



# GEO THERMOBAROMETRIE

OU

Comment raconter une petite  
histoire géologique

Cf le site : [http://www.sci.uidaho.edu/geol555/Powerpoint/GEOL555\\_Topic\\_7.ppt](http://www.sci.uidaho.edu/geol555/Powerpoint/GEOL555_Topic_7.ppt)  
dont cet exposé est fortement inspiré



# INTRODUCTION

# UN GEOTHERMOBAROMETRE

Qu'est ce que c'est ?

**UN EQUILIBRE ENTRE MINERAUX**

A quoi cela sert-il ?

**A DEFINIR LES CONDITIONS PT  
DE PRESSION ET DE TEMPERATURE  
DE FORMATION D'UNE ROCHE**

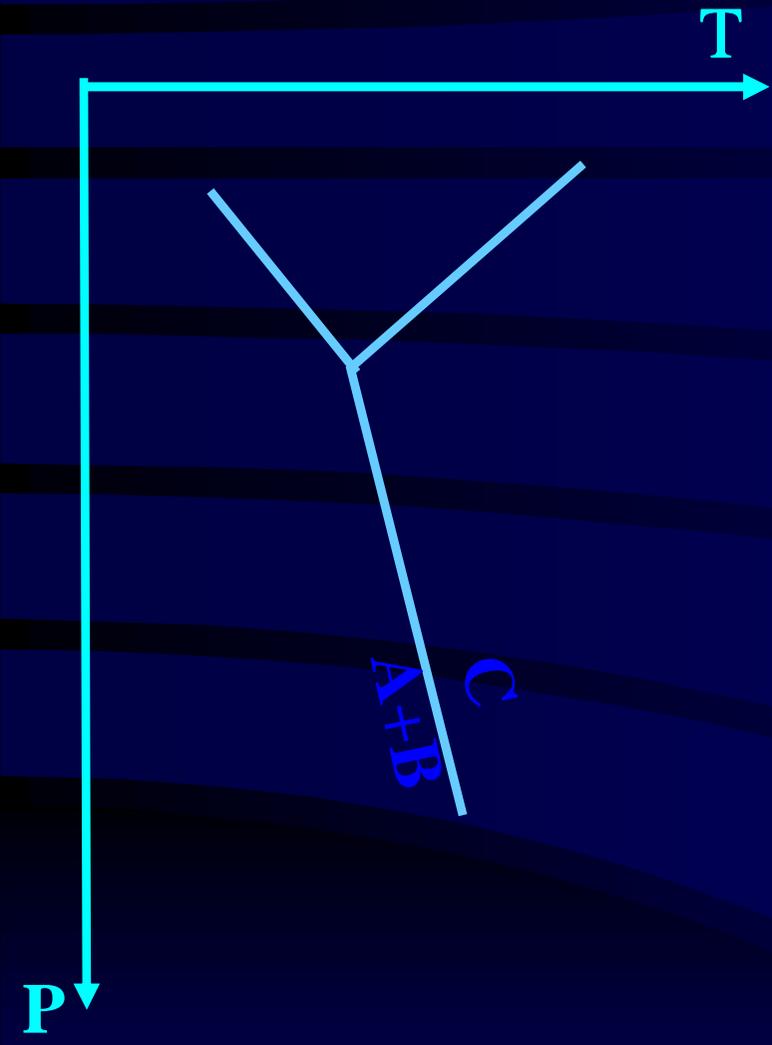
A qui cela sert-il ?

- **AUX GEOLOGUES**
- **AUX PETROLOGISTES**
- **AUX MINEURS DE DIAMANTS**

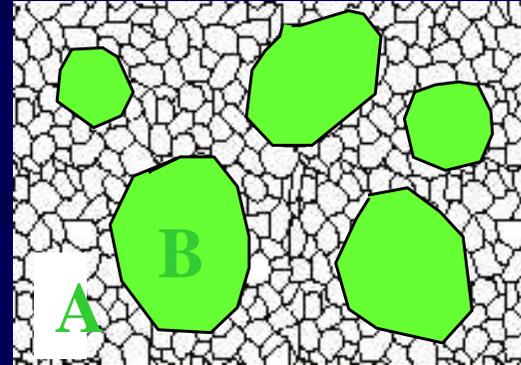
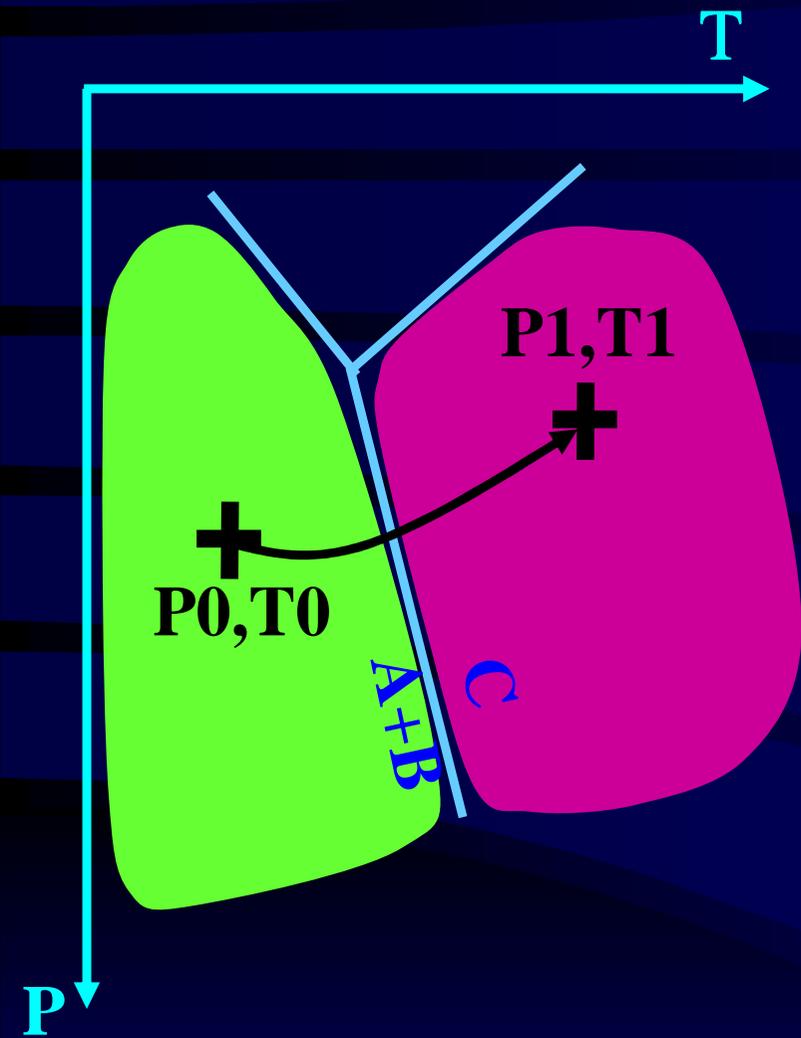


**1**

**UTILISATION  
DES GRILLES  
PETROGENETIQUES**

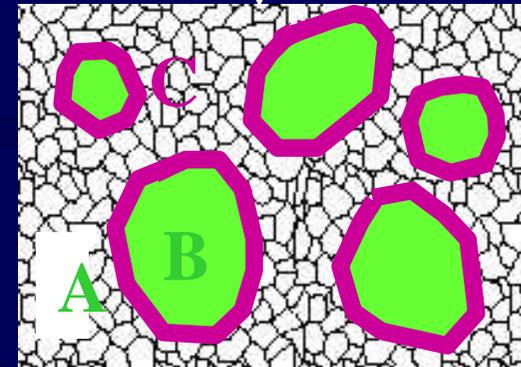


# PRENONS UN EXEMPLE



$P_0, T_0, t_0$

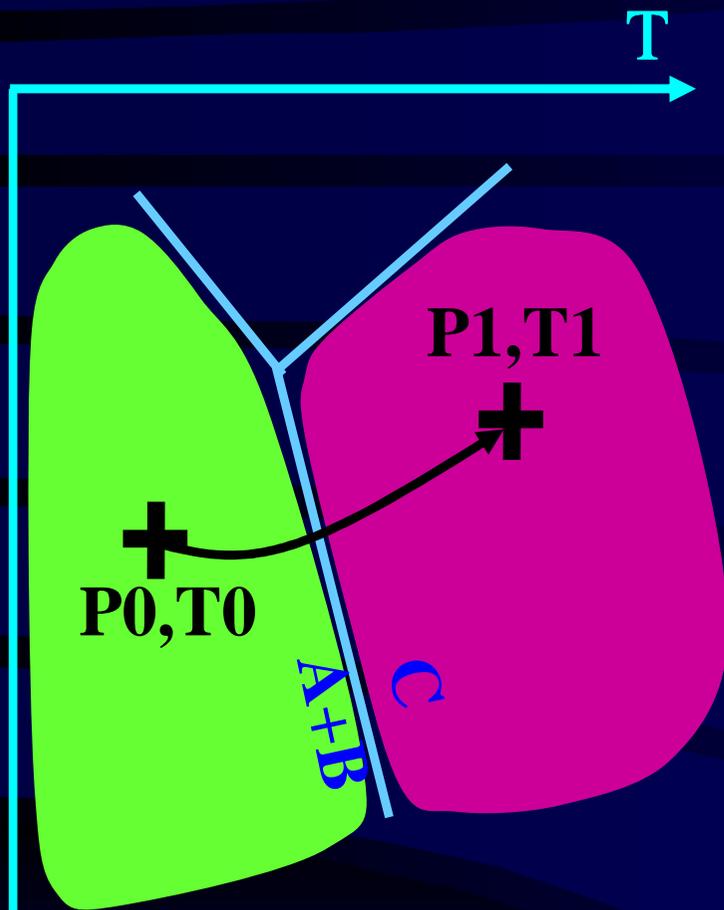
Franchissement de la droite d'équilibre  $A+B \rightleftharpoons C$



$P_1, T_1, t_0$



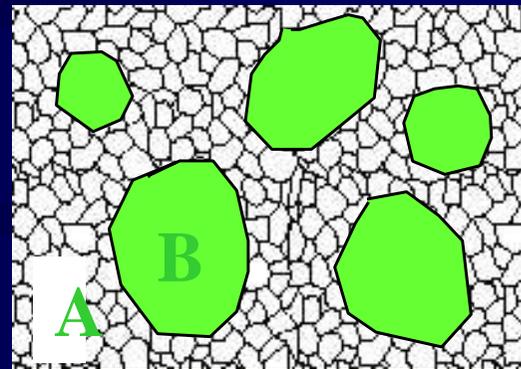
# PRENONS UN EXEMPLE



## Incidences

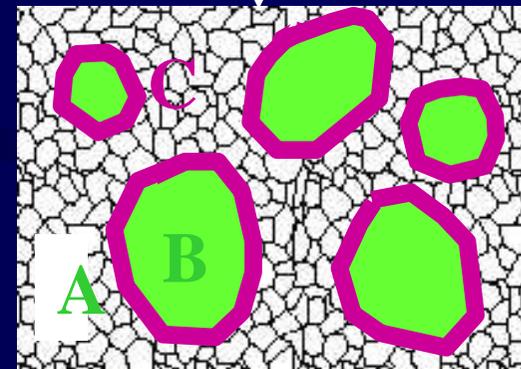
$t \rightarrow$  cinétique de la réaction

