

Évolution à pression et température élevées d'inclusions fluides dans un quartz synthétique

par ARNAUD PÉCHER*** et ANNE-MARIE BOULLIER*

000569

* Ecole des Mines, Laboratoire de Géologie, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France.

** C.R.P.G., B.P. 20, 54501 Vandœuvre les Nancy Cedex, France.

Résumé. — Des échantillons d'un monocristal de quartz synthétique contenant des inclusions fluides (I.F.) ont été chauffés dans un autoclave ($T = 448$ °C, correspondant à une pression interne P_i de 282 MPa dans les inclusions). La pression d'argon de confinement était soit inférieure ($P_c = 200$ MPa, durée 69 à 3 064 h) soit supérieure ($P_c = 350$ MPa, durée 2 086 h) à P_i . La comparaison des I.F. avant et après expérience montre qu'elles ont subi des changements importants de forme et des variations mesurables de la densité. Deux processus d'évolution sont observés et discutés :

— Rééquilibrage rapide par décrépitation et apparition d'I.F. secondaires. La forte diminution de la densité des inclusions s'explique par l'augmentation de volume de la cavité lors de la décrépitation. Un nouvel équilibre tel que $P_i \approx P_c$ est indiqué par les mesures de Th .

— Les I.F. non décrépités montrent une évolution progressive de leurs forme et densité. Des formes en cristaux négatifs sont rapidement atteintes et leur rapport L/l décroît jusqu'à une valeur limite de 3 environ. Quand P_i est supérieure à P_c , Th augmente progressivement avec le temps (ΔTh atteignant 10 °C, c'est-à-dire une diminution de la densité de 0,015). Une diffusion d' OH^- et une réhydratation du quartz hôte sont proposées comme explication possible de la diminution de la densité. Quand P_i est inférieure à P_c , la densité des I.F. augmente et ce phénomène reste encore inexpliqué.

Mots-clés : quartz, inclusion fluide, expérience, densité, morphologie.

High pressure-high temperature evolution of fluid inclusions in synthetic quartz.

Abstract. — Samples from a single synthetic quartz crystal containing fluid inclusions (F.I.) have been heated in a gaz apparatus at $T = 448$ °C corresponding to an internal pressure P_i of 282 MPa in the inclusions. The argon confining pressure was either lower (eight runs at $P_c = 200$ MPa, duration 69 h to 3 064 h) or higher (one run at $P_c = 350$ MPa, duration 2 086 h) than P_i . Comparison of the F.I. before and after the runs shows major shape modifications together with measurable density variations. Two re-equilibration processus are observed and discussed :

— Some F.I. have suffered decrepitation as evidenced by microcracks which are often completely sealed (appearance of clusters of secondary F.I.). This decrepitation is associated with a strong decrease of density due to a volume increase of the cavity. Th measurements indicate the "fossilization" of a new equilibrium in which $P_i \approx P_c$.

— non-decrepitated F.I. show a progressive evolution of their shape and density. Negative crystal shapes are quickly reached, the L/l ratios of which decrease down to a limiting value of about 3. When P_i is greater than P_c , Th increases progressively with time (ΔTh up to + 10 °C, i.e. density decrease of 0.015). OH^- diffusion and/or rehydration of the host quartz are proposed as possible explanations of this density decrease. When P_i is lower than P_c , density increases, although the mechanism is at present unknown.

Key words : quartz, fluid inclusions, experimental studies, density, morphology.

INTRODUCTION

Les inclusions fluides (I.F.), presque omniprésentes dans les cristaux naturels, sont les seuls témoins directs du paléo-fluide existant lors de leur formation. Elles sont donc largement utilisées, en particulier en métallogénie et en pétrologie, pour les renseignements qu'elles apportent sur le chimisme et la densité (relation pression-température) du fluide piégé. Cependant, si les

données ainsi obtenues sur le chimisme du fluide semblent peu sujettes à caution, on s'aperçoit qu'il existe souvent des désaccords entre la densité du fluide piégé — déduite de la température d'homogénéisation Th — et les couples P-T déduits d'autres considérations géologiques (revue dans Pécher, 1981). Il faut donc admettre que cette densité peut évoluer après la fermeture de l'inclusion, au cours de l'histoire ultérieure du cristal hôte : l'une au moins des hypothèses de

base sur lesquelles s'appuie l'utilisation des I.F. (l'inclusion est un réservoir de volume constant, contenant une masse constante de fluide) serait dans certains cas mise en défaut.

Des travaux expérimentaux récents (Leroy, 1979 ; Pécher, 1981 ; Sabouraud, 1981 ; Gratier, 1982 ; Boullier *et al.*, 1982) ont effectivement mis en évidence des modifications sensibles de la densité du fluide piégé quand l'I.F. était amenée dans des conditions de pression et de température nouvelles, ne correspondant plus à l'isochore (courbe d'égalité de masse volumique ou d'égalité de densité) initiale.

Les résultats présentés ici précisent ces modifications par une série d'expériences de recuit à pression et température élevées, effectuées sur des cristaux de quartz synthétique contenant des inclusions fluides.

EXPÉRIMENTATION

1. - Cristal utilisé

Les expériences ont été réalisées sur du quartz synthétique, dont l'homogénéité des caractéristiques initiales facilite l'exploitation des résultats. Le cristal de quartz utilisé provient de la S.I.C.N. (Annecy, France). Il a été synthétisé selon la méthode mise au point par Régrény (1973), par croissance hydrothermale autour d'un germe (taille : $2 \times 10 \times 100$ mm environ), allongé selon un axe $\langle a \rangle$ et aplati perpendiculairement à l'axe $\langle c \rangle$. La croissance s'est faite dans une solution de $H_2O + NaOH$ (0,5 N), à une température de $365^\circ C$ et à une pression fixée par le coefficient de remplissage de l'autoclave ; celui-ci étant d'environ 0,8, la pression correspondante est d'environ 160 MPa (1 600 bars).

Des mesures en spectrométrie infra-rouge (D. Mainprice, comm. pers.) montrent qu'il s'agit d'un quartz sec, contenant probablement moins de 300 ppm d'OH dissous dans le réseau.

Le germe contient de très nombreuses I.F. d'assez grande taille (longueur atteignant $300 \mu m$), en forme de cylindres allongés suivant des directions proches de l'axe $\langle c \rangle$ (Figure 1). L'étude de ce quartz par topographie R.X. (G. Michot et B. Weil, résultats inédits) montre que ces inclusions se sont probablement formées par corrosion du cœur des longues dislocations très rectilignes contenues dans le germe, ceci avant que

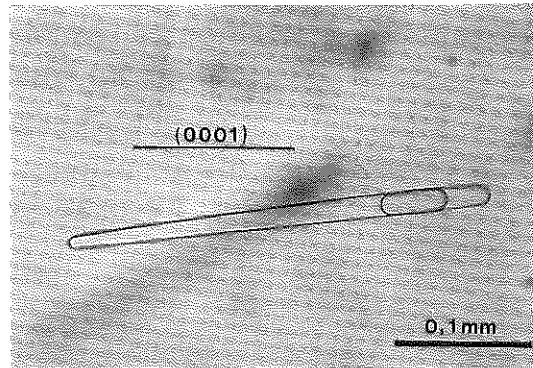


FIG. 1. — Inclusion fluide dans le quartz 2A avant expérience.

