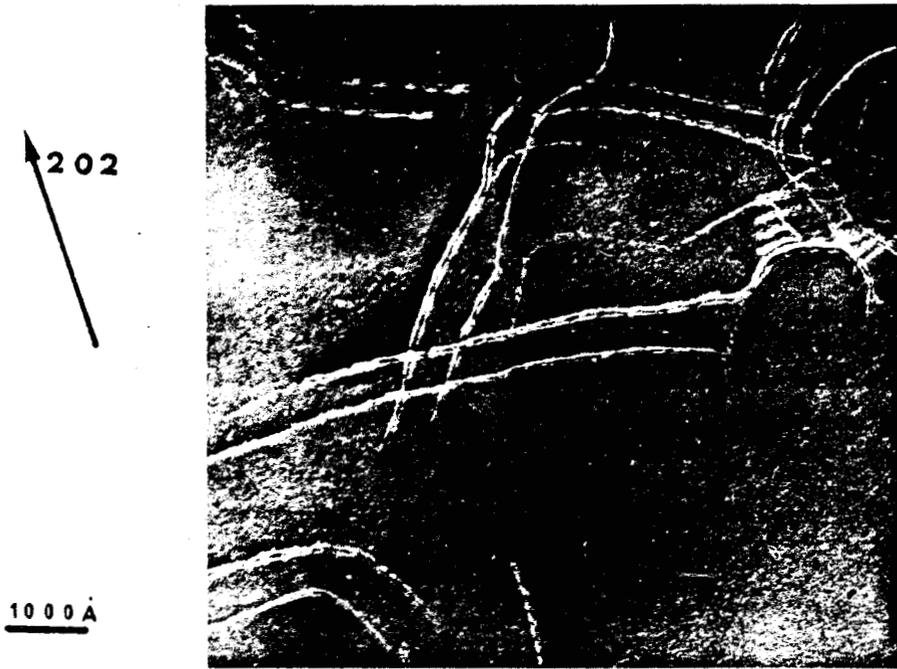


Fig . 48 Dislocations \bar{C} dissociées en 4 partielles .

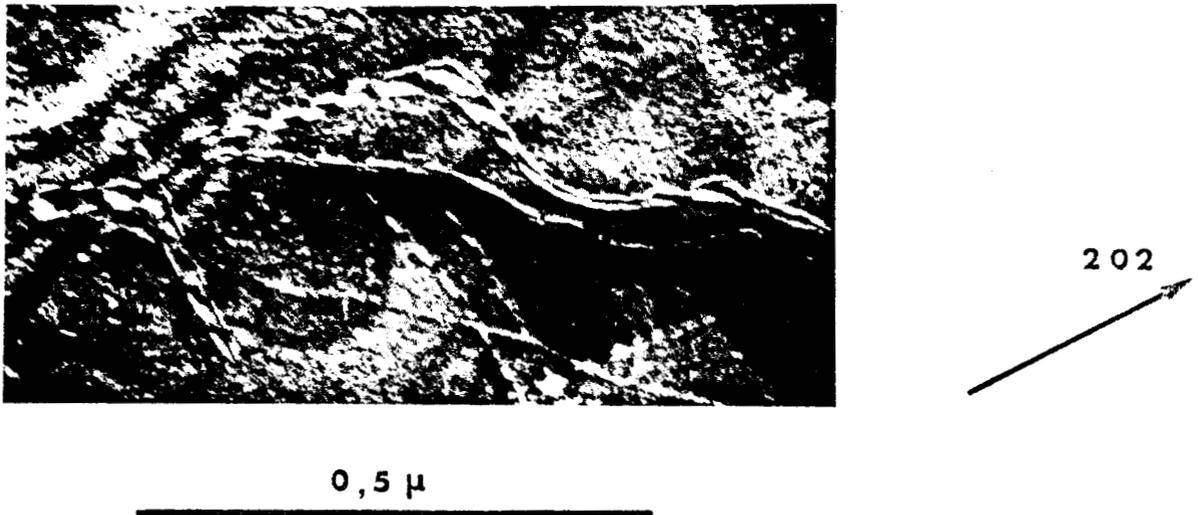


Fig . 49 La faute centrale est hors contraste , un système de franges est visible dans une faute latérale .



III - ETUDE STRUCTURALE DU GLISSEMENT

1 - Glissement \vec{b}

Pour décrire le comportement plastique de l'enstatite, nous développons un modèle structural analogue à celui que nous avons utilisé pour le spodumène. La structure cristalline est considérée comme un empilement presque compact d'ions O^{2-} dans lequel les cations sont placés en position intersticielle (fig. 50). Le glissement et la dissociation des dislocations sont localisés dans les couches qui contiennent les cations Mg^{2+} , Fe^{2+} , en effet, sur les autres couches il y aurait rupture de liaison Si—O.

Sur la figure 51 qui représente un plan dense d'atomes d'oxygène, nous constatons que les déplacements atomiques peuvent être légèrement modifiés de façon à réduire le frottement de réseau qui agit sur les dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} . Ce frottement reste plus important que dans les structures cubiques à faces centrées mais est considérablement réduit par rapport au déplacement initial. Cette décomposition en six mouvements élémentaires peut conduire à la formation de cinq fautes d'empilement : $\vec{R}_1 = \vec{AF} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{R}_2 = \vec{AG} = \frac{\vec{b}}{3}$, $\vec{R}_3 = \vec{AH} = \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{R}_4 = \vec{AI} = \frac{7}{10}\vec{b} + \frac{\vec{c}}{6}$, $\vec{R}_5 = \vec{AJ} = \frac{8\vec{b}}{10} + \frac{\vec{c}}{3}$. Ces fautes seraient bordées de six dislocations partielles : $\vec{b}_1 = \vec{AF} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{b}_2 = \vec{FG} = \frac{\vec{b}}{6} - \frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{b}_3 = \vec{GH} = \frac{\vec{b}}{6} + \frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{b}_4 = \vec{HI} = \frac{\vec{b}}{5} - \frac{\vec{c}}{6}$, $\vec{b}_5 = \vec{IJ} = \frac{\vec{b}}{10} + \frac{\vec{c}}{6}$, $\vec{b}_6 = \vec{JK} = \frac{\vec{b}}{5} - \frac{\vec{c}}{3}$.