$T \rightarrow$  croissance des cristaux



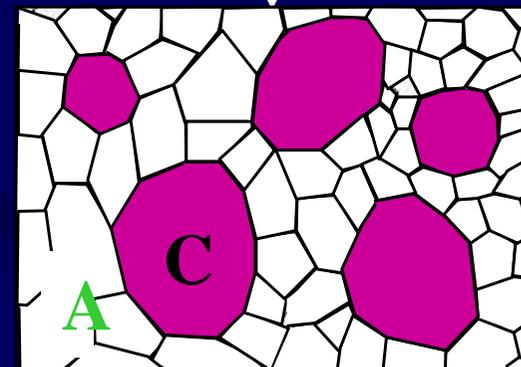
$P_0, T_0, t_0$

Franchissement de la droite d'équilibre  $A+B \rightleftharpoons C$



$P_1, T_1, t_0$

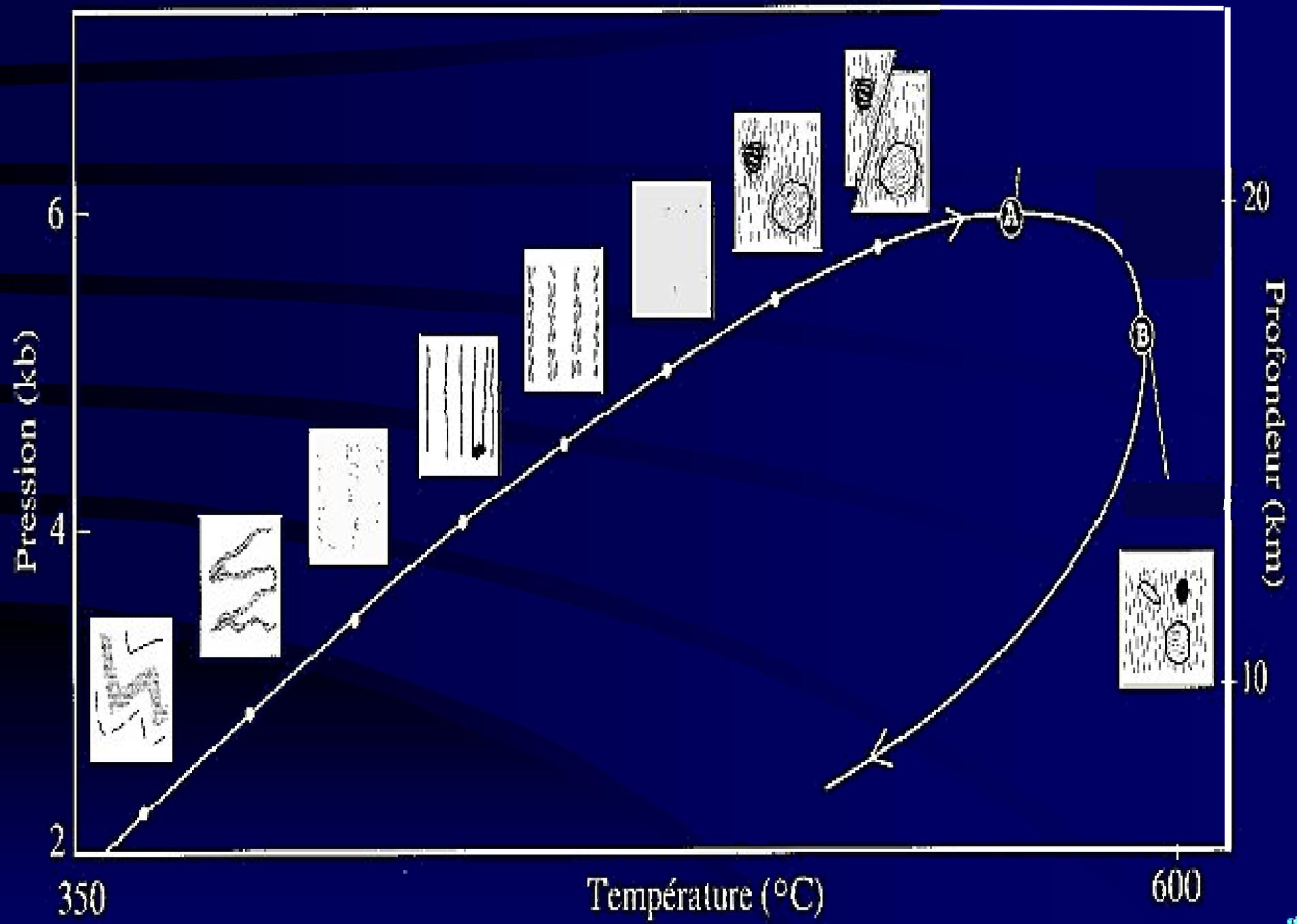
Incidence du temps



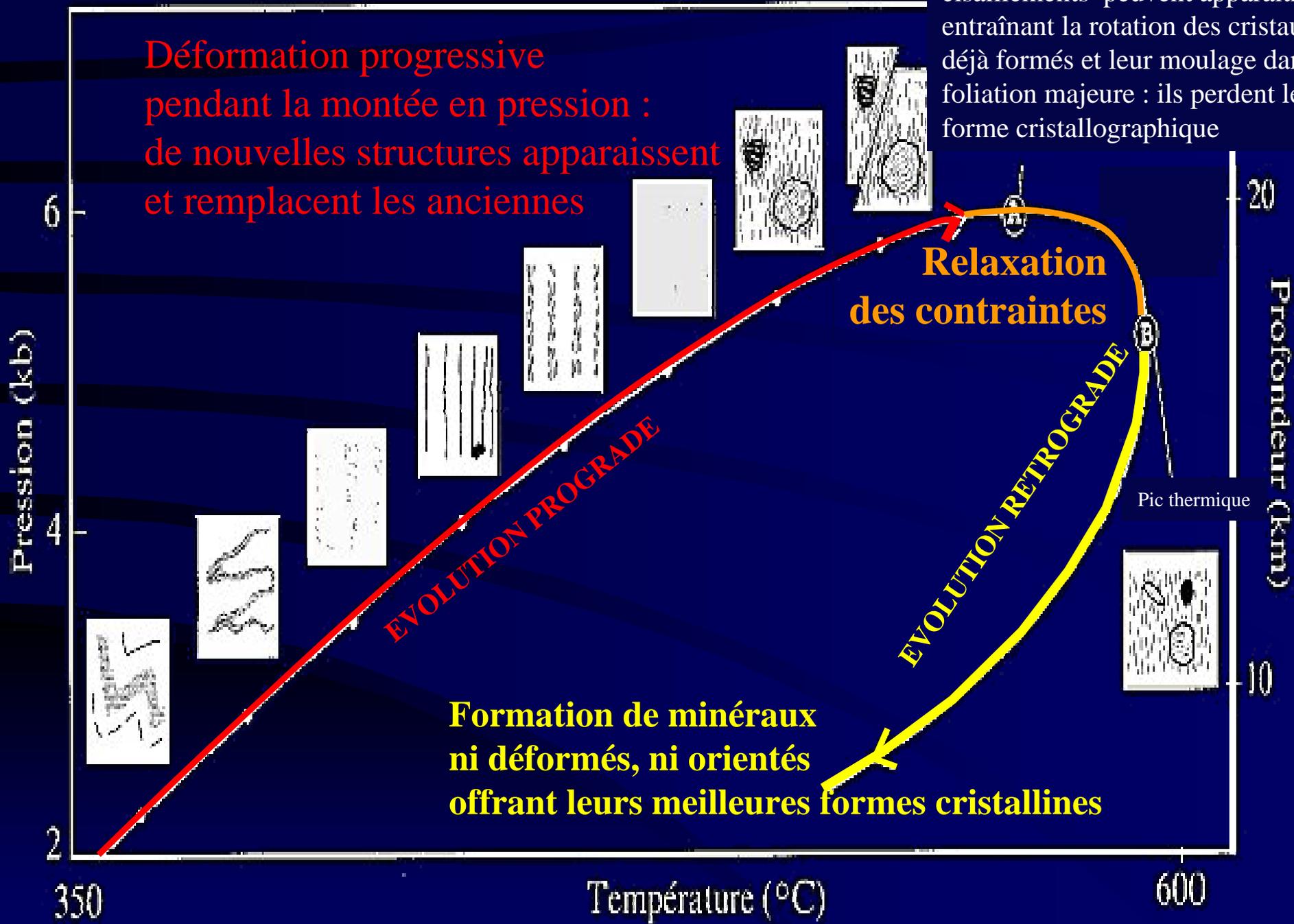
$P_1, T_1, t_1$



# Evolution structurale



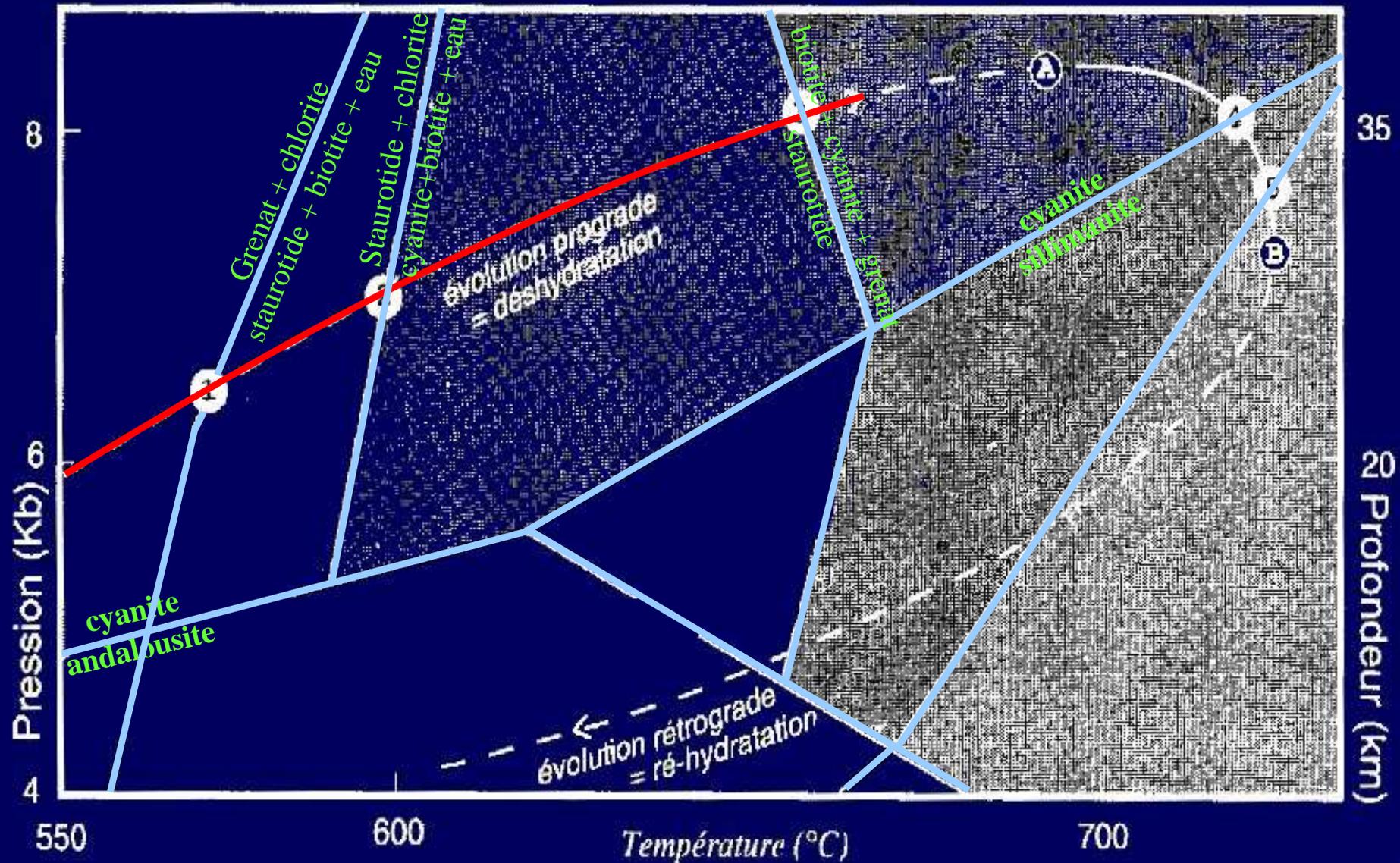
# Evolution structurale



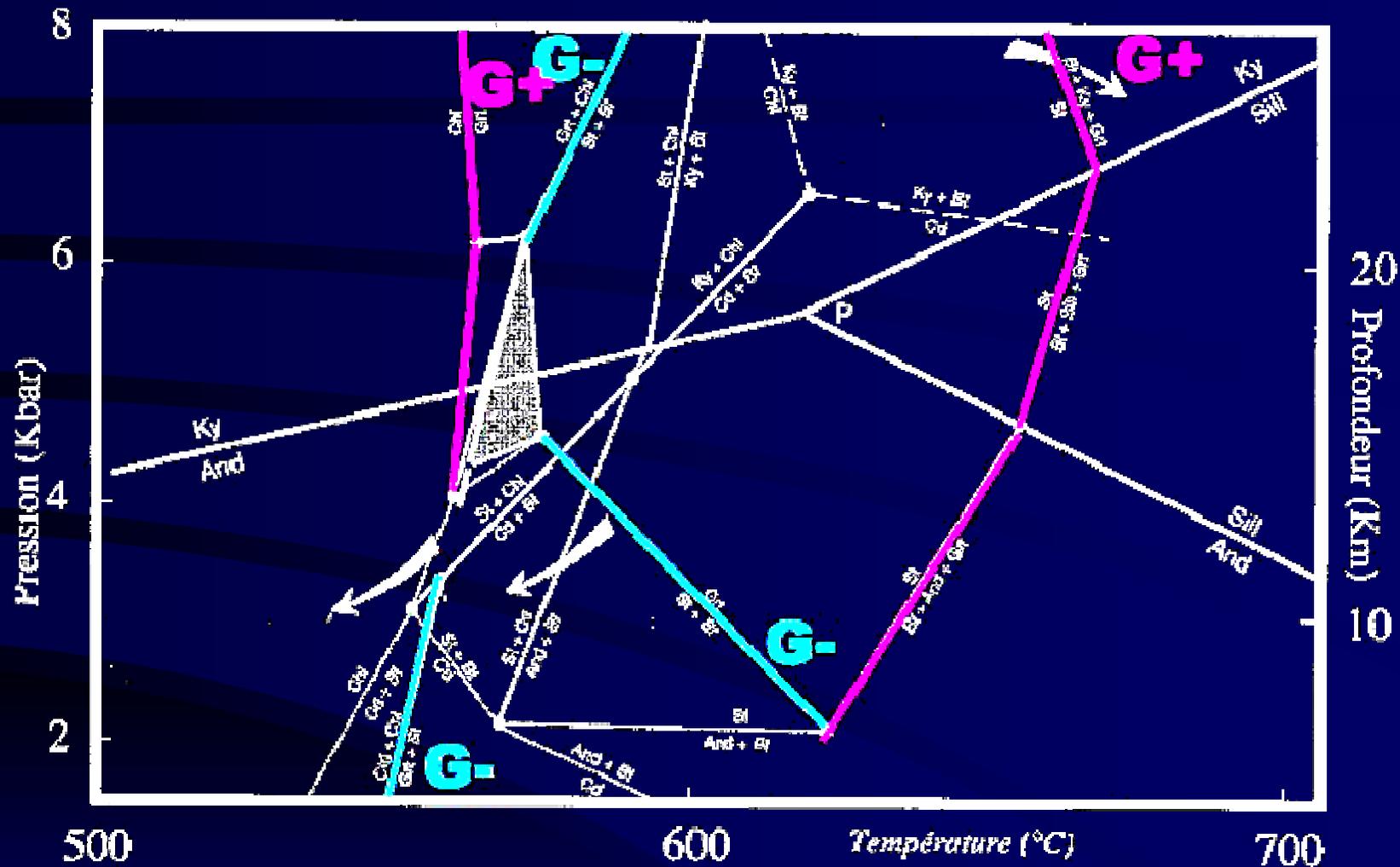
# EXEMPLE DE DIAGRAMME P-T- t

## Grilles pétrogénétiques

### Evolution d'une roche schisteuse dans le faciès des amphibolites



# EXEMPLE DE DIAGRAMME P-T - t dans le faciès des amphibolites



Les lignes représentées sont des équilibres minéraux appelés isogrades

2

# THERMODYNAMIQUE

# UN GEOTHERMOBAROMETRE

Equilibre minéral

Equilibre thermodynamique

**2.1**

**APPROCHE T-P**

# UN GEOTHERMOBAROMETRE

Condition d'un équilibre hétérogène

Soit la réaction :



que l'on écrit :

$$3 \text{an} - 2 \text{cy} - \text{gr} - \text{q} = 0$$

A l'équilibre pour n composants, nous avons

$$0 = \sum_{i=1}^n v_i \mu_i = \Delta G_r$$

Où  $\Delta G_r$  : enthalpie libre de la réaction

$\mu_i$  : Potentiel chimique du minéral i

$v_i$  : coefficient stoechiométrique du minéral i



# UN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

## Rappels de thermodynamique

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

Où **U** : Energie du système

**H** : Enthalpie  $H = U + PV$

**P** : Pression

**T** : Température

**S** : entropie : définit l'ordre-désordre du cristal

$T \Delta S^{\circ} = \delta Q$  apport d'énergie thermique au minéral

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S + P \Delta V + RT \ln K = 0$$