Fluid inclusion in crystal of synthetic quartz 2A, before experiment. Inclusion is sub-parallel to the c-axis, formed by trapping of fluid in dislocation etch pits. There are subsequently sealed during normal crystal growth.

la saturation ne soit atteinte dans l'autoclave, selon un mécanisme déjà évoqué par Wilkins et McLaren (1981). Une fois les conditions de saturation réalisées (160 MPa, $365^\circ C$), la croissance du quartz a refermé ces cavités où est resté piégé un fluide de densité en principe égale à la densité du fluide dans l'autoclave (env. 0,8). Les températures d'homogénéisation trouvées sur ces inclusions (env. $245^\circ C$) sont effectivement en bon accord avec ce coefficient de remplissage.

2. - Les échantillons et leur température d'homogénéisation initiale

Les échantillons utilisés sont des prismes de dimensions moyennes environ $1,5 \times 1,5 \times 15$ mm, taillées perpendiculairement à un axe $\langle a \rangle$ et parallèlement à l'axe $\langle c \rangle$ du cristal de quartz. Chaque échantillon, contenant une section du germe, a été poli avant expérience pour éviter toute détérioration mécanique des I.F. après expérience. Les températures d'homogénéisation T_h mesurées avant expérience sont très homogènes dans un même échantillon (Figure 2) mais de manière un peu surprenante, elles diffèrent légèrement d'un échantillon à l'autre : de $244,6^\circ C$ (2A10) à $247,6^\circ C$ (2A6), des contrôles ayant permis de vérifier que ces différences n'étaient pas dues à une erreur systématique liée à l'installation microthermométrique.

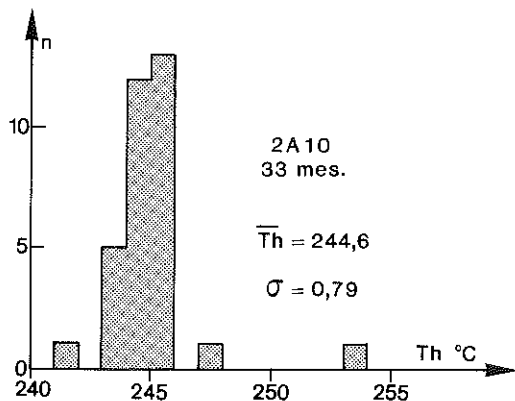


FIG. 2. — Exemple d'histogramme des températures d'homogénéisation initiales Th_i ; échantillon 2A10, classes de 1 °C. $\overline{Th} = 244,6$ °C : moyenne des valeurs du pic de l'histogramme. σ : erreur standard = $2 s/\sqrt{n}$.

Histogram of initial homogenization temperatures Th_i . Sample 2A10. 1 °C subdivisions. \overline{Th} : average value of Th . σ : standard error $2 s/\sqrt{n}$.

3. - Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées au laboratoire de pétrologie expérimentale du C.R.P.G. (Nancy) avec l'installation à gaz décrite par Pichavant (1979).

La pression de confinement, P_c , est créée par de l'argon. Elle est connue avec une précision d'environ ± 1 MPa. Deux types d'expériences ont été réalisés :

- 1) une série de huit expériences à une pression P_c de 200 MPa (2 kbar),
- 2) une expérience à une pression P_c de 350 MPa (3,5 kbar).

La température T , mesurée par un thermocouple chromel-alumel placé dans un trou de sonde à l'extrémité de l'autoclave, n'est connue qu'avec une précision absolue d'environ ± 15 °C à 450 °C. Par contre, la reproductibilité des mesures est bonne (sans doute moins de 3 °C); aussi peut-on admettre que toutes les expériences, réalisées dans les mêmes conditions expérimentales, à la même température lue (448 °C), correspondent à une même température effective de l'échantillon. Par ailleurs, la variation de température lue pendant la durée des expériences est restée inférieure à ± 2 °C.

La pression du fluide à l'intérieur de l'inclusion, P_i , est fixée par la densité initiale du fluide et la température d'expérimentation (Figure 3). Les données sur le système $H_2O + NaOH + SiO_2$ sont très fragmentaires. Cependant, les données partielles de Régrény (1973, figures 7 et 8) montrent que ses isochores sont sub-

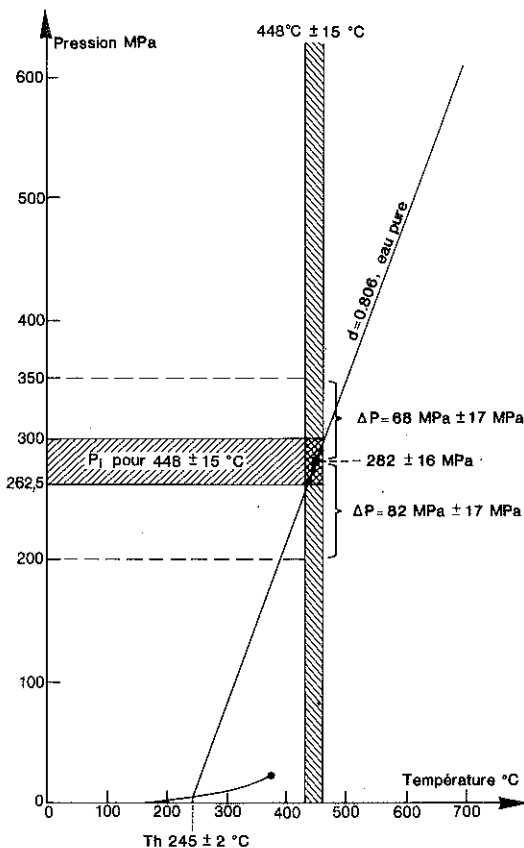


FIG. 3. — Diagramme pression-température montrant les conditions d'expérience et l'isochore tracée à partir de Th_i des I.F. L'incertitude absolue de ± 15 °C sur la température entraîne une incertitude de 17 MPa sur la pression interne dans l'I.F. Les conditions (P, T) correspondant aux deux types d'expérience sont représentées; on en déduit la différence de pression $\Delta P = P_c - P_i$.

