

## Calibrage expérimental du partage du fer (Fe) et du magnésium (Mg) entre la Biotite et le Grenat.

J.M. Ferry et F.S. Spear.

*Contributions to Mineralogy and Petrology* 66, 113-117 (1978)

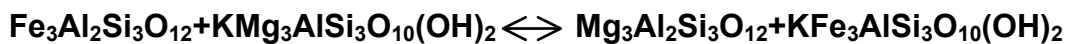
La coexistence de la biotite et du grenat à l'équilibre engendre une répartition inégale du fer et du magnésium entre ces deux phases. Nous allons étudier ici le partage du fer et du magnésium, noté Fe-Mg, entre le grenat et la biotite et mettre en évidence que ce partage ne dépend que de la température. Le but de cette étude est de calibrer ce dernier (trouver la formule la plus proche de la réalité).

Ainsi, en déterminant le partage Fe-Mg entre la biotite et le grenat d'une roche naturelle, nous pourrions connaître la température de cristallisation de ces phases et classer cette roche dans tel ou tel faciès métamorphique. On dit que le couple utilisé est un géothermomètre.

### Résumé :

Pour étudier le partage Fe-Mg entre la biotite et le grenat qui cristallisent à l'équilibre, on étudie la réaction :

**Annite + Pyrope  $\leftrightarrow$  Phlogopite + Almandin**



pour de la biotite de synthèse  $(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  (dont les pôles ferreux et magnésien sont respectivement l'annite (ann) et la phlogopite (phl)) et du grenat de synthèse  $\text{K}(\text{Fe},\text{Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  (dont les pôles ferreux et magnésien sont respectivement l'almandin (alm) et le pyrope (py)).

Les résultats expérimentaux vérifient sous 2,07 kbar et pour une température de 550°C-800°C :

$$\ln \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Grt}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Bt}}} = \frac{-2109}{T(^{\circ}\text{K})} + 0,782$$

Dans cette étude, on utilise des mélanges de biotite et de grenat tels que le grenat est en excès (le rapport Grt/Bt est de 49/1). A l'équilibre, la composition du grenat ne change quasiment pas. Cet équilibre est démontré de façon réversible pour chaque température. On étudie son rendement par analyse numérique.

### Introduction :

Un des principaux buts de cette expérience est de fournir des méthodes qui peuvent être utilisées pour estimer la température de cristallisation de chaque minéral d'une roche. Le calibrage en laboratoire d'éléments partagés entre les phases minérales est une méthode particulièrement utile puisque c'est un phénomène qui dépend de la

Pétrologie métamorphique : Calibrage expérimental du partage Fe-Mg entre la biotite et le grenat.

température, et indépendant de l'activité des volatils présents dans l'environnement géologique ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ...). Cette activité influencera la stabilité des phases mais pas les proportions de Fe et Mg dans la roche.

Une procédure expérimentale est présentée ici pour déterminer le partage Fe-Mg entre deux phases pour des températures situées en dessous de  $800^\circ\text{C}$ . Cette procédure est importante parce que le partage Fe-Mg pour des températures inférieures à  $800^\circ\text{C}$  restait sans succès (Medaris, 1969 ; Gunter, 1974).