# UN EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

$$\Delta G + RT \ln K = 0$$

$$\Delta H - T \Delta S + P \Delta V + RT \ln K = 0$$

$$T = \frac{\Delta H + P \Delta V}{\Delta S - R \ln K}$$

$$P = \frac{-\Delta H + T \Delta S - RT \ln K}{\Delta V}$$

## THERMOMETRE

$\Delta S$  fort et  $\Delta V$  faible

Pour avoir T peu sensible  
par rapport à P

## BAROMETRE

$\Delta S$  faible et  $\Delta V$  élevé

**2.2**

**APPROCHE  $\ln K$**

# PRINCIPE DE BASE DE LA GEO-THERMOBAROMETRIE

- Soit la réaction :



- Nous pouvons calculer :

$$\Delta_r G^\circ = 2\Delta_f G^\circ_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6} + \Delta_f G^\circ_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} - 2\Delta_f G^\circ_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} \\ - \Delta_f G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{CaFeSi}_2\text{O}_6}^{\text{cpx}^2} \cdot a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}}{a_{\text{CaMgSi}_2\text{O}_6}^{\text{cpx}^2} \cdot a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}} \right)$$

$$\Delta_r G^\circ(T, 1 \text{ bar}) + (P - 1)\Delta_s V^\circ = -RT \ln K$$

- ->  $\ln K$  fonction de P et T
- Calcul de  $\ln K$  à partir d'analyses à la microsonde électronique et d'un modèle de mélange
- A partir d'une estimation de P, on peut calculer T ou vice versa
- Si cette relation est faiblement dépendante de la pression **de la température**, nous pouvons l'utiliser comme géobaromètre **géothermomètre**.

# CRITERES DES GEOTHERMOMETRES ET DES GEOBAROMETRES

Dépendance de  $\ln K$  fonction de P et T

$$\left( \frac{\partial(\ln K)}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

$$\left( \frac{\partial(\ln K)}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta_r V^\circ}{RT}$$

- **UN GEOTHERMOMETRE DEPEND FORTEMENT DE T ET FAIBLEMENT DE P**
- **UN GEOBAROMETRE DEPEND FORTEMENT DE P ET FAIBLEMENT DE T**

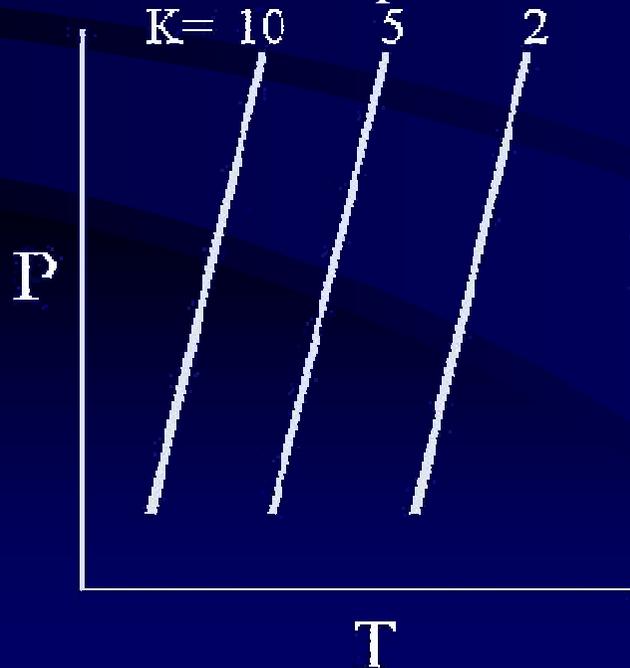
- **Bon géothermomètre**

- enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$  relativement élevée
- variation de volume  $\Delta_r V^\circ$  proche de zéro.

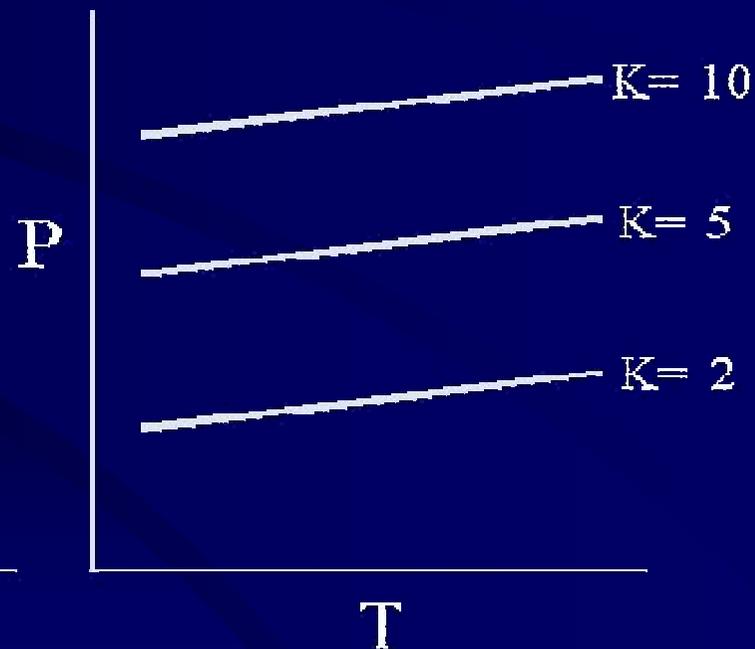
- **Bon géobaromètre**

- enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$  proche de zéro
- variation de volume  $\Delta_r V^\circ$  relativement élevée

Géothermomètre potentiel



Géobaromètre potentiel



## **AUTRES CRITERES**

**Pour qu'une réaction entre minéraux puisse être exploitée comme géothermo ou géobaromètre, il faut que :**

- 1) Ses données thermodynamiques relativement bien connues**
- 2) Ses relations a-x ou relations entre activités et concentrations relativement bien connues**

3

**INFLUENCE DES  
MELANGES  
OU  
SUBSTITUTIONS**

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

**3 valeurs caractéristiques sont associées aux mélanges**

- $a_i$  : activité du minéral  $i$  dans le mélange réel
- $x_i$  : activité du minéral  $i$  dans un mélange idéal
- $X_i$  : Concentration du minéral  $i$  dans le mélange

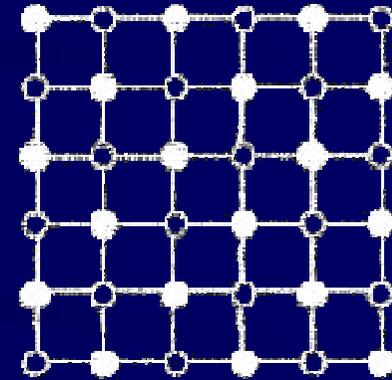
**ex : deux composés A et B**

$$X_A + X_B = 1 \rightarrow X_A = 1 - X_B$$

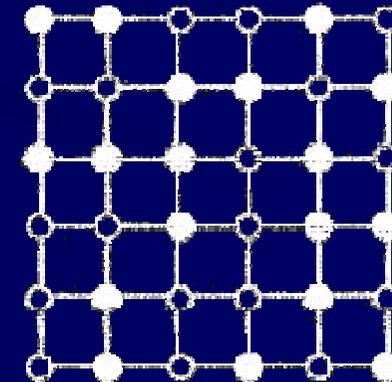
# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

Soient 3 types de mélange :

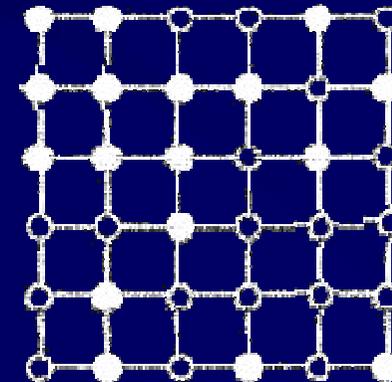
(1) minéraux limites ou pôles totalement ordonnés



(2) minéraux limites totalement désordonnés



(3) minéraux limites partiellement désordonnés



# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

- **Considérons par exemple les plagioclases**

albite  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

## (1) minéraux limites ou pôles totalement ordonnés

- modèle de substitution moléculaire de Cohen (1986)
- Le mélange est limité à une distribution aléatoire de Na et Ca sur les sites A qui sont couplés aux sites tétraédriques et impose la distribution (Si,Al) sur les sites T, pour des raisons d'électroneutralité
- Le mélange est donc considéré avoir lieu entre unités de mélange telles que  $(CaAl)^{5+}$  et  $(NaSi)^{5+}$ .
- Les activités de mélange idéal sont donc :

$$x_{an}^{MM} = X_{Ca}^A = X_{an}$$

$$\text{et } x_{ab}^{MM} = X_{Na}^A = 1 - X_{Ca}^A = 1 - X_{an}$$

$$\text{avec } X_{an} = X_{Ca} / (X_{Ca} +$$

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

## (2) minéraux limites totalement désordonnés

- substitution Na–Ca aléatoire sur les sites A,
- substitution Al-Si sur les 4 sites tétraédriques également aléatoire,  
→ ce qui rend ce modèle équivalent au modèle 4T.

Ainsi, les formules structurelle sont pour l'albite  $\text{Na}^{\text{A}}[\text{AlSi}_3]^{\text{T}}\text{O}_8$   
et pour l'anorthite  $\text{Ca}^{\text{A}}[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{\text{T}}\text{O}_8$   
où les crochets signalent les unités de substitution tétraédriques.

- les activités de mélange idéal pour le modèle 4 T, sont :

$$\mathbf{x}_{\text{an}}^{4\text{T}} = 1/16 \mathbf{X}_{\text{an}} (1 + \mathbf{X}_{\text{an}})^2 (3 - \mathbf{X}_{\text{an}})^2$$

et

$$\mathbf{x}_{\text{ab}}^{4\text{T}} = 1/27 (1 - \mathbf{X}_{\text{an}}) (1 + \mathbf{X}_{\text{an}}) (3 - \mathbf{X}_{\text{an}})^3$$

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

## (3) minéraux limites totalement désordonnés

- substitution Na–Ca aléatoire sur les sites A,
- substitution Al-Si sur 2 sites tétraédriques notés T1,  
-et occupation des 2 autres sites tétraédriques notés T2 par Silicium

Ainsi, les formules structurelle sont pour l'albite  $\text{Na}^{\text{A}}[\text{AlSi}]^{\text{T1}}\text{Si}_2^{\text{T2}}\text{O}_8$   
et pour l'anorthite  $\text{Ca}^{\text{A}}[\text{AlAl}]^{\text{T1}}\text{Si}_2^{\text{T2}}\text{O}_8$   
où les crochets signalent les unités de substitution tétraédriques.

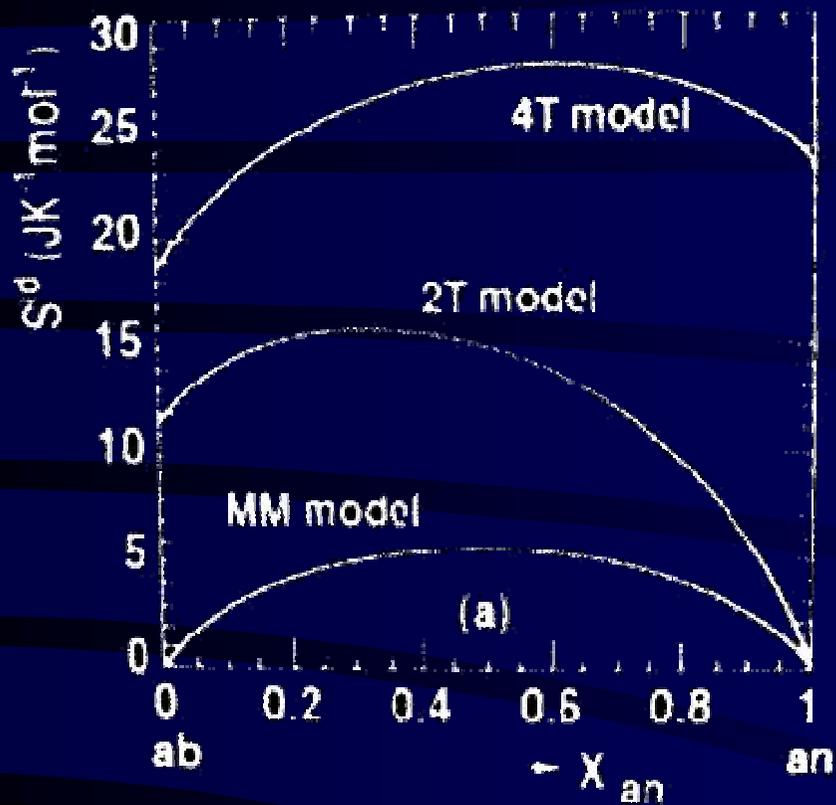
- les activités de mélange idéal pour le modèle 2 T, sont :