Pressure-temperature diagram showing the experimental conditions; the isochore ($d = 0.806$) has been drawn using the initial Th of the F.I. and the PVT data for pure water. The nominal temperature is known with an error of ± 15 °C which gives an error of 17 MPa on the internal pressure P_i in the F.I. The experimental conditions corresponding to both types of runs are shown as well as the deduced pressure difference $\Delta P = P_c - P_i$.

parallèles à celles du système H₂O pure, mais légèrement décalées vers les hautes températures. Aussi, bien que la densité ne soit pas connue avec précision dans l'inclusion, on peut tracer l'isochore correspondant à Th = 245 °C en se basant sur les données P-V-T de l'eau pure (données utilisées : Burnham *et al.*, 1969) en n'introduisant qu'une faible erreur sur la détermination de la pression. Compte tenu de la température d'expérience choisie (448 ± 15 °C), la pression Pi est de 282 ± 17 MPa, soit une différence Δ P de :

$$1) \Delta P = P_i - P_c = 82 \text{ MPa pour } P_c = 200 \text{ MPa,}$$

$$2) \Delta P = P_c - P_i = 68 \text{ MPa pour } P_c = 350 \text{ MPa.}$$

La montée et la baisse en pression et en température, dont la durée, d'une heure environ, n'est pas prise en compte dans la durée indiquée de l'expérience (Tableau I), s'est faite par palliers en suivant une trajectoire Pc-T proche de l'isochore afin d'éviter un trop grand déséquilibre entre Pc et Pi.

n°	t	T	Pc MPa	Th _i	Pi
2 A 7	69 h 15'	448°C	200	246,5°C	282 MPa
2 A 1	70 h 15'	447°C	200	246,5°C	282 MPa
2 A 9	153 h 40'	448°C	200	246,5°C	282 MPa
2 A 2	162 h 35'	447°C	200	246,3°C	282 MPa
2 A 10	351 h	448°C	200	244,6°C	282 MPa
2 A 4	409 h	447°C	200	246,3°C	282 MPa
2 A 3	1220 h	448°C	200	246,3°C	282 MPa
2 A 6	3064 h	447°C	200	247,6°C	282 MPa
2 A 8	2086 h 30'	446°C	350	245,5°C	282 MPa

TABLEAU I. — Conditions expérimentales pour chaque échantillon. t : durée de l'expérience - T : température - Pc : pression de confinement d'argon - Th_i : température d'homogénéisation initiale des I.F. - Pi : pression interne dans les I.F., à T.

Experimental conditions for each sample. t : duration of the run - T : temperature of the run - Pc : argon confining pressure - Th_i : initial homogenization temperature of the F.I. - Pi : internal pressure in the F.I., at temperature T.

Le tableau I résume les conditions expérimentales correspondant aux différents échantillons.

La température d'homogénéisation Th des I.F. a été mesurée à l'aide d'une installation de microthermométrie Chaix-Méca (Poty *et al.*, 1976), calibrée avec des produits organiques. Toutes

les mesures ont été faites sur la même installation (à l'exception de certaines Th initiales, mesurées sur une platine différente : ceci explique la barre d'erreur importante qui apparaît pour les échantillons 2A1, 2A2, 2A3 et 2A4) et dans les mêmes conditions opératoires ; pour déterminer précisément Th, même dans les I.F. où le changement de phase était difficilement visible, on a tenu compte des propriétés classiques de retard à la rétro-ébullition. Dans ces conditions, et bien que la précision de l'installation ne soit que de l'ordre de ± 5 °C, les mesures sont reproductibles à ± 0,3 °C ; les variations de température Δ Th qui seules sont considérées ici sont donc connues avec une précision de ± 0,6 °C.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. - Pression de confinement P_c inférieure à la pression P_i dans l'inclusion

La comparaison des échantillons avant et après expérience met en évidence d'importantes modifications des inclusions initiales, qu'il s'agisse de leur forme ou de leur coefficient de remplissage (densité du fluide inclus). On distingue deux types de comportement : 1) Certaines inclusions ont décrépité, ainsi que l'attestent les fissures qui en partent. 2) Mais la plupart des inclusions ne montrent pas trace de rupture ; néanmoins, leur densité et surtout leur forme ont sensiblement varié, ceci étant particulièrement net dans les expériences les plus longues.

Ces modifications de forme et de densité sont détaillées ci-dessous en considérant successivement les deux types d'évolution.

a) Changements de forme

1) Inclusions décrépitées

Sauf rares exceptions, les microfissures apparues lors de la décrépitation sont au moins partiellement recicatrisées par croissance dendritique de quartz à partir de leurs lèvres (Lemlein et Kliya, 1954). Elles ne sont plus alors marquées que par des groupes d'I.F. "secondaires", néoformées, dispersées autour de l'I.F. initiale en arrangements planaires à limites curvilignes (Figure 4).

On distingue :

— des groupes d'I.F. secondaires à remplissage

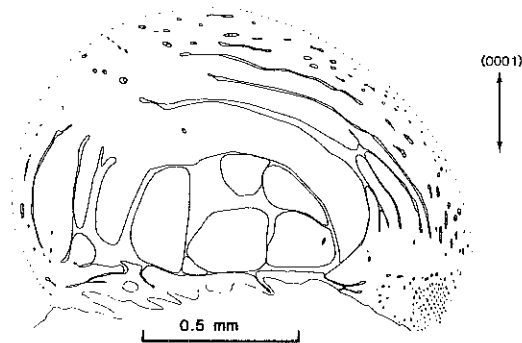


FIG. 4. — Fissure "en aile de papillon", mal cicatrisée, montrant des I.F. secondaires encore reliées par des capillaires. La bordure externe de la fissure est soulignée par un liseré de très petites inclusions. Echantillon 2A7.

Incompletely sealed "butterfly wing" crack showing secondary F.I. which are still connected by capillaries. The external margin of the crack is outlined by clusters of numerous minute secondary inclusions (sample 2A7).

homogène : elles se disposent en nuage autour des I.F. primaires ("decrepitation clusters", Swanenberg, 1980, Figure 5a) et leur taille diminue vers la bordure externe de la fissure (de 20 à 2 μm environ). Ce sont des cristaux négatifs (surface de l'inclusion formée par les plans (01 $\bar{1}$ 0), (0 $\bar{1}$ 11) et (10 $\bar{1}$ 1) du quartz), souvent très plats, et à rapport d'allongement L/l assez constant (valeur moyenne dans l'échantillon 2A6 : 1,85, $\sigma = 0,71$, cf. figure 6).

— des groupes d'I.F. secondaires à remplissage hétérogène : ces inclusions ont parfois une forme très irrégulière (Figure 4) et sont souvent reliées entre elles par des conduits capillaires ; certaines sont monophasées à température ambiante.

Les figures de décrépitation concernent surtout l'extrémité de la section du germe où se trouvent de nombreuses inclusions de grande taille très rapprochées les unes des autres. Dans cette zone, les fractures peuvent relier plusieurs I.F. primaires, et être soulignées à la fois par des I.F. secondaires du premier type (dans la partie de la fracture éloignée des I.F. ayant décrépité) ou du second type.