Il n'est pas possible d'évaluer les énergies de ces fautes mais nous pouvons comme pour le spodumène utiliser deux critères de basse énergie (qui nous paraissent simples et réalistes) et déterminer quelles sont les fautes qui les vérifient.

Ces critères sont :

- 1) conserver un empilement régulier des chaînes $(Si O_3)_\infty$ (fig. 29, 45);
- 2) respecter la coordination des cations.

La déformation s'effectuant à froid, il n'y a donc ni cisaillement synchrone ni diffusion des cations et nous supposons que ceux-ci restent sur la couche inférieure de nos dessins (les résultats seraient identiques s'ils étaient liés à la couche supérieure).

Seule la faute $\vec{R}_3 = \vec{AH} = \frac{\vec{b}}{2} + \frac{\vec{c}}{3}$ vérifie le premier critère, en effet, seule une composante $\frac{1}{2}$ suivant \vec{b} peut conserver un empilement régulier des chaînes

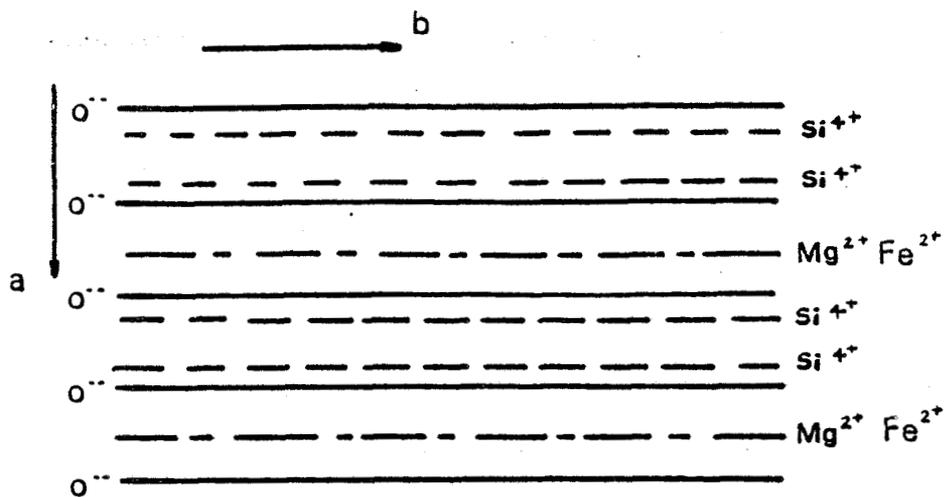


Fig. 50 Empilement d'ions O^{2-} dans l'enstatite.

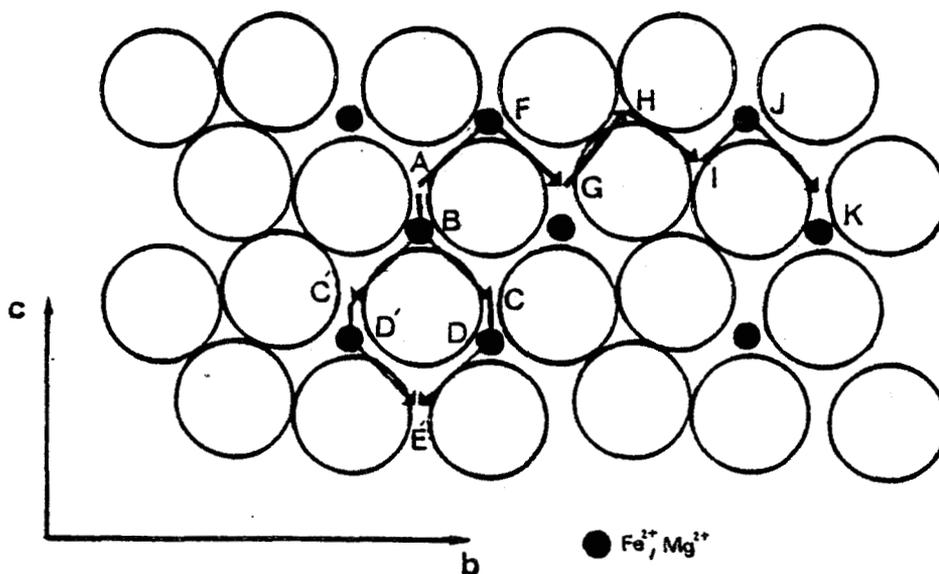


Fig. 51 Un plan dense d'atomes d'oxygène dans l'enstatite. Les flèches indiquent les dissociations possibles pour les dislocations de vecteur de Burgers \vec{b} et \vec{c} .

(Si O₃)_∞ (fig. 45). Dans cette faute, la coordination des cations n'est pas homogène, certains sont tétracoordonnés et d'autres semblent avoir une coordination cinq (fig. 52). Pour Fe²⁺ et Mg²⁺, cette dernière coordination n'a jamais été observée et la coordination 4 n'existe que dans les structures spinelles où les sites octaédriques sont déjà occupés, ce qui n'est pas le cas dans notre exemple [42]. Ces coordinations de Mg²⁺ et Fe²⁺ ne peuvent donc pas appartenir à une faute de faible énergie.

Il semble qu'aucune des cinq fautes attendues ne vérifie les deux critères de basse énergie que nous proposons, ce qui justifie que la dissociation des dislocations \vec{b} ne soit pas observable en microscopie électronique.