### Procédures expérimentales :

Les grenats  $\text{alm}_{80}\text{py}_{20}$  et  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$  sont synthétisés dans des capsules de graphite anhydre en milieu solide sous haute pression (26 kbar) à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 18h. Les biotites  $\text{ann}_{25}\text{phl}_{75}$ ,  $\text{ann}_{50}\text{phl}_{50}$ ,  $\text{ann}_{75}\text{phl}_{25}$  et  $\text{ann}_{100}\text{phl}_{00}$  sont synthétisées de façon hydrothermale dans des capsules de  $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$  sous une pression de 2,07 kbar dans un récipient étanche à  $750^\circ\text{C}$ - $780^\circ\text{C}$  pendant une durée allant de 124 à 206h. Chaque minéral est préparé à partir de mélanges de fayalite,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cristobalite, MgO et cristalline  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Les échantillons sont réduits en poudre et ensuite analysés par diffraction de rayons X. Les diagrammes de réfraction qui en résultent ne font apparaître que des pics de grenat et de biotite. Donc la majeure partie des produits synthétisés (~99%) sont, soit du grenat, soit de la biotite. La production du  $\text{alm}_{80}\text{py}_{20}$  de synthèse a été contrôlée par une analyse chimique effectuée sur 4 éléments par une microsonde électronique : un spécimen composé de différents minéraux a été étudié comme standard et sa composition a été déterminée avec une erreur de  $\pm 0,01 X_{\text{alm}}$ . La composition de  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$  a été vérifiée par analyse chimique partielle de Fe et de Mg par microsonde électronique en utilisant le  $\text{alm}_{80}\text{py}_{20}$  précédent comme standard. Environ 10 analyses ont été faites sur les grenats  $\text{alm}_{80}\text{py}_{20}$  et  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$ , espacées au hasard sur les échantillons et aucune zonation chimique n'a été observée sur ces grenats de synthèse (avec  $\pm 0,01 X_{\text{alm}}$ ).

La taille des différents éléments ainsi que leurs indices de réfraction sont de bonne qualité puisqu'ils sont situés dans l'intervalle d'incertitude et coïncident avec les résultats des études de Hewitt et Wones (1975) (exception faite pour la biotite  $\text{ann}_{100}\text{phl}_{00}$  où la présence d'aluminium dans les sites octaédriques explique la divergence des résultats). La cohérence de ces résultats avec ceux de Hewitt et Wones est un argument fort qui montre que les compositions intermédiaires des biotites sont linéaires (selon le partage Fe-Mg). Les biotites de synthèse sont placées sur une lame et les intensités des pics de rayons X pour Fe et pour Mg, respectivement  $I_{\text{Fe}}$  et  $I_{\text{Mg}}$ , sont mesurées. Pour  $\text{ann}_{25}\text{phl}_{75}$ ,  $\text{ann}_{50}\text{phl}_{50}$  et  $\text{ann}_{75}\text{phl}_{25}$ , on note que  $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Mg}}$  est alors une fonction linéaire de  $C_{\text{Fe}}/C_{\text{Mg}}$ , (où  $C_i$  est la fraction en poids de l'élément i) passant par l'origine. La cohérence interne de  $I_{\text{Fe}}/I_{\text{Mg}}$  avec  $C_{\text{Fe}}/C_{\text{Mg}}$  est une conséquence de la synthèse des biotites qui ont une composition linéaire.

L'expérience de partage de Fe-Mg consiste à combiner du grenat avec de la biotite dans un mélange selon le rapport  $\text{Gr}/\text{Bt}=98/2$  (avec une base de 12 atomes d'oxygène pour chaque constituant). Ce mélange, avec des particules de la taille approximative du micron, est placé dans des capsules scellées de  $\text{Ag}_{70}\text{Pd}_{30}$  dans de l'acétone, à des températures de  $550^\circ\text{C}$ - $800^\circ\text{C}$  et sous une pression de 2,07 kbar pendant 3 à 9 semaines. La température est mesurée par une gaine constituée du thermocouple Cr-Al (en métal inoxydable), et calibrée *in situ* à partir du point de fusion du NaCl ( $800,4^\circ\text{C}$ ) entre chaque expérience sous une pression de 1 atmosphère. La température, au cours de chaque expérience, est maintenue par un cycle de contrôle de Honeywell-Brown de  $\pm 3^\circ\text{C}$ . L'incertitude sur la température est donc  $\pm 6^\circ\text{C}$ . La pression est mesurée par un tube jaugé et calibré par son fabricant avec une incertitude de  $\pm 50$  bars. La fugacité de l'oxygène est

Pétrologie métamorphique : Calibrage expérimental du partage Fe-Mg entre la biotite et le grenat.