Dans le reste de l'échantillon, les figures de décrépitation sont plus discrètes : courtes fissures issues d'I.F. en cristaux négatifs (Figure 5b), ou nuages de très petites inclusions autour d'I.F.

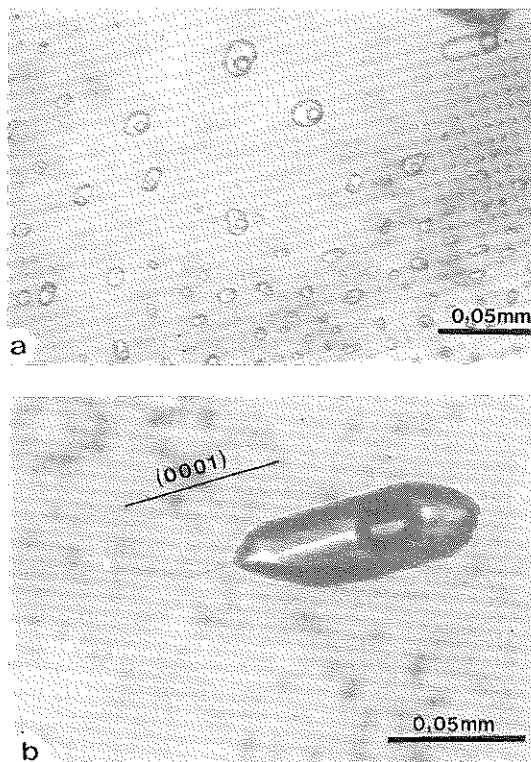


FIG. 5. — a) Nuage d'inclusions secondaires géométriques disposées dans un plan et résultant de la cicatrisation d'une fissure. Echantillon 2A6. - b) Inclusion fluide ayant subi une modification progressive de forme et présentant une microfissure de décrépitation tardive à l'une de ses extrémités. Echantillon 2A6.

a) Decrepitation cluster of geometric secondary inclusions resulting from the sealing of a planar crack. Sample 2A6. - b) Fluid inclusion which has undergone a progressive morphological evolution, and showing a small late-stage decrepitation microcrack at one end. Sample 2A6.

primaires aussi évoluées morphologiquement que leurs voisines non décrépitées.

2) Inclusions non décrépitées

Dans les I.F. non décrépitées, le changement le plus remarquable est une diminution générale de l'allongement des inclusions (diminution de $L/l = \text{rapport longueur/largeur}$), accompagné du ré-équilibre de leurs surfaces en faces cristallines simples : à la place des inclusions initiales en cylindre très allongé, on voit une majorité d'I.F. en forme de cristaux négatifs trapus.

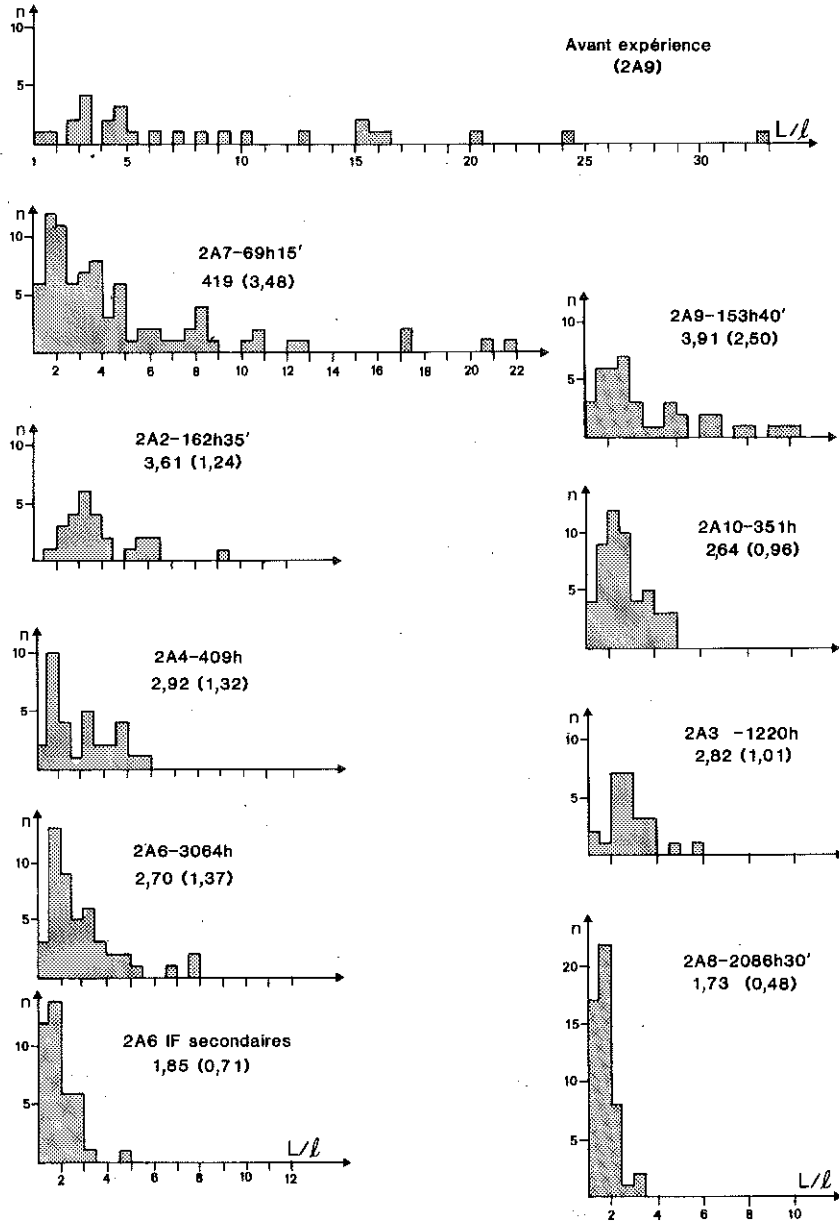


FIG. 6. — Histogrammes des rapports L/l (Longueur/largeur) des I.F. dans les différents échantillons. L'échantillon 2A8 correspond à une pression interne P_i inférieure à la pression de confinement P_c . Tous les autres échantillons correspondent au cas inverse où P_i est supérieure à P_c . Pour l'échantillon 2A6, les I.F. secondaires des nuages de décrépitation ont été séparées des I.F. primaires modifiées. Pour chaque échantillon sont données la valeur moyenne du rapport d'allongement et l'erreur standard $2 s/\sqrt{n}$.

L/l (length/width) histograms of F.I. in the samples after the runs. Sample 2A8 corresponds to an internal pressure P_i lower than the confining pressure P_c . For all the other samples, P_i is greater than P_c . In sample 2A6, the secondary F.I. which originate from a decrepitation cluster and the modified primary F.I. (progressive evolution) have been measured separately. The mean value of the shape ratio and the standard error ($2 s/\sqrt{n}$) are given for each sample.