$$\mathbf{x_{an}^{2T} = 1/4 X_{an} (1 + X_{an})^2}$$

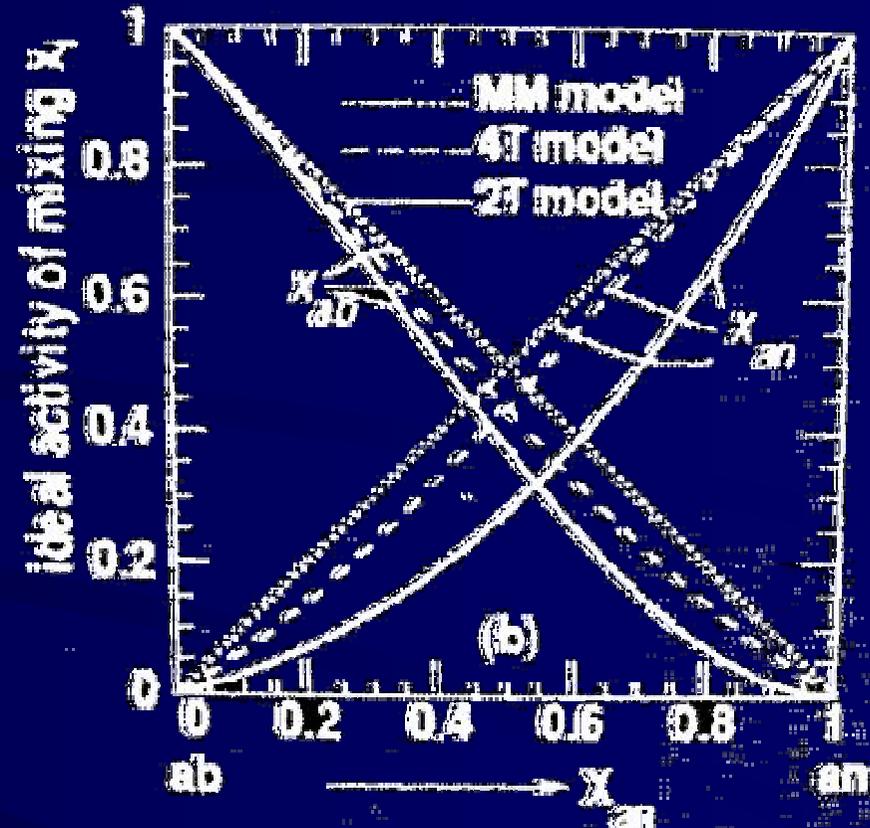
et

$$\mathbf{x_{ab}^{4T} = (1 - X_{an})^2 (1 + X_{an})}$$

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE



ENTROPIE DE  
MELANGE IDEAL



ACTIVITE DE  
MELANGE IDEAL

En fonction du type de modèle de mélange,  
xi très différents à  $X_i$  donné

# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE

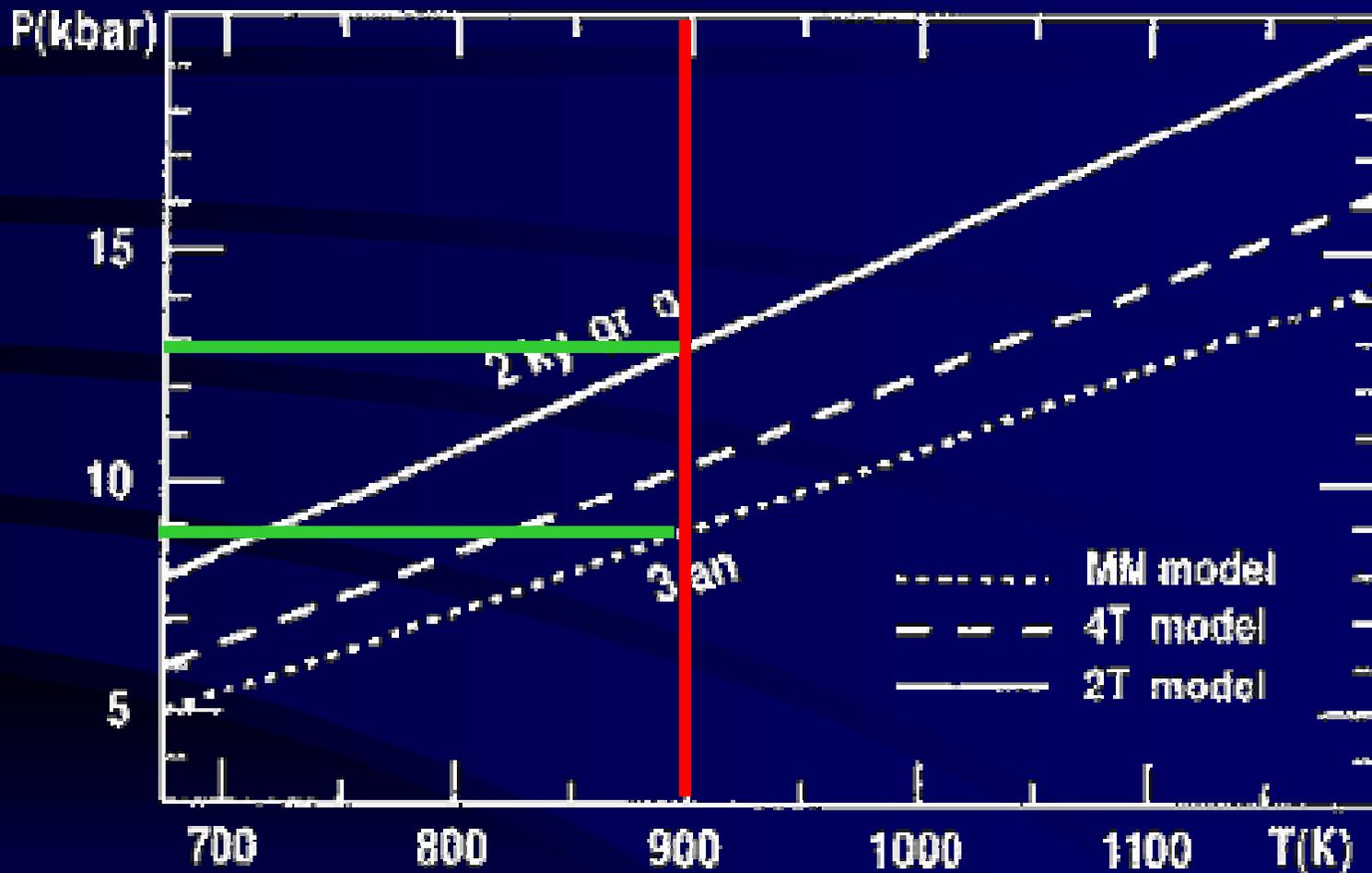
- Pour le géobaromètre GASP



$$\Delta_r G^\circ(T) + (P - 1)\Delta_r \bar{V} + RT \ln \left( \frac{a_{\text{CaAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^{\text{grt}}{}^3}{a_{\text{an}}^{\text{plag}}} \right) = 0$$

- IL Y A INFLUENCE DES ACTIVITES
  - QUI DEPENDENT ELLES-MEME DU TYPE DE MELANGE

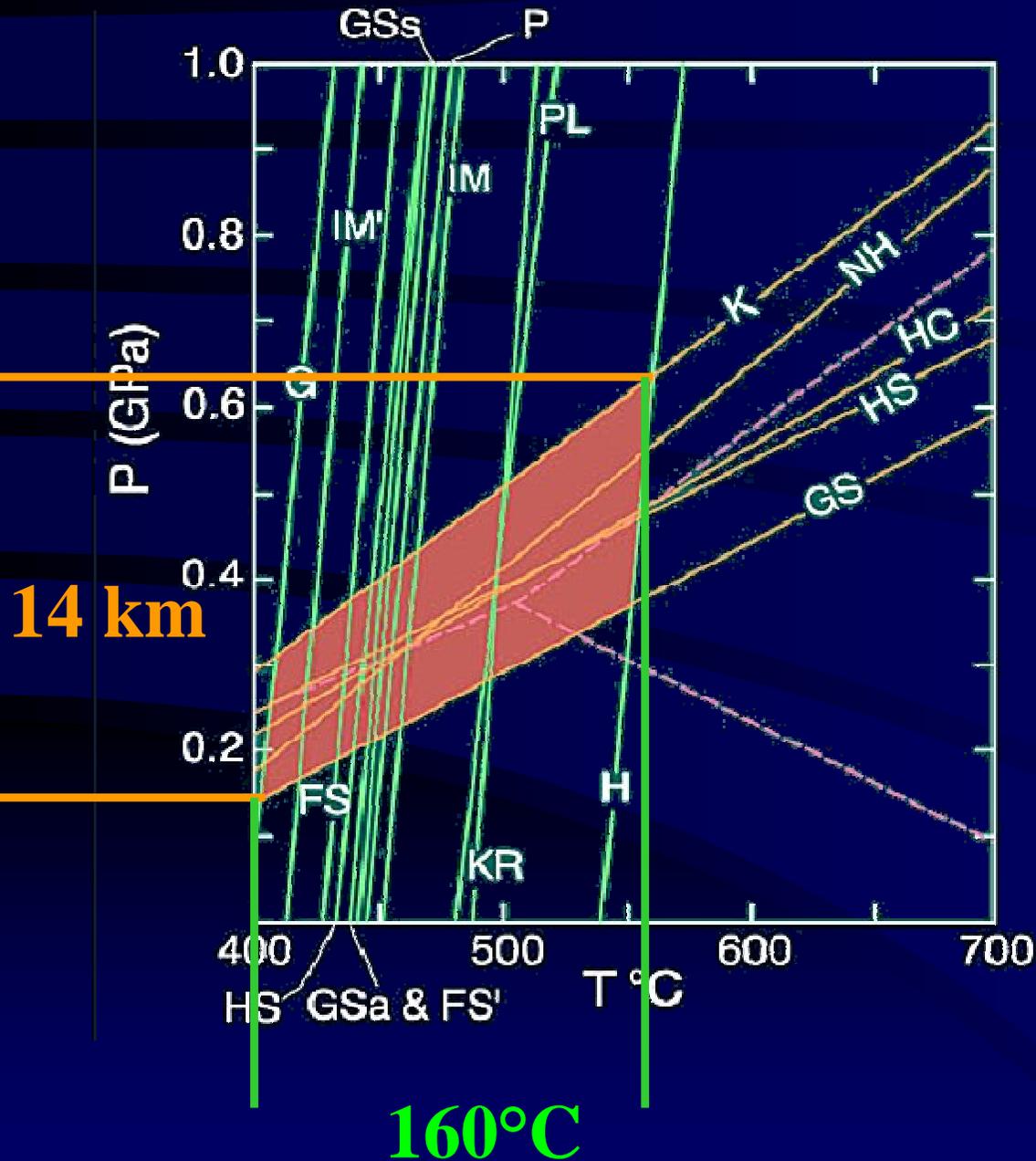
# INFLUENCE DU MODELE DE MELANGE



Ex : domaine des amphibolites : à 900 K écart de 4 kbars = 12 km

# Exemple : Géothermomètre Grenats- Biotites

## Géobaromètre GASP



Grt-Bt	FS	Ferry and Spear (1978) FS' with Berman (1990) garnet
	G	Gessmann <i>et al.</i> (1997)
	GS	Ganguly and Saxena (1984) s - symmetrical garnet model a - asymmetrical garnet model
	H	Holdaway <i>et al.</i> (1997)
	HS	Hodges and Spear (1982)
	IM	Indares and Martignole (1985) IM' with HS model
	KR	Kleeman and Reinhardt (1994)
	P	Perchuk and Lavrent'eva (1983)

GASP	GS	Ganguly and Saxena (1984)
	HC	Hodges and Crowley (1985)
	HS	Hodges and Spear (1982)
		Kozoi (1989)
		NH Newton and Haselton (1981)

**3**

**GEO THERMOMETRES**

**GEO BAROMETRES**

# 3.1

**MINERAUX LIMITES**

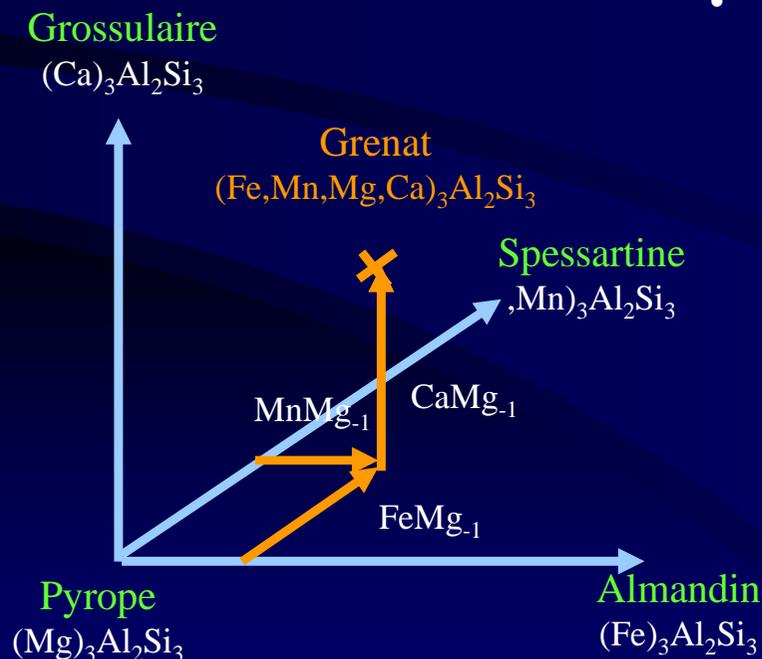
**ou**

**POLES MINERAUX**

# COMPOSANTS DE PHASE ET ESPACE DE COMPOSITION

- COMPOSANTS DE PHASE
  - Pôle minéral ou minéral limite
- COMPOSANT D'ADDITION
  - Autre pôle ou Élément en substitution
- COMPOSANT D'ÉCHANGE
  - Element en substitution