2 - Glissement \vec{c}

Comme pour le glissement \vec{b} , nous pouvons déterminer des déplacements atomiques qui facilitent le glissement des dislocations \vec{c} (fig. 51). Celles-ci peuvent se dissocier de deux façons équivalentes en quatre partielles*. Leurs vecteurs de Burgers sont $\vec{b}_1 = \vec{AB} = -\frac{\vec{c}}{6}$, $\vec{b}_2 = \vec{BC} = -\frac{\vec{c}}{3} + \frac{\vec{b}}{6}$, $\vec{b}_3 = \vec{CD} = -\frac{\vec{c}}{3}$, $\vec{b}_4 = -\frac{\vec{c}}{6} - \frac{\vec{b}}{6}$. Ces dislocations encadrent trois fautes d'empilement $\vec{R}_1 = -\frac{\vec{c}}{6}$, $\vec{R}_2 = -\frac{\vec{c}}{2} + \frac{\vec{b}}{6}$, $\vec{R}_3 = -\frac{5}{6}\vec{c} - \frac{\vec{b}}{6}$.

Cependant, cette dissociation théorique en quatre partielles ne correspond pas au contraste quadruple des dislocations que nous observons. En effet, deux des dislocations partielles proposées ont un vecteur de Burgers qui possède une composante suivant \vec{b} ($\vec{b}_2 = -\frac{\vec{c}}{3} + \frac{\vec{b}}{6}$, $\vec{b}_4 = -\frac{\vec{c}}{6} - \frac{\vec{b}}{6}$) ; ces dislocations devraient être en bon contraste pour $g = (060)$ mais nous voyons sur la figure 47 b qu'elles sont hors contraste avec ces conditions de diffraction.

Alors que dans le spodumène le modèle structural montre que le glissement \vec{c} est impossible à basse température, nous constatons sur la figure 50 que ce glissement est possible dans l'enstatite. Cependant, pour déterminer les déplacements atomiques qui correspondent à nos observations en microscopie électronique, il faudra probablement utiliser des dislocations zonales. Ce type de dislocation a déjà été employé avec succès dans le quartz pour interpréter les dissociations observées [43].

* Nous considérons une seule dissociation, les commentaires sont identiques pour l'autre.

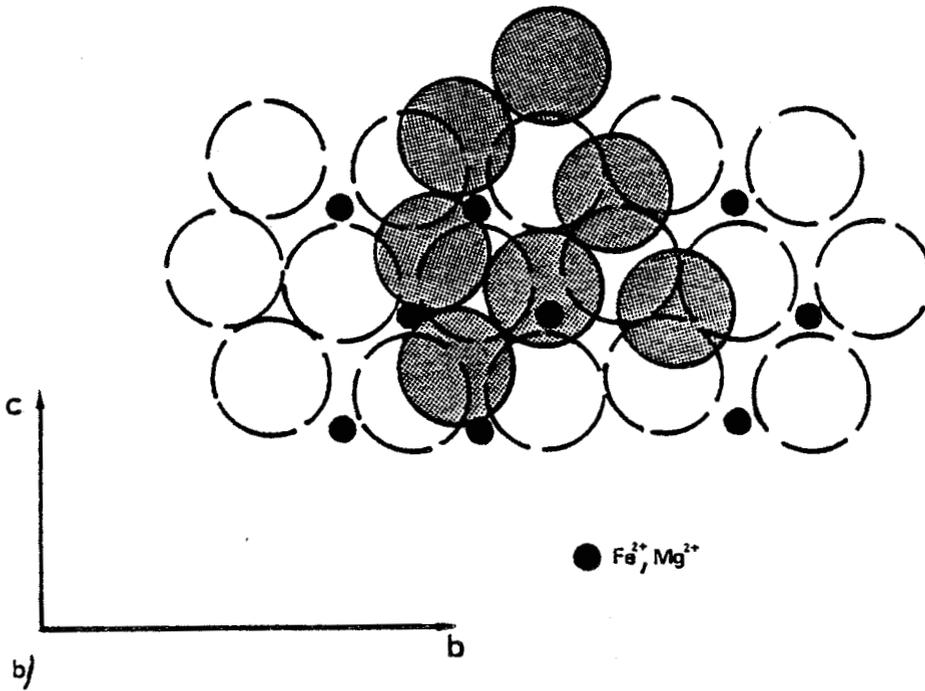
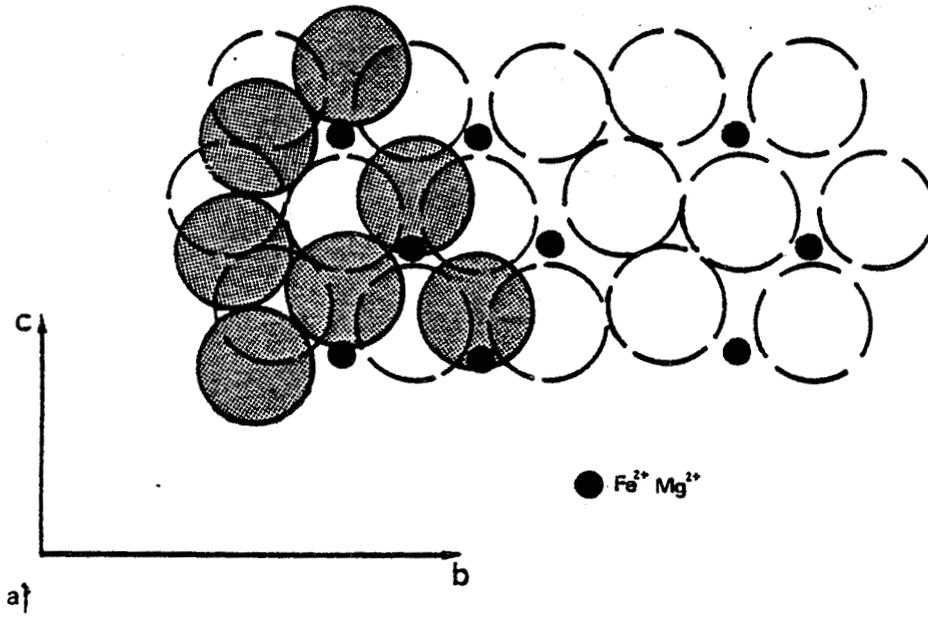


Fig. 52

a) Structure de l'enstatite. Les cations sont hexacoordonnés.
b) Dans la faute $R = \frac{1}{2} + \frac{1}{3}$, la coordination des cations n'est pas homogène.