contrôlée dans cette expérience par le tampon graphite/méthane (Eugster et Skippen, 1967). La forte teneur en eau dans les échantillons est absorbée pour faciliter la réaction. En effet, elle ne change pas significativement la composition volumique des solides. On remarque que la composition du grenat reste inchangée (avec l'incertitude de la microsonde électronique). Après l'expérience, l'indice de réfraction du grenat est d'environ 1,82, ce qui est la valeur appropriée pour  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$ , donc le grenat hydraté n'a pas pu se former lors de la réaction de partage. A la fin de l'expérience, les capsules sont ouvertes et le contenu est placé en lame mince. La composition des grains de biotite est ensuite déterminée par microsonde électronique en utilisant la droite de calibrage. Dans une population d'inconnus, la composition moyenne de 5 grains sur 15 est déterminée. Cette méthode a été développée par White (1967) et a été exploitée avec succès par Eugster et al. (1972) et Spear (1976). En répétant l'analyse des biotites de synthèse avec les procédures décrites précédemment, on note que la précision de la composition mesurée des biotites est de  $\pm 0,01 X_{\text{ann}}$ .

L'équilibre est démontré à chaque température en plaçant deux capsules dans un même compartiment pressurisé : l'une contenant du grenat et de la biotite plus riche en Mg et l'autre du grenat et de la biotite plus riche en Fe (par rapport à la composition de la biotite à l'équilibre avec le grenat à la même température). Dans l'expérience avec le grenat  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$ , les compositions des différentes biotites à la fin de l'expérience ne diffèrent que de 0,04 moles d'annite.

L'avantage du rapport  $\text{Gr}/\text{Bt}=98/2$  dans l'expérience est que le grenat, qui réagit lentement, ne doit pas changer significativement de composition lors des réactions. Par exemple, deux mélanges ( $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}+\text{ann}_{50}\text{phl}_{50}$  et  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}+\text{ann}_{100}\text{py}_{00}$ ) ont des compositions volumiques très proches. Si ces deux derniers sont portés à des pressions et températures arbitraires, on peut remarquer que la composition de la biotite dans les deux mélanges va changer considérablement alors que celle du grenat va rester constante.

Dans une expérience à  $740^{\circ}\text{C}$ , un grenat  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$  est mélangé à une biotite de composition  $\text{ann}_{100}\text{phl}_{00}$ . A la fin de cette expérience, la mesure de la composition de la biotite est  $\text{ann}_{73}\text{phl}_{27}$  en masse alors que la composition du grenat n'a varié que de 0,0055 moles d'almandin. Or, c'est à  $740^{\circ}\text{C}$  que le plus grand changement de composition du grenat a lieu. Dans les autres expériences (à des températures différentes), la composition du grenat variait en général de 0,002 moles d'almandin. La prédiction du faible changement de composition est vérifiée expérimentalement par la détermination de la composition du grenat, avec l'incertitude de la microsonde électronique ( $\pm 0,01 X_{\text{alm}}$ ). Cette technique doit être applicable à la détermination du partage d'éléments entre une paire de minéraux.

Des études complémentaires nous montrent que la biotite ne réagit pas seulement avec les bords du grenat mais avec tout son volume. En effet, dans le cas où la biotite ne réagit qu'avec les bords du grenat, le rapport  $\text{Gr}/\text{Bt}$  devrait être conservé tout au long de nos expériences. Or, ce n'est pas le cas. La biotite est donc équilibrée avec le volume de grenat.

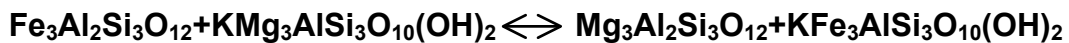
### Résultats :

Les résultats des expériences avec le grenat  $\text{alm}_{90}\text{py}_{10}$  et la biotite à 2,07 kbar sont en accord avec l'expression :

$$\ln \frac{(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Grt}}}{(\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Bt}}} = \frac{-2109}{T(^{\circ}\text{K})} + 0,782$$

Pétrologie métamorphique : Calibrage expérimental du partage Fe-Mg entre la biotite et le grenat.