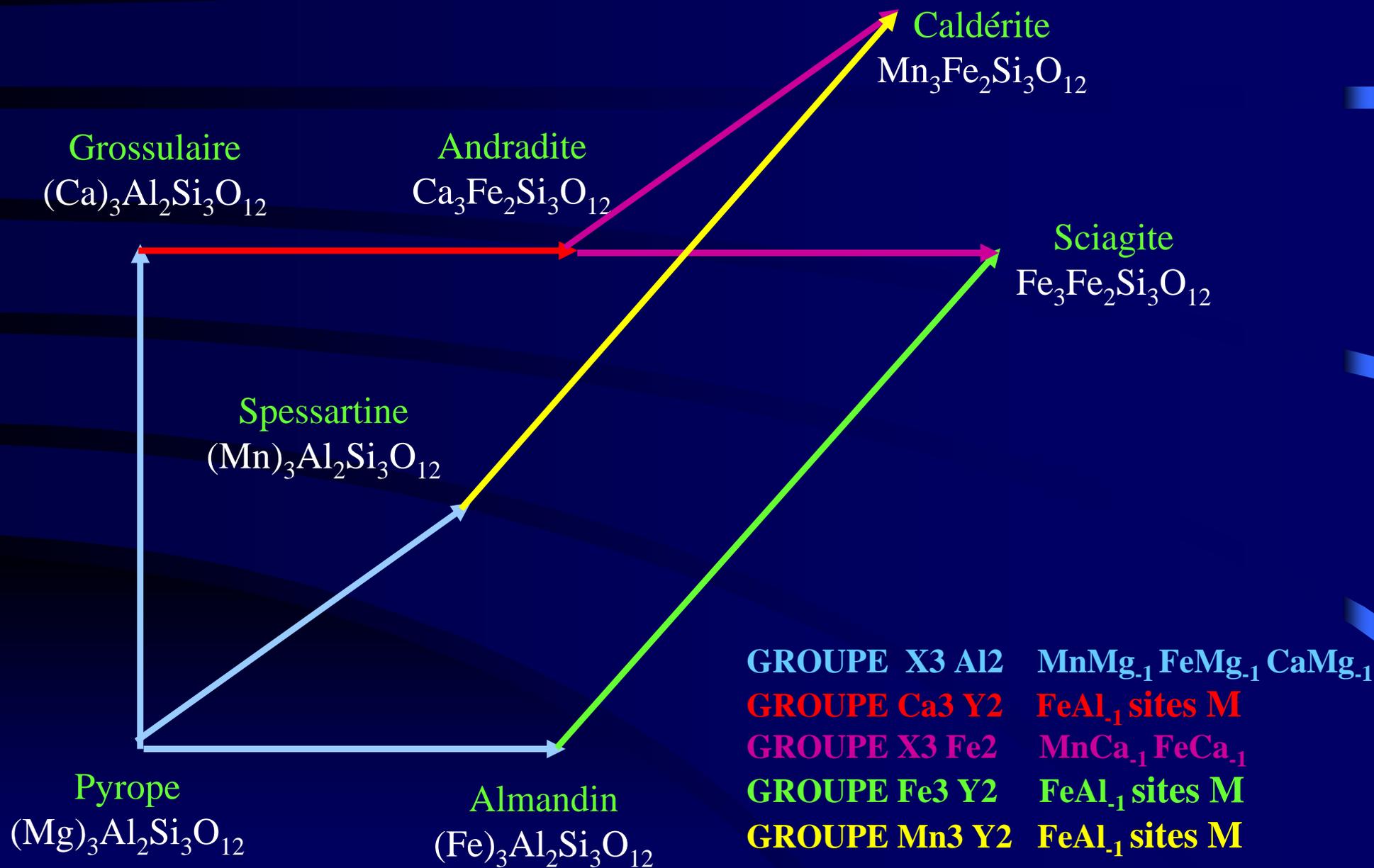
- Ex : OLIVINES
  - Comp de phase : fayalite - forstérite
  - Comp d'addition : fayalite ou forstérite
  - Comp d'échange :  $\text{FeMg}_{-1}$ .



- Ex : GRENATS  $(\text{Fe},\text{Mn},\text{Mg},\text{Ca})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 
  - Comp de phase : almandin, spessartine, pyrope, grossulaire
  - Comp d'addition : pyrope
  - Comp d'échange :  $\text{FeMg}_{-1}$ ,  $\text{MnMg}_{-1}$ ,  $\text{CaMg}_{-1}$

# COMPOSANTS DE PHASE ET ESPACE DE COMPOSITION

## Minéraux limites ou Pôles dans les grenats



**3.2**

# **GEO THERMOMETRES**

# GEOOTHERMOMETRES

## 2 TYPES PRINCIPAUX :

- Réactions d'échange d'ions
- Géothermomètres de solutions

# REACTIONS D'ÉCHANGE D'IONS

Soit la réaction :



Reaction d'échanges  $\text{Fe}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$  entre le clinopyroxene et l'olivine. Cette réaction s'écrit :



Les réactions d'échange sont de bons géothermomètres car leurs variations de volume  $\Delta_r V^\circ$  sont très faibles.

# EXEMPLES DE REACTIONS D'ECHANGE D'IONS GEOETHERMOMETRES

- Echange Fe-Mg entre grenat et cordierite
- Echange Fe-Mg entre grenat et clinopyroxène
- Echange Fe-Mg entre grenat et orthopyroxène
- Echange Fe-Mg entre grenat et hornblende
- Echange Fe-Mg entre grenat et chlorite
- Echange Fe-Mg entre grenat et olivine
- Echange Fe-Mg entre biotite et tourmaline
- Echange Fe-Mg entre grenat et phengite
- Echange Fe-Mn entre grenat et ilmenite
- Echange entre isotopes stables

# REACTION D'ÉCHANGE Fe-Mg entre grenats et biotites GEOTHERMOMETRE

- Elle est basée sur la réaction



- A l'équilibre:

$$\Delta_r G^\circ(T, P) = -RT \ln K = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{pyr}}^{\text{grt}} a_{\text{phlog}}^{\text{bt}}}{a_{\text{alm}}^{\text{grt}} a_{\text{ann}}^{\text{bt}}} \right)$$

- La plupart des grenats des roches pélitiques contiennent Fe, Mg, Mn et Ca
- La plupart des biotites contiennent Fe et Mg.
- D'où les valeurs des activités dans le cas **approximatif d'un mélange idéal**

$$a_{alm} = (X_{Fe})^3 = \left( \frac{Fe}{Fe + Mg + Mn + Ca} \right)^3$$

$$a_{pyr} = (X_{Mg})^3 = \left( \frac{Mg}{Fe + Mg + Mn + Ca} \right)^3$$

$$a_{ann} = (X_{Fe})^3 = \left( \frac{Fe}{Fe + Mg} \right)^3$$

$$a_{phlog} = (X_{Mg})^3 = \left( \frac{Mg}{Fe + Mg} \right)^3$$

- Dans ce cas, la constante d'équilibre s'écrit

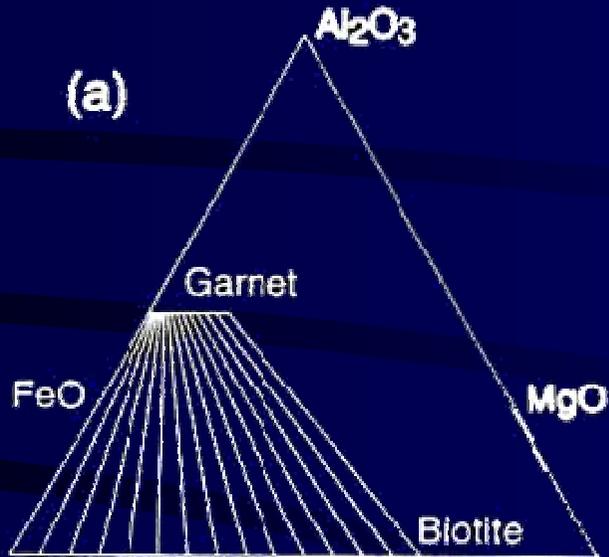
$$K = \left( \frac{X_{Mg}^{Grt} X_{Fe}^{Bt}}{X_{Fe}^{Grt} X_{Mg}^{Bt}} \right)^3$$

- Il est commode de définir le coefficient de distribution :

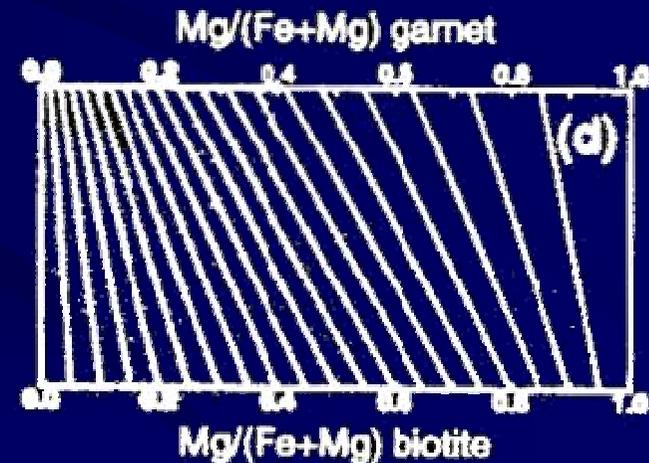
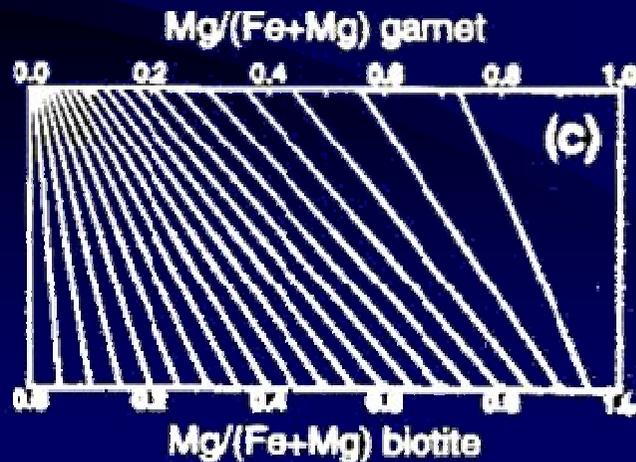
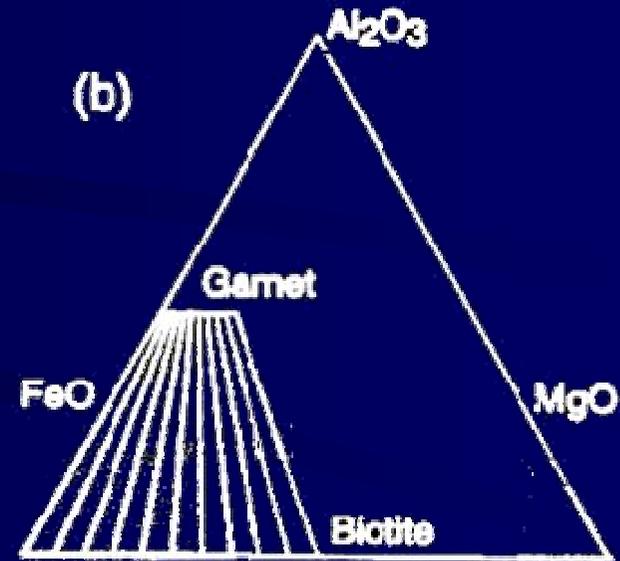
$$K_D = \left( \frac{X_{Mg}^{Grt} X_{Fe}^{Bt}}{X_{Fe}^{Grt} X_{Mg}^{Bt}} \right) = \frac{(Mg/Fe)^{Grt}}{(Mg/Fe)^{Bt}} = K^{1/3}$$

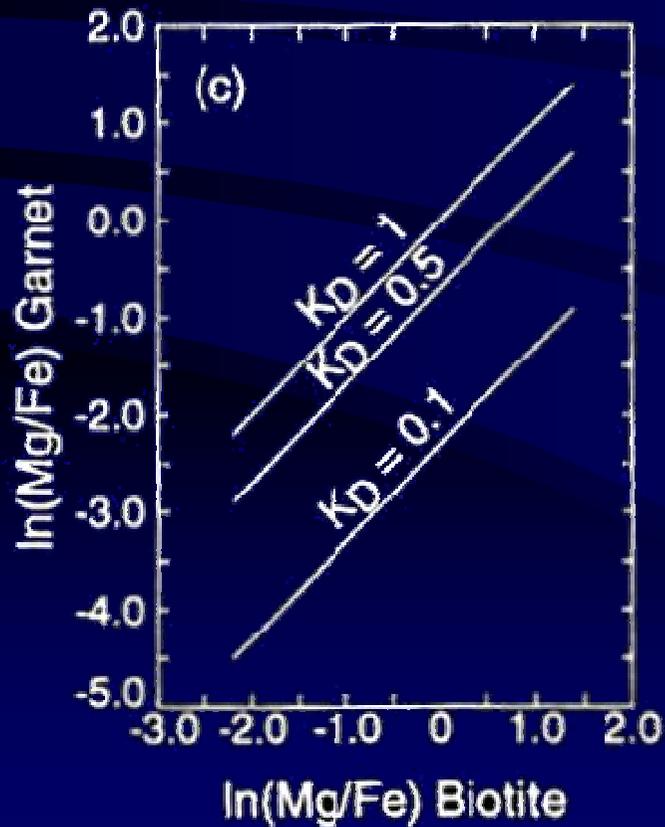
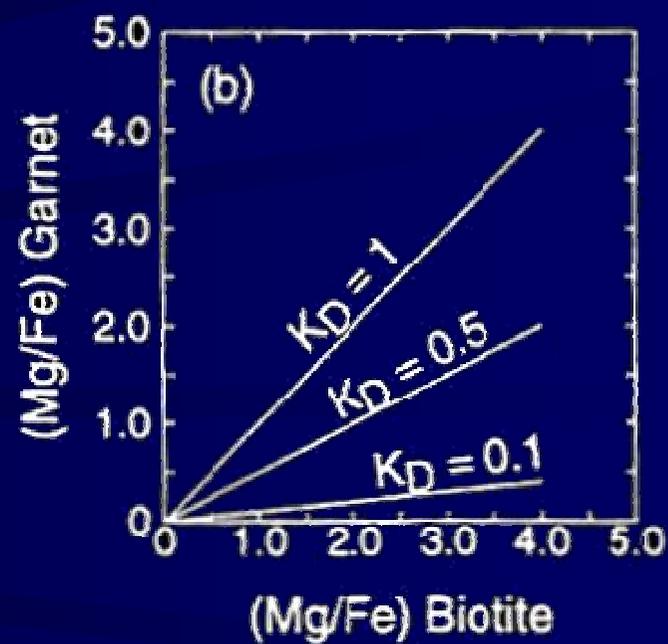
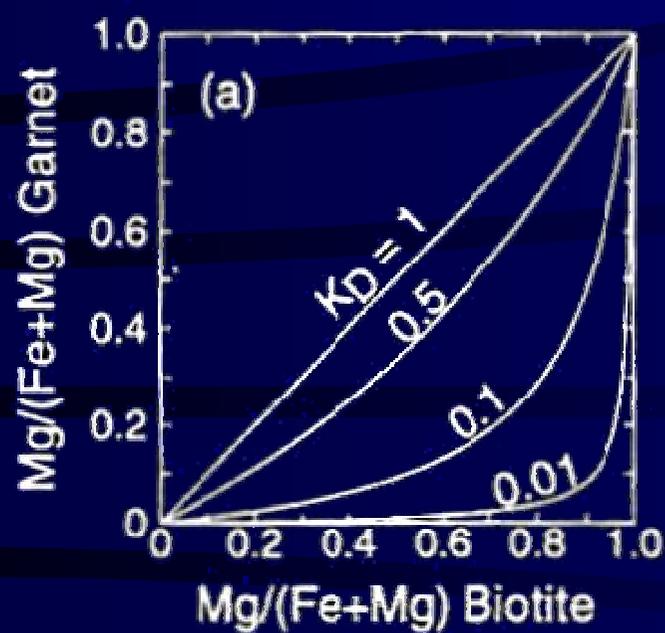
# Diagrammes des droites de liaisons grenat-bitotite à différentes températures