IV - CONCLUSIONS

Nous n'avons pas réussi à interpréter le contraste quadruple des dislocations \vec{c} , mais ce comportement plastique semble tout à fait différent de la dissociation $\vec{c} \rightarrow \frac{5}{6} \vec{c} + \frac{1}{6} \vec{c}$ qui est associée au changement de phase ortho-clinoenstatite.

Nous pouvons donc affirmer que le domaine correspondant au changement de phase de l'enstatite ne s'étend pas jusqu'aux basses températures dans le diagramme (T, $\dot{\epsilon}$) de la figure 16. Le passage d'un mode de déformation à un autre s'explique probablement par un manque d'activation thermique. Nous avons vu que le changement de phase ortho-clinoenstatite nécessite un réarrangement des cations qui ne peut se produire à basse température. En l'absence de ces déplacements cationiques, la dissociation $\vec{c} \rightarrow \frac{5}{6} \vec{c} + \frac{1}{6} \vec{c}$ est accompagnée d'une faute de forte énergie et donc ne s'effectue plus. Le glissement des dislocations \vec{c} parfaites est également difficile à basse température où le frottement de réseau est important ; ces dislocations adoptent donc la configuration que nous observons et qui leur permet une propagation plus facile. Il reste à déterminer dans le diagramme (T, $\dot{\epsilon}$) la position exacte de la courbe qui sépare le domaine de changement de phase de celui qui correspond au comportement plastique que nous observons. Cette détermination peut se faire par une série d'essais de déformation en compression uniaxiale à des températures différentes.

Le glissement \vec{b} caractérisé dans nos échantillons est rarement observé dans les échantillons déformés naturellement [22]. L'activation de ce système est probablement lié aux très fortes contraintes locales associées à la déformation par microindentation.

CONCLUSION

Notre étude en microscopie électronique nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de déformation du spodumène et de l'enstatite. Les interprétations que nous avons faites sur ces deux minéraux pourront facilement être appliquées à tous les pyroxènes car leurs structures sont très voisines.

Nous nous sommes particulièrement attachés à relier un modèle simplifié de la structure de ces minéraux aux observations en microscopie électronique que nous avons effectuées sur des échantillons déformés par microindentation à température ambiante. Les schématisations des pyroxènes utilisées dans les études antérieures étaient essentiellement basées sur des structures covalentes. Nous avons montré qu'une approche ionique est plus appropriée, elle permet en effet par analogie aux dislocations partielles de Shockley dans les CFC de justifier la présence des systèmes de glissement et des dissociations observés. Ces résultats restent encore incomplets car ils ne concernent que la déformation à basse température. Notre modèle doit également pouvoir rendre compte des mécanismes de déformation à haute température. En effet dans ce cas le mécanisme de glissement synchrone devient possible, ce qui permet de nouvelles dissociations et de nouveaux modes de glissement des partielles. De même, des structures de coeur de dislocation de type dislocations zonales peuvent apparaître à haute température ; ces structures de coeur rendraient bien compte des transitions ortho-clino dans les pyroxènes.

De façon similaire, nous avons mis en évidence dans le spodumène après indentation à froid des fautes d'empilement de vecteur $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} - \frac{1}{6} \vec{c}$. Cette faute transforme la structure du spodumène α en une nouvelle structure très proche de celle du spodumène γ . Cette dernière structure serait obtenue en ajoutant à la faute quelques distorsions des chaînes $(\text{Si O}_3)_\infty$. Nous espérons réaliser cette transition par des essais de compression uniaxiale avec pression de confinement.

L'observation des lamelles d'exsolution dans l'Eulite nous a permis de mettre en évidence des dislocations de vecteurs de Burgers parallèles à \vec{c} qui participent aux variations d'épaisseur des lamelles.

Nous pensons que ces dislocations ont joué un rôle dans la croissance des précipités mais d'autres investigations sont encore nécessaires pour montrer qu'elles constituent une preuve expérimentale du mécanisme de croissance proposé par Kirby.

Enfin un autre point important à préciser est le rôle du calcium dans la transformation martensitique ortho-clinoenstatite. Le calcium est un gros cation dont la présence devrait déstabiliser la structure orthorombique et donc faciliter le changement de phase. Il serait donc intéressant d'évaluer l'influence de la concentration en calcium en réalisant la transition dans des échantillons qui en possèdent des teneurs différentes.

ANNEXE I

Coordination des ions

r_C/r_A	coordination autour de C	disposition de A autour de C
$< 0,155$	2	linéaire
$0,155 - 0,225$	3	triangle équilatéral
$0,225 - 0,414$	4	tétraèdre régulier
$0,414 - 0,732$	6	octaèdre régulier
$0,732 - 1$	8	cube