La figure 6 montre l'évolution des rapports L/l avec l'augmentation du temps de recuit.

Là où les transformations de l'aspect microscopique des échantillons n'ont pas été telles qu'on ne puisse plus reconnaître individuellement les inclusions initiales, on peut distinguer plusieurs modes d'évolution morphologique (Figures 7 et 8) :

— Le plus souvent, à l'I.F. initiale allongée correspond après expérience une seule I.F., en cristal négatif plus court et plus large. Si l'I.F. initiale était très aplatie (cet aplatissement étant en général dans un plan normal à un axe $\langle a \rangle$), elle reste plate, ne changeant de dimensions que selon deux directions.

— Une I.F. allongée obliquement par rapport à l'axe (c) du cristal peut se transformer en plusieurs inclusions par étranglement. Quand l'angle entre l'allongement de l'I.F. et (c) est faible (partie médiane de la section de germe), l'I.F. prend une allure "en escalier" (Figures 8a et 8b), dont les marches sont parallèles à (c). Quand cet angle est fort (grandes inclusions de l'extrémité de la section du germe), il y a croissance sur les faces de l'inclusion de petites pyramides de quartz dont l'axe est parallèle à (c) (Figure 9) ; l'inclusion, dont le rapport final L/l est dans ce cas très peu différent du rapport initial, acquiert alors un aspect "en silice" très caractéristique (Figure 8c).

Lorsqu'il est très développé, ce processus aboutit à un remplacement de la grande inclusion initiale par plusieurs petites inclusions, allongées selon (c) et alignées selon l'ancienne direction de l'inclusion.

— On a enfin pu observer un cas où deux inclusions voisines avaient donné naissance à une seule inclusion par coalescence (Figure 8d).

b) Changements de densité

La figure 10 présente sous forme d'histogrammes les températures d'homogénéisation Th mesurées dans chaque échantillon après expérience. Pour pouvoir comparer plus facilement entre elles les modifications d'un échantillon à l'autre, l'origine de l'abscisse a été légèrement décalée d'un histogramme à l'autre de façon à faire coïncider sur une même verticale les valeurs initiales Th_i .

On remarque que chaque histogramme comporte en général deux parties :

1) Une partie où les valeurs sont assez dispersées mais élevées, atteignant 280 °C. Il s'agit alors soit des inclusions primaires décrépitées, soit des inclusions secondaires formées par la fermeture des fissures de décrépitation (petites inclusions des nuages de décrépitation).

2) Une concentration de valeurs proches de la valeur initiale : ce pic, éventuellement dédoublé (éch. 2A7) correspond aux inclusions initiales non décrépitées, bien que morphologiquement très modifiées (I.F. en cristal négatif, en silice, en escalier). Sa position se décale vers les hautes températures quand la durée du recuit augmente (pour l'expérience la plus longue, 2A6, $\Delta Th \approx 13$ °C, soit une variation équivalente de densité $\Delta d \approx 0,015$).

2. - Pression de confinement P_c supérieure à la pression P_i dans l'inclusion

Dans la seule expérience réalisée dans ces conditions (2A8, $P_c = 350$ MPa, durée $\approx 2\ 000$ h), on a aussi observé de très importants changements de forme et de densité.

a) Changements de forme

Les modifications morphologiques, très marquées, sont assez comparables à celles observées dans l'échantillon 2A6 : les inclusions ont acquis une morphologie en cristal négatif, soit par évolution d'une seule I.F. allongée, soit par étranglement d'une grande I.F. oblique sur l'axe (c) du quartz. On peut noter cependant que ces cristaux négatifs sont moins systématiquement allongés parallèlement à l'axe (c), mais souvent très trapus et en double pyramide.

Certaines I.F. semblent là aussi avoir décrépité (I.F. reliées par un capillaire, petites I.F. secondaires autour des grandes I.F. primaires). Cette décrépitation se serait effectuée en début d'expérience puisque toutes les inclusions, décrépitées ou non, primaires ou secondaires, montrent des changements morphologiques également poussés.

On remarque aussi la présence fréquente dans les plus grosses inclusions de cet échantillon de petits globules de silice amorphe (Figure 11).

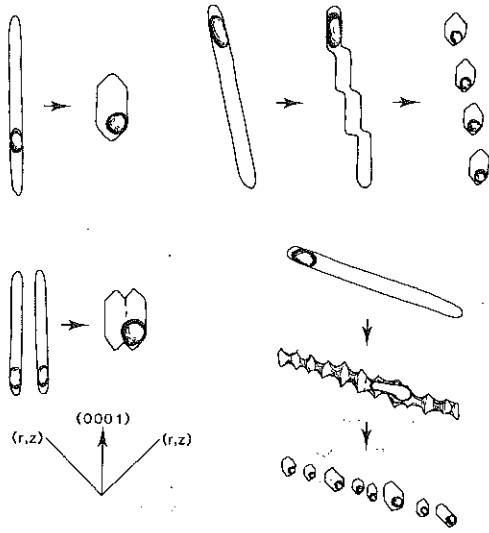


FIG. 7. — Différentes évolutions possibles des I.F. par modification de leur forme et acquisition d'un faciès en cristal négatif (évolution par dissolution-précipitation, à volume global constant).

Different possible evolutions of F.I. by morphological modification and acquisition of a negative crystal shape - evolution by dissolution-recrystallization processes, in which the total F.I. volume is preserved (same amounts of dissolved and precipitated silica).