$T \approx 500 \text{ } ^\circ\text{C}$   
 $K_D = 0.14$



$T \approx 800 \text{ } ^\circ\text{C}$   
 $K_D = 0.30$





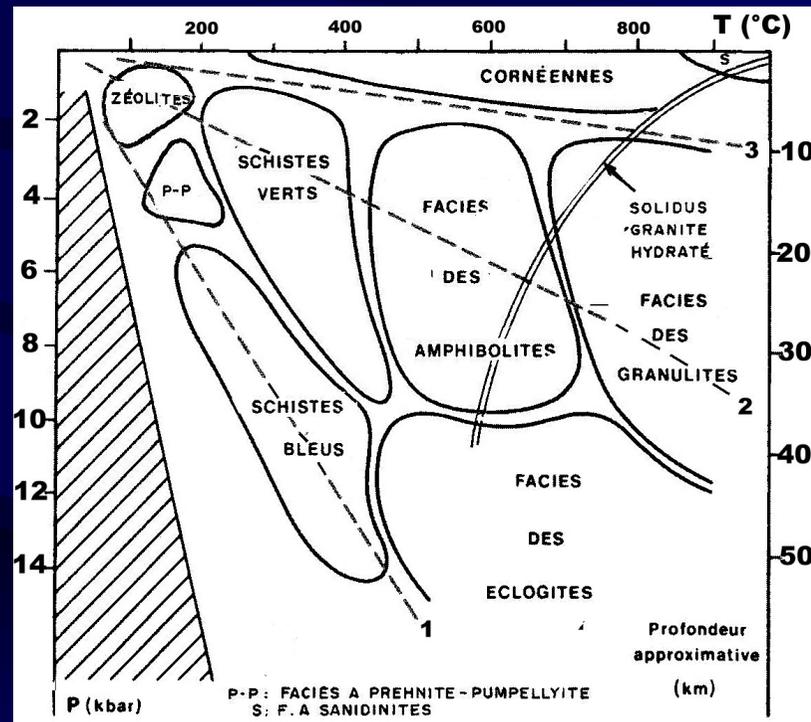
Trois représentations de la répartition de Fe et Mg entre deux phases grenat et biotite.

Sur (b),  $K_D$  représente la pente des droites

Sur (c),  $\ln K_D$  est l'interception à  $\ln (\text{Mg/Fe})_{\text{Bt}} = 0$ .

# CALIBRATION

- La calibration est la formulation mathématique de la réaction qui nous permet de calculer T ou P
- La calibration n'est valable que dans un domaine de pression et de température donnée



- La calibration évolue à partir des nouvelles études principalement sur le terrain

# CALIBRATION

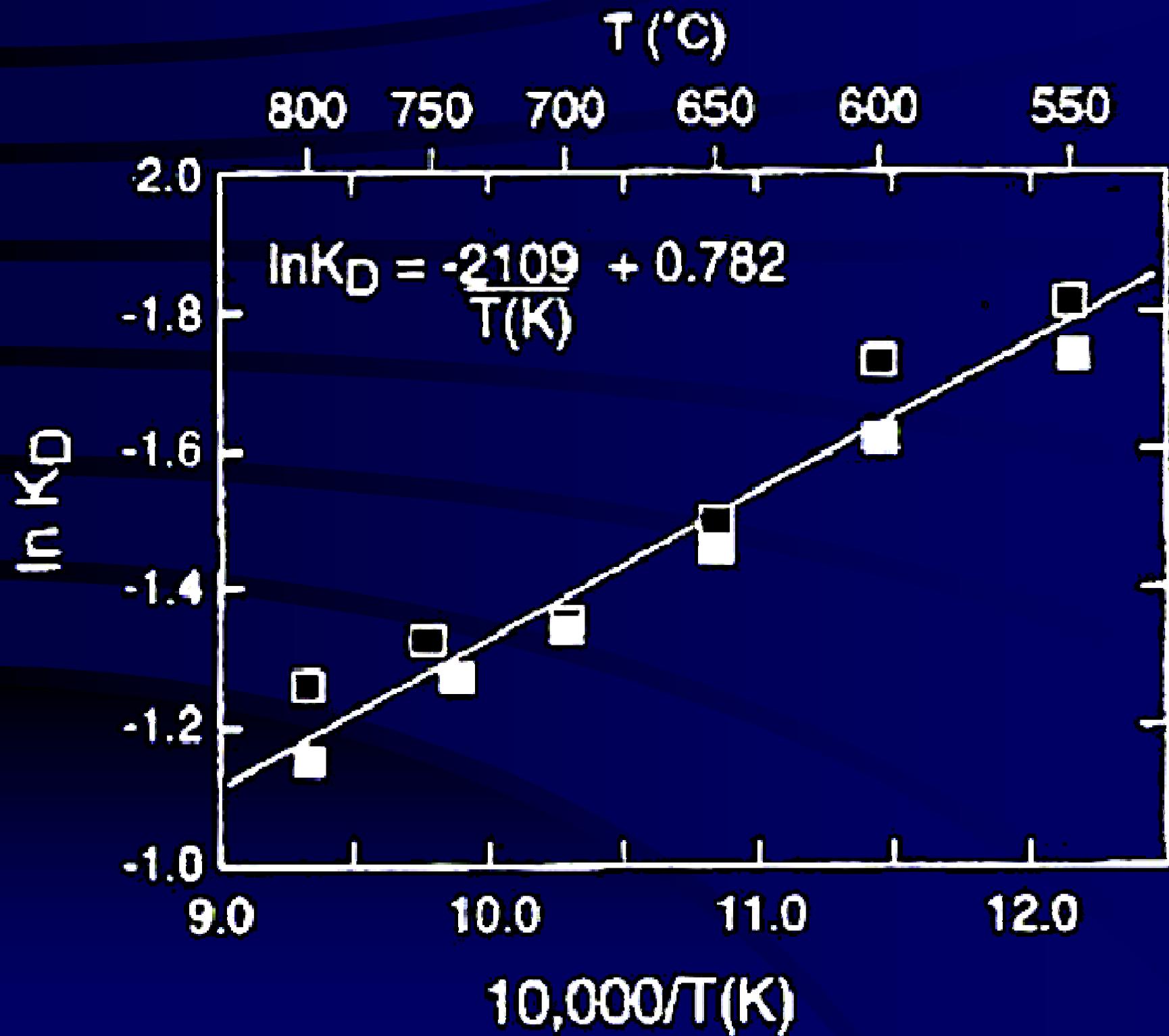


almandin  
annite

phlogopite

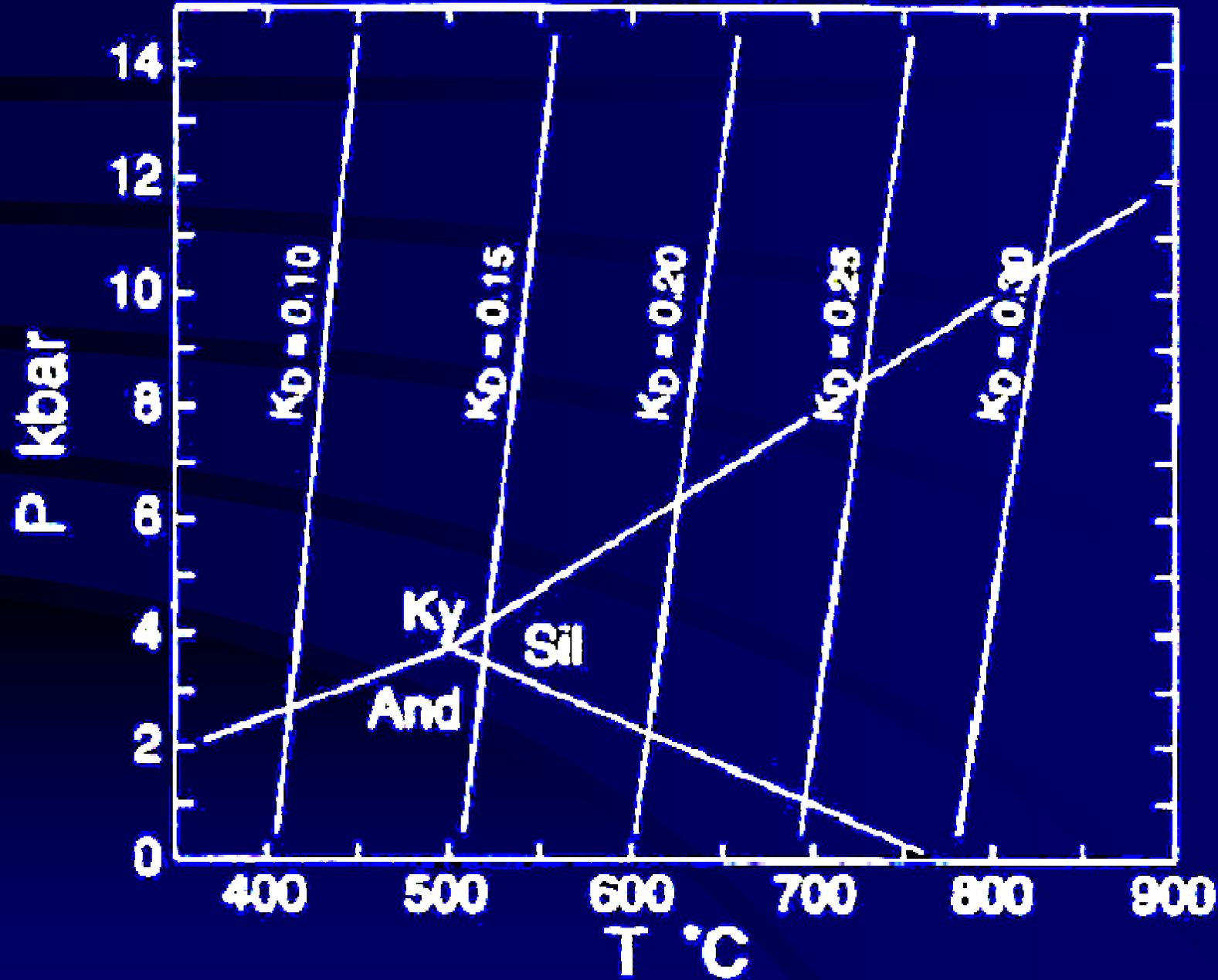
pyrope

- Ferry et Spear (1978)
  - Si  $\Delta_r C_p \approx 0$  (variation de capacité calorifique)  
$$\frac{1}{3} \ln K = \ln K_D = -2109/T(\text{K}) + 0,782$$
  - Pour 2,07 kbar (7 km de profondeur),  
T compris entre 550 et 800°C.



- L'hypothèse selon laquelle  $\Delta_r C_p \approx 0$  est valable pour un géothermomètre à échange d'ions. Si  $\Delta_r C_p \neq 0$ ,  $\ln K_D$  fonction de  $1/T$  n'est alors plus linéaire.
- Le mélange peut être considéré comme idéal si Fe et Mg sont les éléments principaux des grenats. La substitution Ca-Mg n'est pas une solution idéale  $\rightarrow$  approche de Margules

# Diagrammes des constantes $K_D$ en fonction de P et T pour le géothermomètre grenats-biotites



# EXEMPLES DE GÉOTHERMOMETRES DE SOLUTIONS

Ils sont basés sur des solutions entre deux phases non miscibles dont :

- 1- **géothermomètre à deux pyroxènes** : distribution de Ca et Mg entre clino et orthopyroxène
- 2- **géothermomètre calcite-dolomite** : distribution de Ca et Mg entre calcite et dolomite
- 3- **géothermomètre à deux feldspath** : distribution de K et Na entre feldspaths alcalin et plagioclase
- 4- **Muscovite-paragonite** - distribution de K et Na entre muscovite et paragonite.