C : cation , A : anion

ANNEXE II

conditions de réflexion pour le groupe d'espace : C2/C

$$h k \ell : h + k = 2n$$

$$h o \ell : = 2n ; (h = 2n)$$

$$o k o : (k = 2n)$$



ANNEXE III

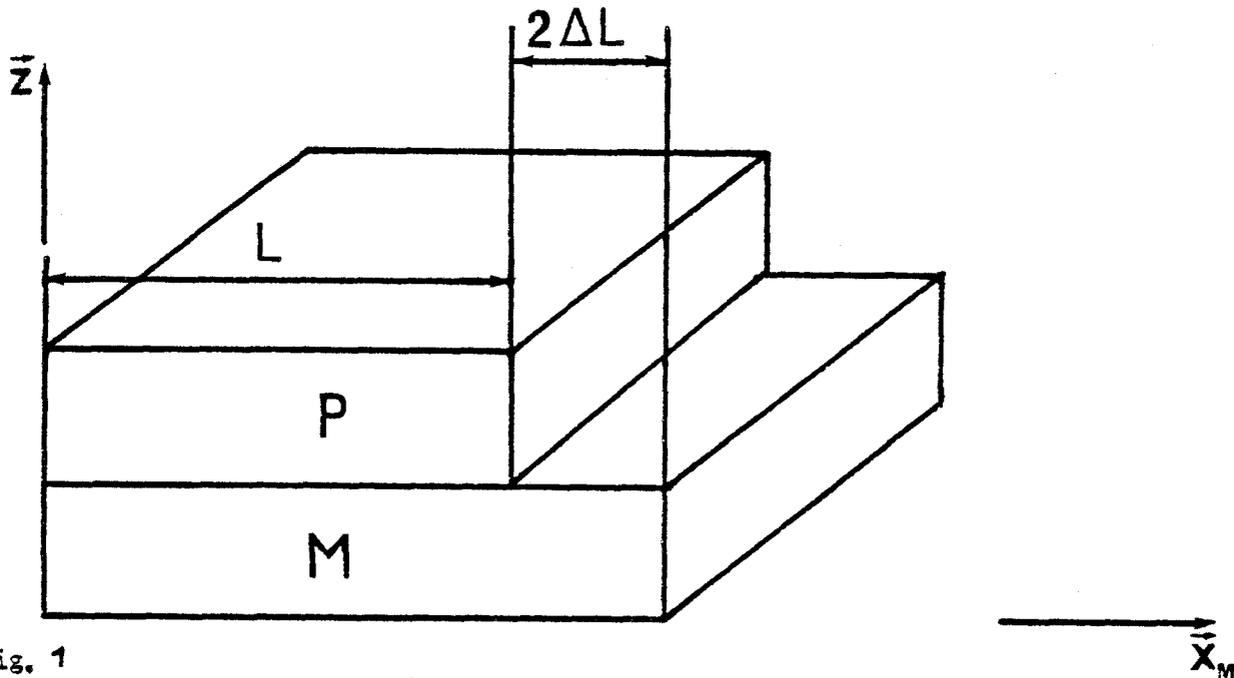


fig. 1

Soit un précipité P ayant un paramètre cristallin x_p légèrement différent du paramètre x_M de la matrice. Nous voulons évaluer le volume du précipité nécessaire à l'apparition de dislocations coin d'interface de vecteur de Burgers $\vec{b} = x_M$. Pour mener ce calcul nous ferons 4 hypothèses :

- 1) Nous nous plaçons dans les hypothèses de l'élasticité linéaire et isotrope ;
- 2) Nous supposons que la lamelle est mince et donc que nous sommes en présence d'un état plan de contrainte ;
- 3) Nous supposons que les constantes élastiques sont les mêmes dans les deux phases. Cette hypothèse se justifie par la grande similitude des structures orthorhombiques et monocliniques des pyroxènes.
- 4) Quand la différence de paramètre est corrigée élastiquement, nous supposons que la matrice stocke de l'énergie dans un volume égal à K fois celui du précipité.

Sur la figure I, nous voyons que pour corriger la différence de paramètre, il faut allonger le précipité et contracter localement la matrice de Δl . Dans la lamelle, le tenseur des déformations élastiques et le tenseur des contraintes sont :

$$\bar{\epsilon} = \begin{vmatrix} \frac{\Delta\ell}{\ell} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-v\Delta\ell}{\ell} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{-v\Delta\ell}{\ell} \end{vmatrix} \quad \bar{\sigma} = \begin{vmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{21} & 0 \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

où v est le coefficient de Poisson.

En tenant compte de la loi de Hooki ($\bar{\sigma} = 2\mu \bar{\epsilon} + \lambda \theta \bar{\delta}$) nous pouvons écrire l'énergie élastique nécessaire à l'élongation du précipité

$$E_p = \frac{1}{2} \int_V \bar{\sigma} : \bar{\epsilon} \, dv = A \int_V \left(\frac{\Delta\ell}{\ell} \right)^2 \, dv = A \frac{\Delta\ell^2}{\ell^2} V$$

où $A = \frac{2\mu(1+v^2) + \lambda(1-2v)(1-v)}{2}$, v = volume du précipité

Nos hypothèses nous permettent d'écrire directement l'énergie élastique nécessaire à la contraction locale de la matrice.

$$E_M = K E_p \text{ et donc l'énergie totale } E_T = E_p + K E_p \\ = (1 + K) A \frac{\Delta\ell^2}{\ell^2} V = B \frac{\Delta\ell^2}{\ell^2} V.$$

Pour une valeur critique du volume du précipité, il est énergétiquement plus favorable de relaxer cette énergie élastique et de créer n dislocations coin d'interface ($\vec{b} = x_M \vec{e}_M$). La condition nécessaire est $E_T = \frac{B\Delta\ell^2}{\ell^2} V_c = n k x_M^2$ où k est un facteur de proportionnalité.

$$\text{d'où } V_c = \frac{n k x_M^2 \ell^2}{B \Delta \ell^2}$$

$2\Delta\ell$ = nombre de dislocations . $x_M = n \cdot x_M$

$$\text{d'où } V_c = \frac{4 k \ell^2}{B n}$$

ℓ = longueur du précipité = nombre de dislocations . distance entre dislocation = $n \cdot d$.

$$\text{d'où } V_c = \frac{4 k \ell d}{B} \quad \text{avec } d = \text{distance entre dislocation.}$$

- Si nous appelons $V_c(\vec{b})$ et $V_c(\vec{c})$, les volumes du précipité lors de l'apparition des dislocations \vec{b} et \vec{c} , nous pouvons écrire :

$$\frac{V_c(\vec{b})}{V_c(\vec{c})} = \frac{d_b}{d_c}$$

Nous avons montré dans le chapitre IV que la distance entre dislocations \vec{c} est $d_c \approx 900 \text{ \AA}$, par un calcul tout à fait analogue, nous trouvons la distance entre dislocations \vec{b} : $d_b \approx 2000 \text{ \AA}$.

$$\text{d'où } \frac{V_c(\vec{b})}{V_c(\vec{c})} = 2,2$$

Le volume critique du précipité est donc environ deux fois plus important pour les dislocations \vec{b} que pour les \vec{c}

ANNEXE IV

Détermination d'un encadrement de w

Le vecteur de faute est de type $\vec{R} = \frac{\vec{b}}{2} + w\vec{c}$ et nous imposons $|w| < 1$