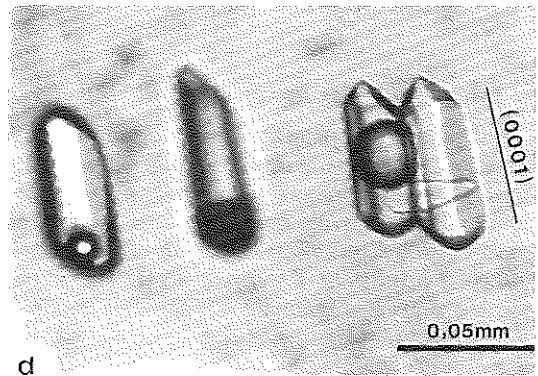
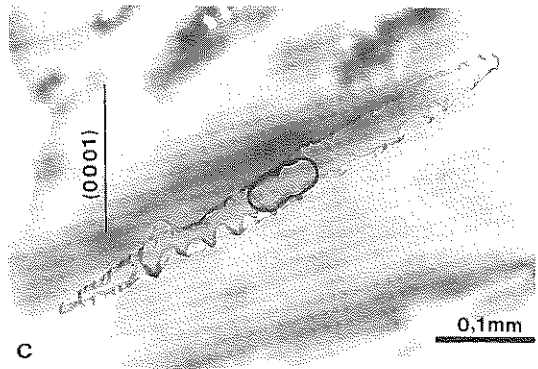
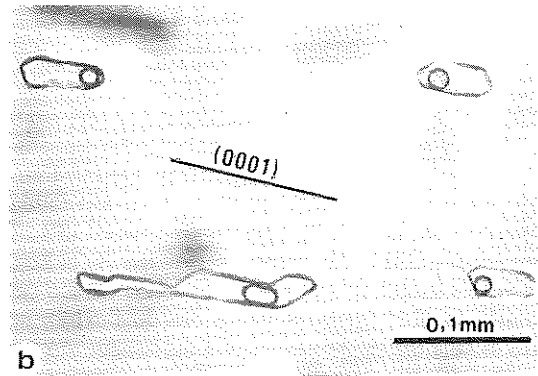
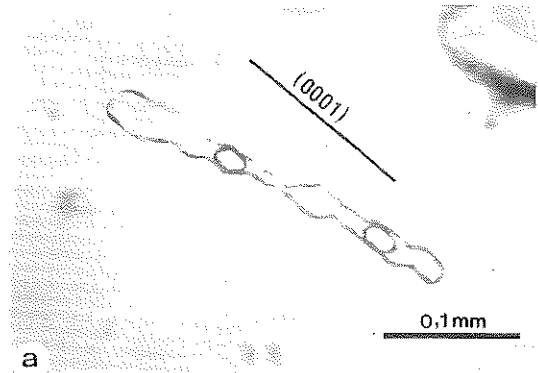


FIG. 8. — a) Inclusion fluide "en escalier" résultant du changement progressif de forme d'une I.F. initialement légèrement oblique sur l'axe C du quartz. Echantillon 2A7. - b) Inclusion fluide "en escalier" et I.F. en cristaux négatifs. Echantillon 2A7. - c) Inclusion fluide "silexoïde" résultant du changement progressif de forme d'une I.F. faisant initialement un angle très important avec l'axe C du quartz. Echantillon 2A7. - d) Coalescence de deux I.F. voisines en une seule I.F. Echantillon 2A4.

a) "Staircase F.I." resulting from the progressive modification of the shape of a F.I. which was initially slightly oblique to the quartz (c) axis. Sample 2A7. - b) "Staircase" F.I. and euhedral F.I. (negative crystals). Sample 2A7. - c) "Silexoid" F.I. resulting from the progressive modification of the shape of a F.I. which was initially at high angle to the quartz (c) axis. Sample 2A7. - d) Two neighbouring F.I. coalescing to form a single F.I. Sample 2A4.

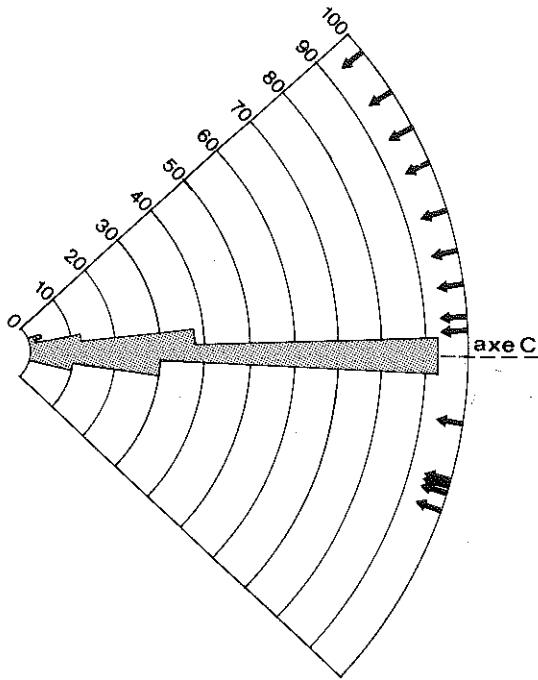


FIG. 9. — Diagramme en rose montrant l'orientation préférentielle (secteur grisé) des axes des excroissances du quartz sur les flancs des inclusions primaires modifiées "en sillex", obliques par rapport à (c). Flèches noires : orientation des I.F. considérées. Echelle 0-100 : nombre de mesures par classe d'orientation de 5°.

Preferred orientation (shaded sector) of the small overgrowths of quartz pyramids found on the faces of the "sillexoid" F.I. Black arrows : orientation of the considered F.I. Scale 0-100 corresponds to the number of measurements in a 5° orientation class.

b) Changements de densité

L'histogramme des températures d'homogénéisation (Figure 12) montre très nettement un décalage des T_h vers les basses températures (augmentation de la densité du fluide). Cette variation ΔT_h est importante ($> 15^\circ$), supérieure à celle observée dans l'autre sens pour l'échantillon 2A6, pour lequel la durée d'expérience était supérieure ($\approx 3\ 000$ h).

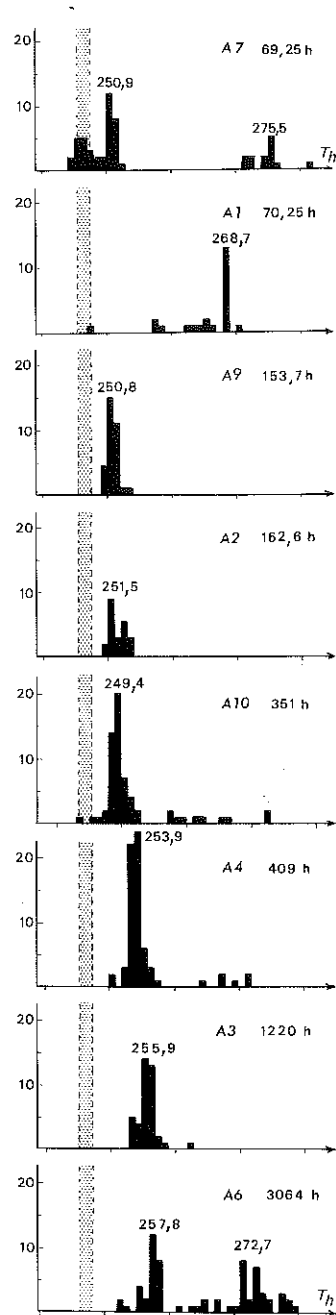


FIG. 10. — Expériences à P_c (200 MPa) < P_i (282 MPa) et $T = 448^\circ\text{C}$. Histogrammes des températures d'homogénéisation T_h des I.F. des échantillons après expérience. Bande grisée : T_h initiale.

Experiments at P_c (200 MPa) < P_i (282 MPa) and $T = 448^\circ\text{C}$. Histograms of the homogenization temperatures T_h of the F.I. on samples after the runs. To allow an easier comparison of results, the T_h scale has been slightly transformed so that all the initial T_h values fall on the same vertical line (shaded band).