## 3.3

# GEOBAROMETRES



# GEOBAROMETRES

## 1 TYPE PRINCIPAL :

- Réactions de transfert de masse

# REACTIONS DE TRANSFERT DE MASSE

## GEOBAROMETRE

- La plupart des géobaromètres sont basés sur des réactions de transfert de masse, ie que la réaction cause la production et la disparition de phases
- Souvent réaction avec importante variation de volume -> constante d'équilibre K sensible à la pression
- exemple : réaction grenat -plagioclase - olivine
  - $3\text{Fe}_2\text{SiO}_4 + 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \leftrightarrow \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + 2\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$



# EXEMPLES DE GEOBAROMETRES

<b>GADS</b>	grenat-anorthite-diopside-quartz	géobaromètre
<b>GAES</b>	grenat-anorthite-enstatite-quartz	géobaromètre
<b>GAF</b>	grenat-anorthite-fayalite	géobaromètre
<b>GAFS</b>	grenat-anorthite-ferrosilite-quartz	géobaromètre
<b>GAHS</b>	grenat-anorthite-hédenbergite-squartz	géobaromètre
<b><u>GASP</u></b>	grenat-aluminosilicate-quartz-plagioclase	géobaromètre
<b>GRAIL</b>	grenat-rutile-aluminosilicate-ilmenite	géobaromètre
<b>GRIPS</b>	grenat-rutile-ilmenite-plagioclase-quartz	géobaromètre



# GEOBAROMETRE GASP

- **GASP = Grenat-AluminoSilicate-Plagioclase-quartz**
- basé sur la réaction



- Solution solide entre grossulaire et almandin et pyrope  
Plus la pression est basse, plus les minéraux du côté droit sont stables
- Solution solide entre anorthite et albite dans les plagioclases  
Plus la pression est élevée, plus le minéral du côté gauche est stable car le grossulaire est souvent presque dissous; et l'effet d'abaissement de pression prévaut
- L'association Grenat + plagioclase +  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  + quartz est commun dans la croûte terrestre



# THERMODYNAMIQUE DU GEOBAROMETRE GASP (Newton et Haselton (1981))

- Ce géobaromètre est basé sur l'équation thermodynamique :

$$\Delta_r G^\circ(T) + (P - 1)\Delta_r \bar{V} + RT \ln \left( \frac{a_{CaAl_2/3SiO_4}^{grt}{}^3}{a_{an}^{plag}} \right) = 0$$

- Pour simplifier les déterminations expérimentales, les relations P-T pour les pôles minéraux sont exprimés linéairement :

$$P^\circ = a + bT$$

# CALIBRATION

## Goldsmith (1990)

$$P^{\circ}(\text{kbars}) = -2,10 + 0,0232T(^{\circ}\text{C})$$

avec une précision de  $\pm 1$  kbar.

- Expression du géobaromètre GASP mais avec la sillimanite :

$$P^{\circ}(\text{kbars}) = -0,6 + 0,0236T(^{\circ}\text{C})$$

# CALIBRATION

( Koziol et Newton (1988) )

$$P^\circ(\text{kbar}) = -1,093 + 0,0228T(^{\circ}\text{C})$$

Cette calibration peut être exprimée alternativement sous la forme :

$$0 = -48\,357 + 150,66 T(\text{K}) + (P-1)(-6,608) + RT \ln K$$

Avec

$$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = -48\,357 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = -150,66 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r V^\circ(298 \text{ K}, 1 \text{ bar}) = \text{cte} = -6,608 \text{ J bar}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r C_p^\circ = 0$$

## 3.4

# PARAMETRES DE MARGULES POUR LES GRENATS

NON IDEALITE



- Hensen et al. (1975) ont établi l'expression :

$$W_{\text{Ca-Mg}} = 7460 - 4,3T(\text{K})$$

Energie pour substituer  $\text{Mg}^{2+}$  à  $\text{Ca}^{2+}$   
en calories par  $\text{MAl}_{2/3}\text{SiO}_4$ .

$$\longrightarrow RT \ln \gamma_{\text{CaAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^{\text{grt}} = W_{\text{Ca-Mg}} X_{\text{MgAl}_{2/3}\text{SiO}_4}^2$$

- On notera le forte dépendance de la non idéalité en fonction de la température
- Cette expression est valable pour des modèles de solution régulière ou symétrique, qui ne sont valides que sur un petit domaine de composition: pour Hansen et al (1975), ce domaine est compris pour des fractions molaires de grossulaire comprises entre 0,1 et 0,22

- Newton et al. (1977) ont établi l'expression :

$$W_{\text{Ca-Mg}} = 3300 - 1,5T(\text{K})$$

Energie pour substituer  $\text{Mg}^{2+}$  à  $\text{Ca}^{2+}$   
en calories par  $\text{MAl}_{2/3}\text{SiO}_4$ .

- Cressey et al. (1978) ont étudié la substitution Ca-Fe dans les grenats :
  - $W_{\text{Ca-Fe}} \approx 0$  pour la plupart des compositions de grenats naturels et toujours négligeable devant  $W_{\text{Ca-Mg}}$ .
- En revanche  $W_{\text{Ca-Mn}}$  n'est probablement pas négligeable
  - Modèle valide que pour des grenats pauvres en Mn

- Pour une solution solide ternaire de grenats, l'activité du pôle grossulaire s'écrit :

$$RT \ln \gamma_{gross}^{grt} = W_{Ca-Fe} X_{alm}^2 + W_{Ca-Mg} X_{pyr}^2 + (W_{Ca-Fe} + W_{Ca-Mg} - W_{Fe-Mg}) X_{pyr} X_{alm}$$

que l'on peut simplifier sous la forme :

$$RT \ln \gamma_{gross}^{grt} \cong W_{Ca-Mg} (X_{pyr}^2 + X_{pyr} X_{alm})$$

# Modèle d'activité des Plagioclases

Basé sur le modèle de “défaut en Al” de Kerrick & Darken (1975),  
et formulé par Newton et al. (1980) selon  
l'expression

$$a_{\text{Al}}^{\text{pl}} = \frac{X_{\text{Al}}^{\text{pl}}}{X_{\text{Al}}^{\text{pl}} (1 + X_{\text{Al}}^{\text{pl}})^3} \exp \left\{ \frac{VL}{(1 - X_{\text{Al}}^{\text{pl}})^3} (\Delta 020 + \partial 3 \partial \Delta X_{\text{Al}}^{\text{pl}}) \right\}$$

# VOLUMES MOLAIRES PARTIELS DE GROSSULAIRE

- Dans les grenats où le grossulaire est minoritaire, le volume molaire partiel du grossulaire est très différent du volume molaire
- le volume molaire partiel du grossulaire dans le pyrope est :

$$\bar{V}_{gross} = A - CX_{pyr}^2 + D \left( 1 + \frac{ZX_{pyr}}{F} \right) \exp \left( \frac{-Z^2}{2} \right)$$

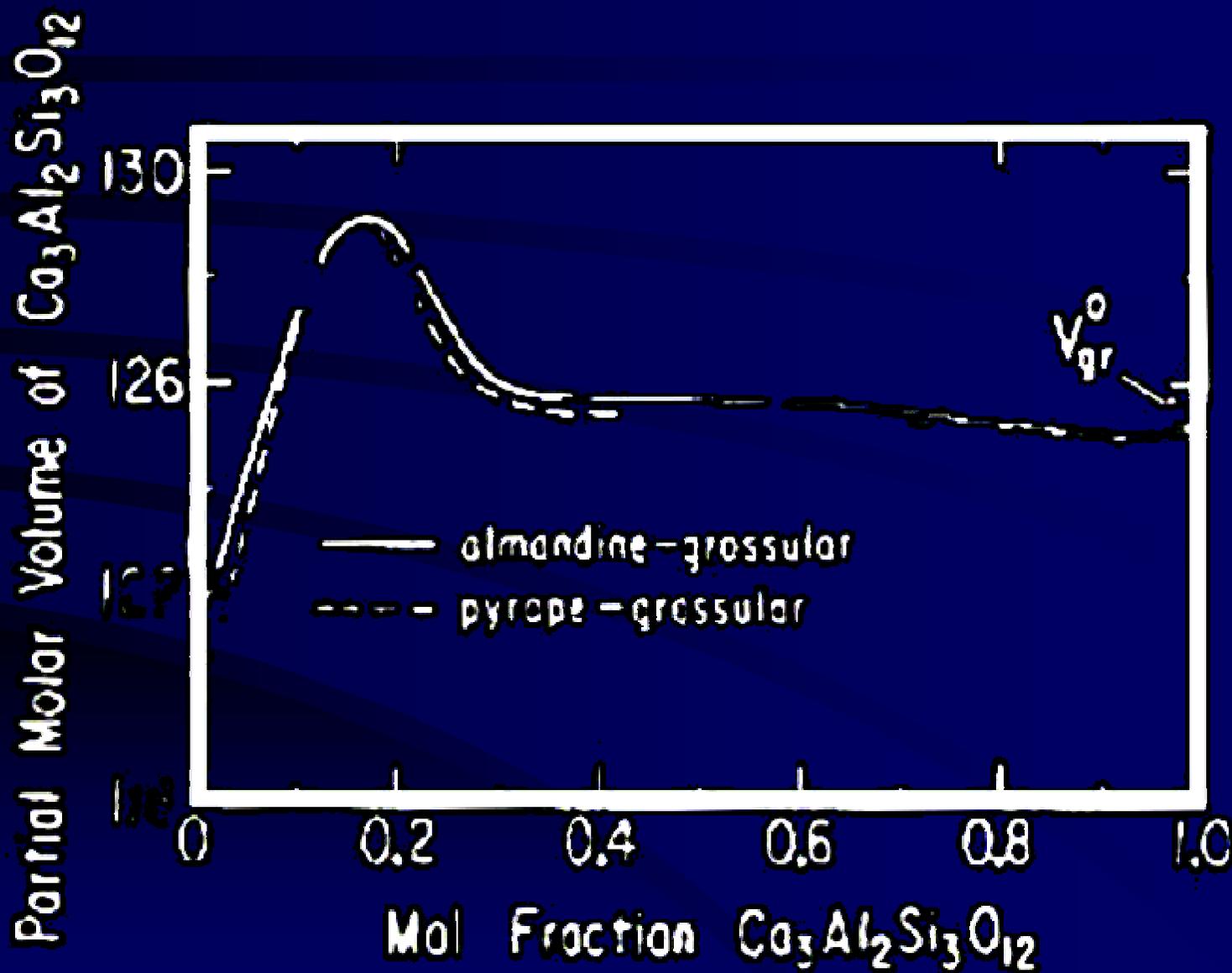
où A = 125,25; B = -11,205; C = -0,512; D = -0,18; E = 0,94; F = 0,083.

- le volume molaire partiel du grossulaire dans l'almandin est

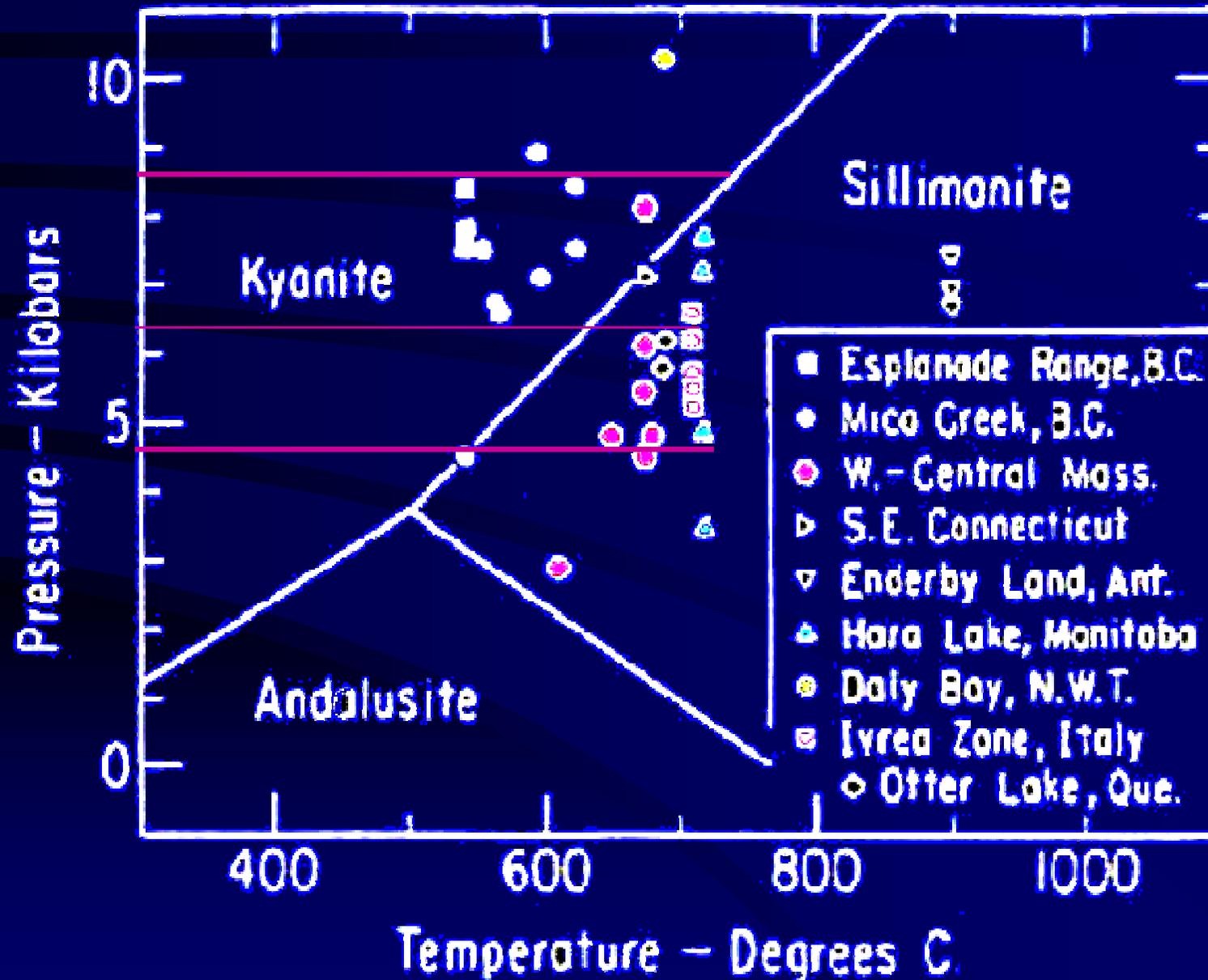
$$Z = \frac{X_{pyr} - E}{F}$$

où A = 125.24; B = -8.293; C = -1.482; D = -0.480; E = 0.914; F = 0.066.