1) soit $\alpha_1 = 2\pi \vec{g}_1 \cdot \vec{R}$ si $\vec{g}_1 = (00\bar{2}) \rightarrow \alpha_1 = -4\pi w$

L'observation en microscopie électronique nous permet d'affirmer : $\sin \alpha_1 < 0$
ce qui implique pour α_1 :

$-6\pi < \alpha_1 < -5\pi$ ou $-4\pi < \alpha_1 < -3\pi$ ou $-2\pi < \alpha_1 < -\pi$ ou $0 < \alpha_1 < \pi$ ou
 $4\pi < \alpha_1 < 5\pi$ d'où

$\frac{5}{4} < w < \frac{3}{2}$ ou $\frac{3}{4} < w < 1$ ou $\frac{1}{4} < w < \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{4} < w < 0$ ou $-\frac{3}{4} < w < -\frac{1}{2}$
ou $-\frac{5}{4} < w < -1$

2) soit $\alpha_2 = 2\pi \vec{g}_2 \cdot \vec{R}$ si $\vec{g}_2 = (11\bar{1}) \rightarrow \alpha_2 = 2\pi (\frac{1}{2} - w)$

nous savons que $\sin \alpha_2 < 0$ ce qui implique pour α_2 :

$-3\pi < \alpha_2 < -2\pi$ ou $-\pi < \alpha_2 < 0$ ou $\pi < \alpha_2 < 2\pi$ ou $3\pi < \alpha_2 < 4\pi$

d'où

$\frac{3}{2} < w < 2$ ou $\frac{1}{2} < w < 1$ ou $-\frac{1}{2} < w < 0$ ou $-\frac{3}{2} < w < -1$

Les deux encadrements de w compatibles avec :

$\sin \alpha_1 > 0$, $\sin \alpha_2 < 0$ et $|w| < 1$ sont $\frac{3}{4} < w < 1$ et $-\frac{1}{4} < w < 0$

SPODUMENE MONOCLINIQUE C2

a = 9,45 Å
 b = 8,39 Å
 c = 5,21 Å
 β = 110°10'

(h k l)	1/d	d	(100)	(110)	(001)
1 0 0	0,1122	8,91	0	46,91	69,55
0 1 0	0,120	8,33	90	43,09	90
1 1 0	0,164	6,08	46,91	0	76,19
1 0 $\bar{1}$	0,1948	5,132	77,77	81,68	147,33
0 0 1	0,2032	4,921	69,55	76,19	0
$\bar{1}$ 1 1	0,2288	4,370	100,38	74,94	44,21
0 1 1	0,2360	4,237	72,49	54,77	30,56
2 0 $\bar{1}$	0,2445	4,089	51,12	64,61	120,68
2 1 0	0,2545	3,928	28,12	18,78	72,05
1 0 1	0,2642	3,784	46,10	61,72	23,45
1 2 0	0,2649	3,774	64,93	18,02	81,49
2 1 $\bar{1}$	0,2724	3,671	55,71	45,04	117,26
1 1 1	0,2902	3,445	50,85	42,84	33,35
1 2 $\bar{1}$	0,3091	3,235	82,33	48,84	122,04
0 2 1	0,3145	3,180	76,95	44,63	49,74
3 0 $\bar{1}$	0,3269	3,059	35,62	56,27	105,17
2 2 $\bar{1}$	0,3427	2,918	63,39	35,16	111,36
3 1 $\bar{1}$	0,3482	2,871	40,26	39,38	104,22
2 0 1	0,3515	2,844	32,80	54,95	36,75
1 2 1	0,3570	2,801	59,11	32,68	47,22
3 1 0	0,3575	2,797	19,61	27,29	70,78
2 1 1	0,3714	2,692	37,29	38,79	40,69
1 3 0	0,3771	2,651	72,68	25,77	84,03
$\bar{1}$ 0 2	0,3820	2,617	85,53	86,95	15,98
1 1 $\bar{2}$	0,4004	2,497	94,26	80,32	156,51
3 2 $\bar{1}$	0,4056	2,465	49,06	28,38	102,18
2 1 $\bar{2}$	0,4077	2,452	78,33	69,32	143,56
1 3 $\bar{1}$	0,4093	2,442	84,22	44,67	113,62
0 3 1	0,4134	2,419	80,11	41,12	60,55
3 2 0	0,4135	2,418	35,48	11,43	73,47
0 1 2	0,4238	2,359	70,42	64,17	16,45
2 3 0	0,4243	2,357	58,05	11,14	79,35
2 2 1	0,4256	2,349	46,03	27,62	48,57
3 0 $\bar{2}$	0,4277	2,337	62,92	71,88	132,47
2 3 $\bar{1}$	0,4352	2,297	69,35	32,32	106,66
3 1 $\bar{2}$	0,4442	2,251	64,00	60,21	130,55
1 3 1	0,4466	2,239	65,77	29,65	57,12
3 0 1	0,4500	2,222	25,03	51,76	44,52
1 2 $\bar{2}$	0,4511	2,216	93,78	69,91	144,49
1 0 2	0,4579	2,184	56,27	67,71	13,28
3 1 1	0,4657	2,147	28,90	38,16	46,45
1 1 2	0,4733	2,112	57,51	56,49	19,70
3 3 $\bar{1}$	0,4863	2,056	56,87	23,94	100,13
3 2 $\bar{2}$	0,4905	2,039	66,60	51,05	126,07
2 3 1	0,5032	1,987	54,03	22,53	55,96