où  $K = (\text{Mg/Fe})_{\text{Grt}} / (\text{Mg/Fe})_{\text{Bt}}$  en poids et les coefficients ont été déterminés par régression linéaire. A l'équilibre de la réaction



on a l'énergie libre  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V + 3RT \ln K = 0$ . Si  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta V$  de cette réaction sont indépendants de la pression et de la température dans les conditions de l'expérience, on retrouve  $\Delta S = 3R (0,782) = 4,662$  e.u. et  $\Delta H + 2070 \Delta V = 3R (2109)$ . Pour cette même réaction, on obtient  $\Delta V = 0,057$  cal/bar et  $\Delta H = 12,454$  cal. Le partage Fe-Mg dans les biotites et grenat peut donc être caractérisé par l'équation fonction de la pression et de la température :

$$12,454 - 4,662 T(^{\circ}\text{K}) + 0,057 P(\text{bar}) + 3RT \ln K = 0$$

Les expériences ont été réalisées à 600°C et 700°C sous 2,07 kbars avec du grenat alm80py20 au départ pour comparer la dépendance de  $\ln K$  dans la composition du système alm-py-ann-phl. On a  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  qui est bien une droite. Cependant, le mélange idéal de Fe-Mg, entre la biotite et le grenat en solution solide, est de composition située dans l'intervalle  $0,80 \leq \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg}) \leq 1,00$ .

### Applications :

La droite  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  et l'équation

$$12,454 - 4,662 T(^{\circ}\text{K}) + 0,057 P(\text{bar}) + 3RT \ln K = 0$$

représentent le géothermomètre pour des roches contenant de la biotite et du grenat et dont la composition binaire Fe-Mg est fixée. Il est clair que, depuis les analyses de biotite et de grenat de différentes compositions, la constante d'équilibre  $K$  est uniquement fonction de Ca et Mn contenu dans le grenat et uniquement fonction de Ti et  $\text{Al}^{\text{VI}}$  contenu dans la biotite. Il faut appliquer ce géothermomètre avec précaution aux systèmes contenant une somme significative de Ca, Mn ou Ti. Les expériences de cette étude démontrent pourtant une procédure dont la dépendance de  $K$  envers ces éléments dans le grenat et la biotite peut-être expérimentalement déterminée.

Le partage Fe-Mg a été calibré dans deux études mesurant la composition en grenat et en biotite d'une roche naturelle spécimen pour chaque température de cristallisation, estimées dans des milieux indépendants :

- Goldman et Albee (1977) : température du rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  entre quartz et magnétite.
- Thompson (1975) : température à partir des assemblages minéralogiques en relation avec les équilibres de phase.

Ces calibrages montrent qu'il n'y a pas d'influence de la pression sur le rapport Fe-Mg entre la biotite et le grenat. Les résultats expérimentaux de cette étude et une extrapolation de celle-ci à des températures plus basses confirme le calibrage de Thompson dans un intervalle de température 400°C-600°C (à  $\pm 50^{\circ}\text{C}$  au-dessus du calibrage de Goldman). L'accord entre les résultats de laboratoire de cette étude avec les deux calibrages basés sur les échantillons naturels suggère que le géothermomètre, mis en évidence ici, est un bon géothermomètre (sans correction significative de composants autres que Fe et Mg). Ce géothermomètre a une résolution maximum pratique d'environ  $\pm 50^{\circ}\text{C}$ , ce qui correspond à des erreurs de  $\pm 0,01$  sur Xann, Xphl, Xalm et Xpy. Le couple grenat-biotite est donc un très bon géothermomètre.