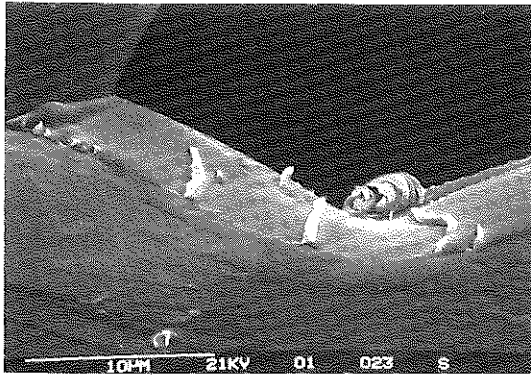


FIG. 11. — Photographie au microscope électronique à balayage d'une I.F. de l'échantillon 2A1, montrant une sphérule de silice amorphe dans une inclusion fluide. Noter également le départ d'une microfissure en tête d'I.F. (à gauche du cliché).

Scanning electron micrograph of a fluid inclusion showing a spheroid of amorphous silica. Sample 2A1. The micrograph also shows a microcrack on the head of the F.I. (on the left).

DISCUSSION

1. - Le changement de forme

Il se marque donc surtout par un abaissement du rapport L/l de l'inclusion, particulièrement net dans les inclusions non décrépitées, c'est-à-dire dans les inclusions pour lesquelles la pression interne P_i est restée très forte pendant toute la durée de l'expérience.

On retrouve ici un phénomène déjà décrit, en particulier par Gratier (1982) et Gratier et Jenatton (sous presse). Pour ces auteurs ces modifications de forme se font par diffusion de silice dans l'inclusion et obéissent à un mécanisme de type dissolution-cristallisation : elles seraient dues aux variations de potentiel chimique (à l'interface quartz-eau) qui apparaissent d'un point à l'autre de la paroi de l'inclusion par suite de la différence de courbure de l'interface solide-fluide.

Les données trop dispersées et trop fragmentaires dont nous disposons ne permettent guère d'apporter d'éléments nouveaux à la discussion de Gratier et Jenatton (sous presse). On notera cependant la décroissance rapide du rapport L/l moyen, qui semble tendre, quand $P_i > P_c$, vers une valeur limite d'environ 2,70 à 2,90 qui serait atteinte dès l'échantillon 2A10 (≈ 350 h), et

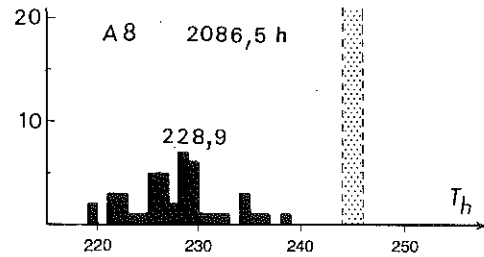


FIG. 12. — Expérience à P_c (350 MPa) $>$ P_i (282 MPa) et $T = 448$ °C. Histogramme des températures d'homogénéisation des I.F. dans l'échantillon 2A8 après expérience. Bande grisée = T_h initiale.

Post-experiment T_h histograms of F.I. in sample 2A8 (350 MPa, 448 °C, i.e. $P_c > P_i$). The shaded band corresponds to the initial T_h .

qui correspondrait à une valeur d'équilibre pour les pressions et températures considérées (Figure 13).

La diminution du rapport L/l des inclusions est accompagnée de l'apparition de faces cristallines simples (cristaux négatifs), processus qui tend à abaisser l'énergie du système en minimisant l'énergie de surface. Ceci n'est cependant pas le cas dans les évolutions qui augmentent sensiblement la surface de l'interface eau-quartz : formation des I.F. "en silex", ou plus

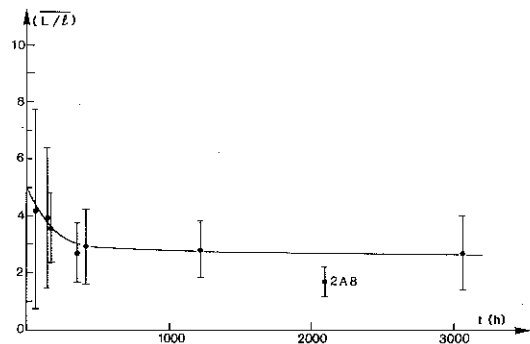


FIG. 13. — Variation du rapport d'allongement des I.F. en fonction de la durée de l'expérience. L'échantillon 2A8 correspondant à des conditions expérimentales différentes se différencie par un rapport L/l inférieur à celui des I.F. des autres échantillons.

Variation of shape ratio (L/l) of F.I. as a function of the duration of the runs. It seems that an equilibrium value of 2.7 is reached for runs longer than 350 h. Sample 2A8 corresponds to different experimental conditions ($P_c > P_i$) and shows a lower shape ratio (1.7).

encore formation de plusieurs petites inclusions à partir d'une grande inclusion initiale. Les causes de leur formation restent donc obscures.

Il est enfin important de souligner deux différences fondamentales entre les évolutions avec ou sans décrépitation : dans le premier cas, le volume total occupé par le fluide d'une inclusion peut augmenter, ce d'autant plus que la fissure de rupture se propage plus loin. Dans le second cas, au contraire, le changement de forme ne s'accompagne en principe pas d'un changement de volume de l'I.F. : en dehors d'éventuels phénomènes de diffusion de Si (McLaren *et al.*, 1983), le seul changement proviendrait de la réprécipitation du quartz ($d = 2,7$) dissous sous forme de silice amorphe ($d = 2,1$), ceci entraînant une légère diminution du volume disponible pour le liquide. Des globules de silice amorphe s'observent effectivement (Figure 11), mais l'influence de ce phénomène doit être négligeable : on n'a pas pu mettre en évidence de variations systématiques de densité entre les inclusions présentant ou non ces précipités.

Par ailleurs, on observe que les inclusions décrépitées, c'est-à-dire les inclusions où la pression interne a été relativement faible ($P_i \approx P_c$ au lieu de $P_i > P_c$ dans les I.F. non décrépitées) montrent des changements morphologiques plus lents que les I.F. non décrépitées. On retrouve la sensibilité à la pression interne dans l'inclusion du phénomène de changement de forme, déjà signalée par Gratier (1982).

2. - Les changements de température d'homogénéisation

a) Inclusions décrépitées

La coexistence, dans un même échantillon, d'inclusions de dimensions et de formes initiales voisines ayant les unes décrépité, les autres non, montre que la valeur de la surpression interne $P_i - P_c = 82$ MPa, découlant des conditions $P_c - T$ choisies, est proche de la surpression de décrépitation du quartz synthétique à 450 °C et pour des I.F. de grande taille ($V > 2 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$).

On retrouve donc une valeur très proche de la valeur de 85 MPa trouvée par Leroy (1979) pour des I.F. de taille analogue, aussi dans du quartz synthétique, mais décrépitées à pression ambiante et à température plus basse (280 °C).