(h k l)	1/d	d	(100)	(110)	(001)
3 2 1	0,510	1,961	36,92	27,15	51,01
1 2 2	0,5170	1,934	60,54	47,55	30,45
1 3 2	0,5250	1,905	93,25	62,47	134,40
2 3 2	0,5305	1,885	81,05	53	128,19
2 1 2	0,5420	1,845	47,45	51,42	26,54
0 3 2	0,5429	1,841	74,84	48,48	41,53
3 3 2	0,5591	1,788	69,61	44,91	121,10
2 0 3	0,5714	1,750	88,85	89,21	158,40
3 3 1	0,5762	1,735	44,96	20,03	56,16
1 0 3	0,5800	1,724	100	96,81	169,55
1 3 2	0,5825	1,716	64,12	41,45	40,08
2 1 3	0,5838	1,712	88,87	80,59	155,49
1 1 3	0,5923	1,688	99,79	88,18	164,37
3 1 3	0,5967	1,676	78,03	73,23	145,54
3 0 2	0,6117	1,634	38,50	57,68	31,05
2 2 3	0,6197	1,614	88,94	72,81	149
0 1 3	0,6214	1,609	69,95	67,96	11,13
3 1 2	0,6234	1,604	39,83	48,30	32,78
1 2 3	0,6277	1,593	99,24	80,24	155,33
3 2 3	0,6318	1,582	78,71	65,72	141,14
2 3 2	0,6395	1,564	55,03	36,62	40,69
0 2 3	0,6552	1,526	71,03	60,69	21,48
3 2 2	0,6571	1,521	43,24	40,15	37,10
1 0 3	0,6573	1,511	60,34	70,24	9,21
1 1 3	0,6682	1,496	60,87	62,38	13,81
2 3 3	0,6753	1,480	89,02	66,36	141,87
1 3 3	0,6827	1,464	98,49	73,48	146,68
1 2 3	0,6998	1,429	62,30	55,39	21,99
3 3 2	0,7098	1,408	47,59	33,78	42,41
2 0 3	0,7195	1,389	52,55	65,46	16,99
2 1 3	0,7295	1,371	53,15	58	19,39
1 3 3	0,7495	1,334	64,28	49,66	30,02
2 2 3	0,7585	1,318	54,77	51,31	24,88
3 1 3	0,8018	1,247	46,72	54,71	24,89
2 3 3	0,8045	1,242	57,06	45,71	31,21
3 2 3	0,8283	1,207	48,42	48,32	28,59



ENSTATITE

orthorombique PbCa

a = 18,21 Å
 b = 8,81 Å
 c = 5,18 Å

(h k l)	1/d	d	(100)	(010)	(001)
1 0 0	0,0549	18,220	0	90	90
2 0 0	0,1098	9,110	0	90	90
0 1 0	0,1130	8,850	90	0	90
1 1 0	0,1256	7,961	64,09	25,91	90
2 1 0	0,1575	6,348	45,83	44,17	90
0 0 1	0,1919	5,210	90	90	0
1 0 1	0,1996	5,009	74,04	90	15,96
3 1 0	0,1997	5,008	34,46	55,54	90
2 0 1	0,2211	4,523	60,23	90	29,77
0 1 1	0,2227	4,490	90	59,51	30,49
0 2 0	0,2260	4,425	90	0	90
1 1 1	0,2294	4,359	76,16	60,49	33,20
1 2 0	0,2326	4,300	76,35	13,65	90
2 1 1	0,2483	4,027	63,76	62,93	39,38
2 2 0	0,2512	3,981	64,09	25,91	90
3 0 1	0,2529	3,954	49,38	90	40,62
3 1 1	0,2770	3,610	53,53	65,92	46,13
0 2 1	0,2965	3,373	90	40,34	49,66
1 2 1	0,3015	3,316	79,51	41,46	50,47
2 2 1	0,3162	3,163	69,68	44,37	52,62
3 2 1	0,3391	2,949	60,96	48,21	55,53
1 3 0	0,3434	2,912	80,80	9,20	90
0 0 2	0,3839	2,605	90	90	0
1 0 2	0,3878	2,579	81,86	90	8,14
0 3 1	0,3896	2,567	90	29,52	60,48
1 3 1	0,3934	2,542	81,98	30,49	60,80
2 0 2	0,3992	2,505	74,04	90	15,96
6 2 0	0,3994	2,504	34,46	55,54	90
0 1 2	0,4002	2,499	90	73,60	16,40
1 1 2	0,4039	2,476	82,19	73,75	18,12
2 3 1	0,4047	2,471	74,26	33,11	61,69
2 1 2	0,4149	2,410	74,66	74,20	22,31
3 0 2	0,4177	2,394	66,78	90	23,22
3 1 2	0,4327	2,311	67,63	74,86	27,48
4 0 2	0,4422	2,261	60,23	90	29,77
0 2 2	0,4455	2,245	90	59,51	30,49
1 2 2	0,4488	2,228	82,98	59,77	31,21
2 4 0	0,4652	2,150	76,35	13,65	90
0 3 2	0,5121	1,953	90	48,55	41,45
1 3 2	0,5151	1,942	83,88	48,84	41,81
1 0 3	0,5784	1,729	84,56	90	5,44
2 0 3	0,5862	1,706	79,21	90	10,79
0 1 3	0,5868	1,704	90	78,90	11,10
1 1 3	0,5894	1,697	84,66	78,95	12,31
2 1 3	0,5970	1,675	79,40	79,09	15,30
0 2 3	0,6186	1,617	90	68,57	21,43
1 2 3	0,6210	1,610	84,93	68,66	21,99
0 2 4	0,8004	1,249	90	73,60	16,40



REFERENCES

- [1] Voir par exemple Wyart J., Le silicium dans la nature, dans nouveau traité de Chimie minérale Tome VIII, ed. Pascal P., Masson Paris (1965)
- [2] Burnham C.W., Buerger M.J., Refinement of the Crystal structure of andalousite. Z. Krist. 115 . 269-290 (1961).
- [3] Wyart J., La stiskovite dans nouveau traité de Chimie minérale, Tome VIII, ed. Pascal P., Masson Paris (1965).
- [4] Bragg W., West J., The structure of certain silicates Proc. Roy. Soc. London A 114, 450-473 (1927).
- [5] Doukhan N., Doukhan J.C., Escaig B. Study of high temperature precipitation in $(Al_2 O_3)_n$ MgO Spinel Mat. Res. Bull. 11 , p. 125-134 (1976).
- [6] Deer W.A., Howie R.A., Zussman J., Rock forming Minerals, vol. 2A, second edition, single chain silicates Wiley, New York (1978).
- [7] Burnham C.W., Clark J.R., Papike J.J., Prewitt C.T., A proposed crystallographic nomenclature for clinopyroxene structures Z. Krist. 125, 1-6 (1967).
- [8] Thompon J.B., Geometrical possibilities for amphibole structures. Amer. Mineral 55 292-293 (1970).
- [9] Cameron M., Papike J.J., Structural and Chemical variations in pyroxenes, Amer. Mineral., 66, 1-50 (1981).
- [10] Papike J.J., Prewitt C.T., Sueno S., Cameron M., Pyroxenes : comparison of real and ideal structural topologies Z. KIRST, 138, 254-273 (1973).