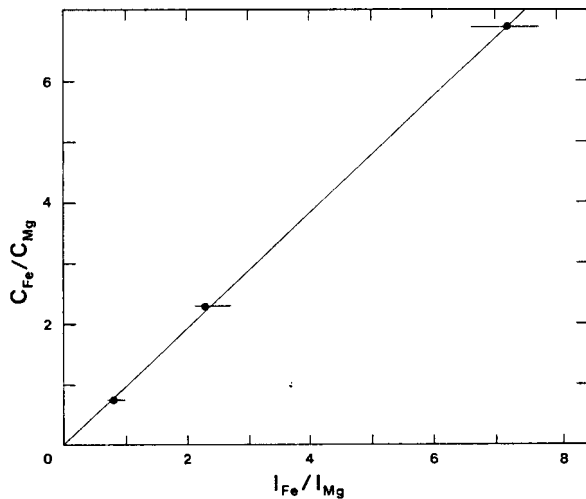


Fig. 1. Measured relation between  $I_{Fe}/I_{Mg}$  and  $C_{Fe}/C_{Mg}$  for synthetic biotites ( $ann_{25}phl_{75}$ ,  $ann_{50}phl_{50}$ ,  $ann_{75}phl_{25}$ ). Circles and light horizontal lines are the average and range, respectively, of the population. The  $C_i$  and  $I_i$  are defined in the text. Operating conditions are 15 kv, 50 na; 100 second counting times. Grains in the size range 3–8 microns were analyzed

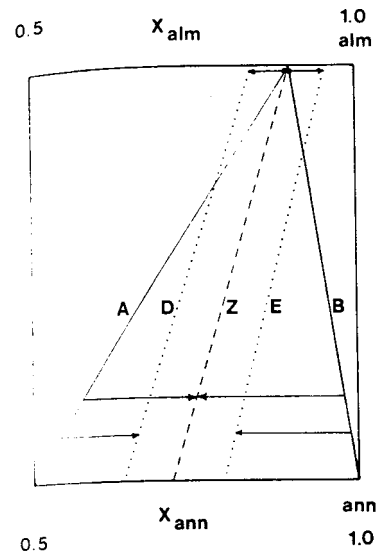


Fig. 2. Compositions of coexisting biotites and garnets at some arbitrary temperature and pressure. Tie lines D, E, and Z are equilibrium tie lines. All tie lines are explained further in the text

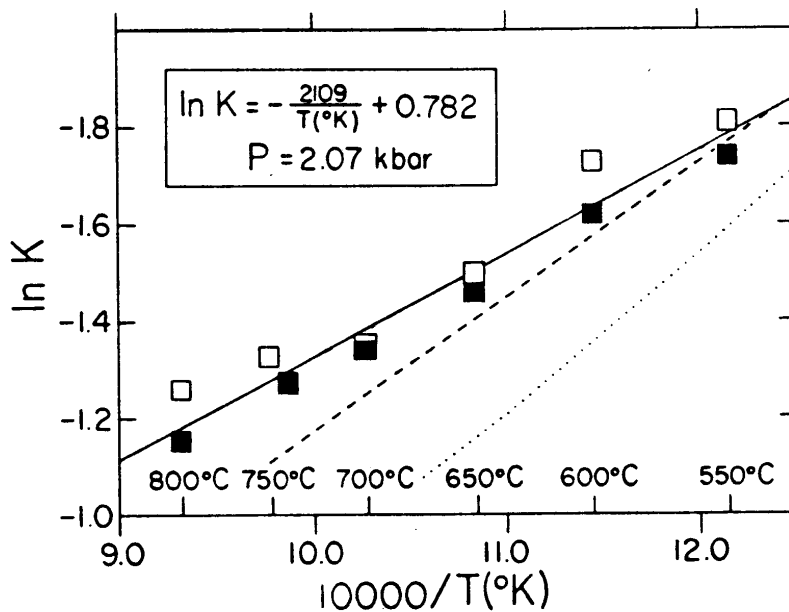


Fig. 3. Plot of  $\ln K = \ln \{ (Mg/Fe)_{\text{garnet}} / (Mg/Fe)_{\text{biotite}} \}$  vs.  $1/T(^{\circ}K)$  for the data in Table 1A. The solid line is calculated from a least-squares fit to the data points (see inset). Size of boxes corresponds to  $\pm 5^{\circ}$  uncertainty in temperature and  $\pm 0.01$  uncertainty in  $X_{ann}$ . Dashed line is from Thompson (1975, Fig. 1–B). Dotted line is from Goldman and Albee (1977, Equation (8))