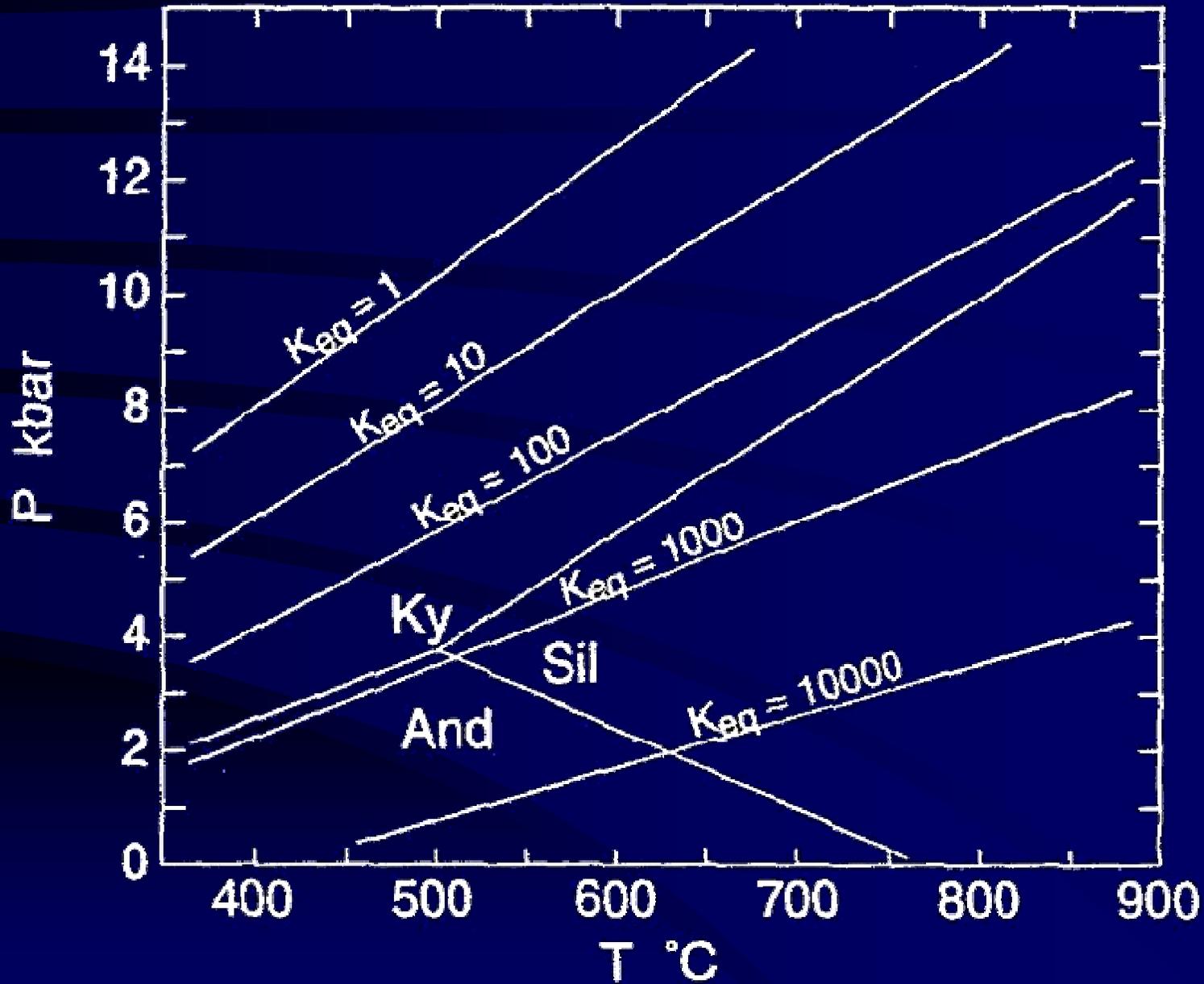
Volume molaire partiel de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$   
dans les mélanges grossulaire-pyrope et grossulaire-almandin,  
d'après Cressey et al. (1978).



Pressions calculées pour le géobaromètre GASP  
garnet + plagioclase +  $Al_2SiO_5$  + quartz.



# Diagramme P-T en fonction des valeurs de $K_{eq}$ pour le géobaromètre GASP



# AUTRES EXEMPLES DE REACTIONS DE TRANSFERT DE MASSE GEOBAROMETRES

- **GRIPS** = Grenat-Rutile-Ilmenite-  
Plagioclase-quartz



- **GRAIL** = Grenat-Rutile-Aluminosilicate-  
Ilmenite-quartz.



**3.5**

**ERREURS**

**CAUSES ET CONSEQUENCES**

## AUTRES EXEMPLES DE GEOBAROMETRES

- **Baromètre à Phengite** : basé sur la teneur en mica blanc de la phengite
- **Baromètre à Sphalerite** : basé sur la teneur en Fe de ZnS coexistant avec les pyrrhotite et pyrite.
- **Baromètre à Hornblende** : Basé sur la teneur en Al des hornblendes dans certaines associations ignées

# CAUSES D'ERREURS

Les ERREURS sont très IMPORTANTES

aussi bien EN NOMBRE

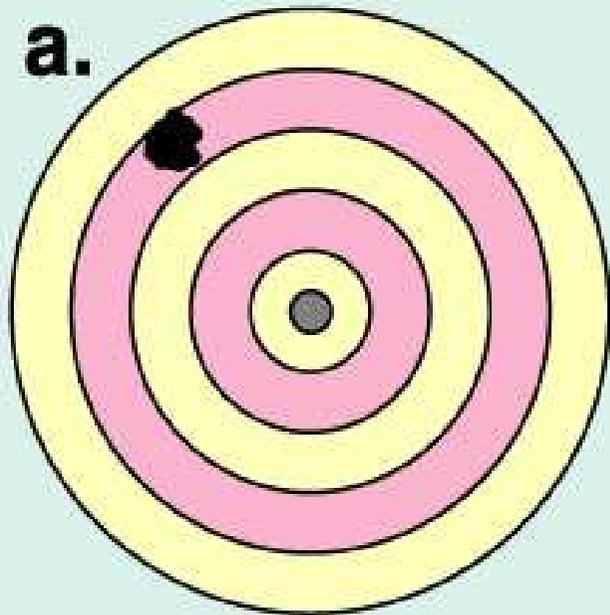
qu'en INFLUENCE

# CAUSES D'ERREURS

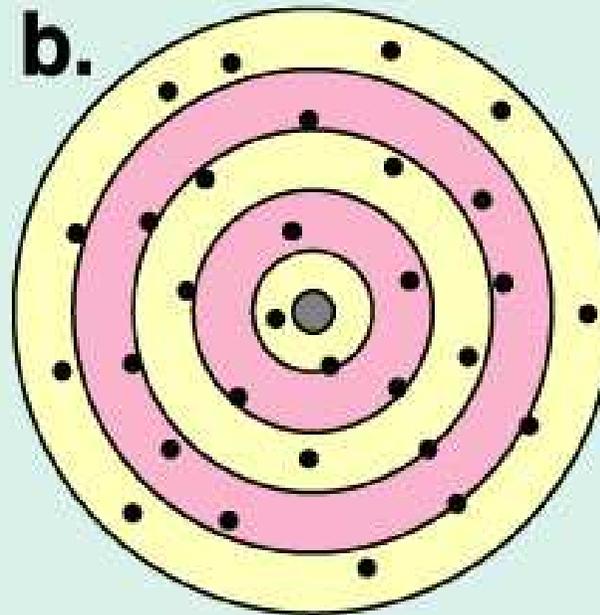
- 1- Imprécision sur les analyses à la microsonde
- 2- ERREUR sur les déterminations des variations de volume  $\Delta_r V$
- 3- Incertitude sur les compositions étalons de la microsonde et sur les facteurs de correction
- 4- INEXACTITUDE SUR LES CALIBRATIONS EXPERIMENTALES
- 5- INCERTITUDES SUR LES MODELES D'ACTIVITE DES MINERAUX
- 6- “INCERTITUDE GEOLOGIQUE” à partir d'hétérogénéité des compositions

# CAUSES D'ERREURS

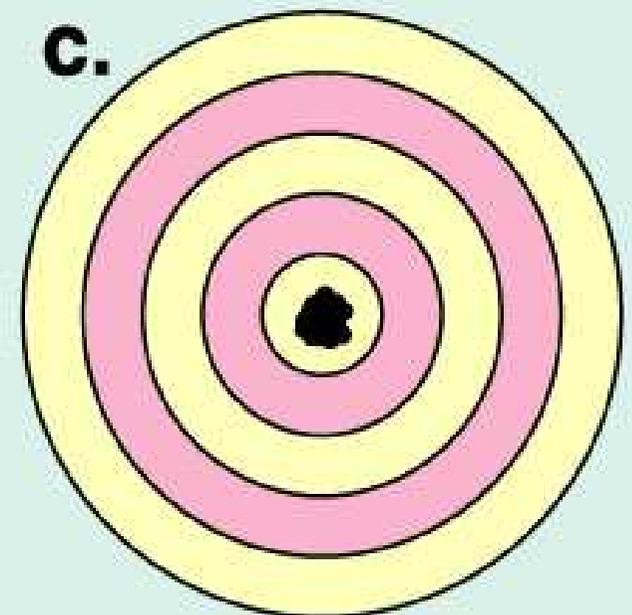
## Precision et Exactitude



**Précis  
mais inexact**



**Exact  
mais imprécis**



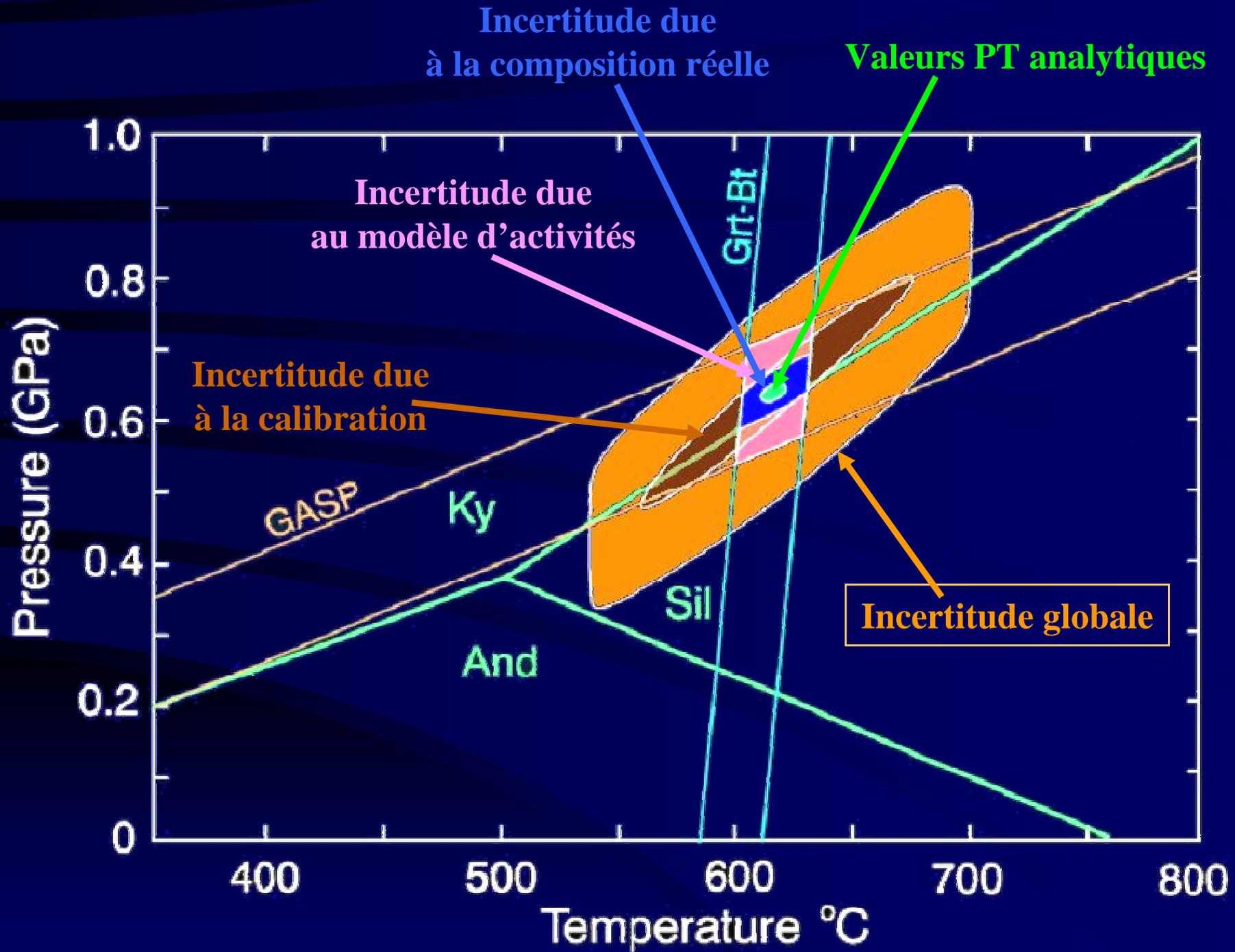
**Précis  
et exact**

# CAUSES D'ERREURS

Pour chaque température et pression définies, il est nécessaire d'effectuer des calculs matriciels pour définir un écart type

→ DETERMINATION D'UN DOMAINE  
DE TEMPERATURE ET DE PRESSION

( ELLYPSES A  $1 \sigma$  )



**4**

**EXEMPLE  
D'EVOLUTION**