- [11] Nicolas A., Poirier J.P., Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks, J. Wiley, New-York, (1976).
- [12] Adda Y., Dupouy J.M., Cevere Y., Philibert J., Eléments de Metallurgie physique Tome 4 édité par le commissariat à l'énergie atomique (1978).
- [13] Cottrell, Bilby, A mechanism for the growth of deformation twins in Crystals Phil. Mag. 7,42 573-581 (1951).
- [14] Kirby S.H., the role of crystal defects in the shear induced transformation of orthoenstatite to clinoenstatite dans Electron microscopy in mineralogy ed. Wenk H.R., Springer Verlag Heidelberg (1976).
- [15] Cahn J. , on spinodal decomposition, Acta Met. 9 (1961).
- [16] Champness P.E., Lorimer G.W. Exsolution in Silicates dans Electron microscopy in mineralogy, édité par Wenk H.R., (1976).
- [17] Raleigh G.B., Kirby S.H., Carter N.L. et Ave Lallement H.G., Slip and the clinoenstatite transformation as competing rate processes in enstatite. J. Geophys. Res. 76 4011-4022 (1971).
- [18] Kirby S.H., Coe R.S. The role of crystal defects in the enstatite inversion. Trans. Am. Geophys. Union 55 , 419 (1974).
- [19] Kirby S.H., Etheridge M.A., Exsolution of Ca clinopyroxene from orthopyroxene aided by transformation. Phys. Chem. minerals 7 (1981).
- [20] Boyd F.R., Brown G.M., Electron-probe study of pyroxene exsolution. Mineral. Soc. Am. Spec. Pap. 2 : 211-216 (1969).
- [21] Lorimer G.W., Champness P.E., Combined electron microscopy and analysis of an orthopyroxene. Am. Mineral 58 : 243-248 (1973).
- [22] Kohlstedt D.L., Vander Sande J.B., Transmission electron microscopy investigation of the defect microstructure of four natural orthopyroxenes. Contrib. Mineral. Petrol. 42 : 169-180 (1973).

- [23] Champness P.E., Copley P.A., The transformation of pigeonite to orthopyroxene. Dans Electron microscopy in mineralogy Ed. Wenk, H.R., Springer Verlag Heidelberg (1976).
- [24] Morimoto N., Tokonami M., Domain structure of pigeonite and clinoenstatite Amer. Mineral 54, 725-740 (1969).
- [25] Ghose S., Mg²⁺ - Fe²⁺ order in an orthopyroxene Mg_{0,93} Fe_{0,07} Si₂ O₆. Z. Krist., 122, 81-99 (1965).
- [26] Burnham C.W., Ohashi Y., Hafner S.S., Virgo D., Cation distribution and atomic vibrations in an iron-rich orthopyroxene Amer. Mineral. 56, 850-876 (1971).
- [27] Zarka A., Authier A., Observation of growth defects in spodumene crystals by X-Ray topography. Phys. Chem. Minerals 1 (1977).
- [28] Voir par exemple : "The Science of hardness testing and its research applications". Ed. Westbrook J.H. et Conrad H. ASM Metal Park. Ohio (1973).
- [29] Van Tendeloo G., Van Landuyt J., Amelinckx S., The α - β phase transition in quartz and Al P₀₄ as studied by electron microscopy and diffraction Phys. Stat. Pol. a 33 723-735 (1976).
- [30] Trepied L., Doukhan J.C., Dissociated dislocation in quartz, J. Mat. Science 13, 492-498 (1978).
- [31] Van Tendeloo G., Amelinckx S., Lattice relaxation of non conservative antiphase Boundaries in Ni₃-M₀. Phys. Stat. Sol. (a) 22, 621- (1974).
- [32] Gevers R., Défauts plans, dans Méthodes et Techniques Nouvelles d'Observation en Métallurgie Physique ; B. Jouffrey éditeur, S.F.M.E. P.155 (1972).
- [33] Warren B.E., Biscoe J., The crystal structure of the monoclinic pyroxenes. Z. Krist 80 394-401 (1931).
- [34] Clark J.R., Appleman D.E., Papike J.J., Crystal Chemical characterization of clinopyroxene based on eight new structure refinements. Min. Soc. America, Spec. Paper 2, 31-50 (1969).

- [35] Grahan J., some notes on α spodumene $\text{Li Al Si}_2 \text{O}_6$. Amer. Min. 60, 919-923 (1975).
- [36] Amelinckx, The fine structure of dislocations . J. Physique, Co7, 1 (1974).
- [37] Cullen W.H. et Marcinkowski. Study of misfit dislocations at exsolution boundaries in Augite. Crystal lattice defects 6 181-189 (1975).
- [38] Morimoto N., Crystal Structure and fine texture of pyroxene. Fortschritte der Mineralogie 52 52-80 (1974).
- [39] Li C.T., The crystal structure of $\text{Li Al Si}_2 \text{O}_6$ III (high quartz solid solution). Z. Krist 127, 327-348 (1968).
- [40] Warren B.E., Modell D.B., The structure of enstatite Mg Si O_3 . Z. Krist. 75 1-14, (1930).
- [41] Morimoto N., Koto K., The crystal structure of orthoenstatite. Z. Krist 129, 65-83 (1969).
- [42] Verwey E.J.H., De Boer F., Van Santen J.H., J. Chem. Phys., 17, 1032 (1950).
- [43] Trepied L., Doukhan J.C., Dissociated a - dislocations in quartz. Phys. Stat. sol. 49, 713 (1978).