La décrépitation est une rupture fragile du minéral hôte de l'I.F. ; elle survient quand la pression interne du fluide dans l'inclusion atteint une valeur telle que localement la contrainte tangentielle créée à la surface de l'inclusion dépasse la résistance à la traction T_0 du minéral. Il y a alors initiation et propagation d'une fissure, dont la dimension est contrôlée — si le régime est purement élastique — par le critère de Griffith : la fissure se propage jusqu'à atteindre une taille telle que l'augmentation d'énergie de surface ainsi créée corresponde à l'énergie élastique emmagasinée autour de l'I.F. avant rupture.

Sous l'effet de la pression du fluide, les lèvres de cette fissure vont ensuite s'écarter élastiquement : le volume occupé par le fluide augmentant, la pression interne va diminuer.

On peut donc envisager qu'il se crée après rupture un nouvel équilibre tel que $P_i = P_c$, la pression de confinement P_c , qui tend à refermer la fissure, équilibrant la pression du fluide P_i dans la fissure, qui tend à l'ouvrir (ceci si la fissure est suffisamment grande pour que l'augmentation de volume nécessaire à la baisse de pression n'implique qu'un écartement faible de ses lèvres, c'est-à-dire une déformation très petite).

S'il y a blocage mécanique de la fissure en position ouverte sans modification du volume global de la cavité, alors la nouvelle densité correspondra aux conditions $P_i (= P_c) - T$ succédant immédiatement à la décrépitation. Ce blocage peut se faire par exemple par individualisation d'I.F. secondaires séparées par le treillis résistant de leurs parois, un processus qui est bien isovolumique puisque chaque "pont" de quartz se fait au détriment d'un volume égal de silice dissoute soit aux parois de l'I.F. primaire, soit ailleurs dans la fissure.

On constate effectivement que les valeurs T_h mesurées sur les I.F. décrépitées accompagnées d'I.F. secondaires, ou sur ces I.F. secondaires (271 °C, éch. 2A7 : 269 °C, éch. 2A1 : 272 °C, éch. 2A6) correspondent, à $T = 448$ °C, à des pressions de 200 à 220 MPa très proches de la pression de confinement.

Cet accord entre P_i et P_c est bon quand on considère les inclusions des nuages de décrépitation formés par des fissures totalement recicatrisées (par exemple, 2^e pic de l'histogramme 2A6, figure 10). Par contre, dans les fissures mal re-

cicatrisées (Figure 4), on observe des valeurs de T_h un peu plus basses et surtout beaucoup plus dispersées, évoquant tout à fait des figures d'étranglement : la fermeture de ces fissures se serait faite à $T < T_h$ (piégeage de 2 phases — liquide et vapeur — mélangées en proportion quelconque), c'est-à-dire probablement en fin d'expérience.

Cet étalement des mesures peut aussi provenir en partie de phénomènes de capillarité dans des inclusions qui se ferment à T légèrement supérieure à T_h , comme le montre l'exemple de la figure 14 : les deux parties d'une inclusion, reliées uniquement par un mince capillaire (non fermé, comme l'atteste le déplacement du ménisque liquide-gaz dans le capillaire quand P_i croît), s'homogénéisent en phase liquide à des tempé-

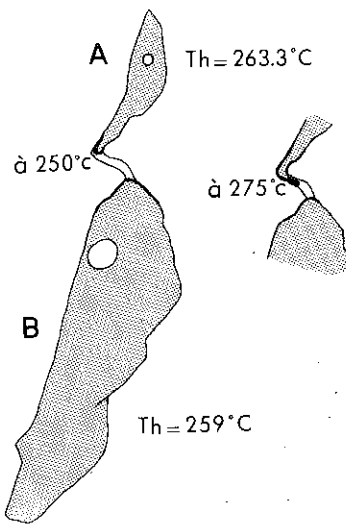


FIG. 14. — Echantillon 2A1 : I.F. en 2 parties A et B reliées entre elles par un capillaire. L'homogénéisation se fait à des températures différentes dans les parties A et B. Avec l'augmentation de température (c'est-à-dire de P_i), le liquide envahit progressivement le capillaire.

Sample 2A1 : Two parts (A and B) F.I. still joined by a capillary. The homogenization is reached at different temperatures for parts A and B. As T increases (i.e. when P_i increases) liquid progressively invades the capillary. Total filling is completed only at high temperature (filling not yet completed at $T = 290^\circ\text{C}$, i.e. $P_i \approx 300\text{ MPa}$). This shows that in this case surface tension is not negligible with respect to the internal pressure, and must be taken into account when considering the scatter of T_h often observed in a single family of F.I.

ratures légèrement mais significativement différentes l'une de l'autre.

Enfin, il existe quelques I.F. de forme très évoluée (cristaux négatifs trapus) qui montrent une courte fissure partant de l'un de leur sommet (Figure 5b), mais dont l'homogénéisation ne se fait pas à température plus élevée que celle des I.F. similaires voisines non décrépitées. Il s'agit probablement ici d'une décrépitation tardive, lors de la chute de pression et de température dans l'autoclave, sans qu'il y ait eu cicatrisation de la fissure, pour autant qu'elle se soit effectivement ouverte. Au moment de la mesure de T_h , la pression dans l'inclusion ($P_i \approx 5\text{ MPa}$ pour $T_h \approx 250^\circ\text{C}$) est trop faible pour ouvrir la fracture ; le volume global de l'inclusion reste donc inchangé, et on retrouve une température d'homogénéisation égale à T_h avant rupture.

b) Changements de densité dans les I.F. n'ayant pas décrépité

Même dans les inclusions où il n'y a aucune trace de décrépitation (pas de fissure visible, pas de petites I.F. secondaires autour de l'I.F. primaire), on constate une variation de T_h .

Cette variation dans les inclusions dont le volume est resté *a priori* constant impliquerait une variation de la masse du fluide inclus par diffusion. L'homogénéité des valeurs trouvées sur un même échantillon (histogrammes dessinant un pic net) et la progressivité du décalage de ce pic avec la durée de l'expérience sont d'ailleurs assez significatives d'un processus d'évolution par diffusion.

Les expériences présentées ici n'apportent cependant pas tous les éléments nécessaires pour les interpréter ; en effet :

— Les résultats, ΔT_h en fonction du temps t ont été présentés par commodité sur un diagramme semi-logarithmique (Figure 15). Mais le nombre trop faible de mesures et leur assez faible précision ne permet pas de donner l'expression réelle de la loi d'évolution : $\Delta T_h = \log(t)$, ou $\Delta T_h = At^n$, ou loi plus complexe, ce que peut laisser penser la disposition des points dans la partie médiane du graphique ?

— La pression P_i réelle dans l'inclusion au moment de l'expérience n'a pas été calculée. Elle dépend bien sûr de la position des isochores dans le système $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ correspondant au

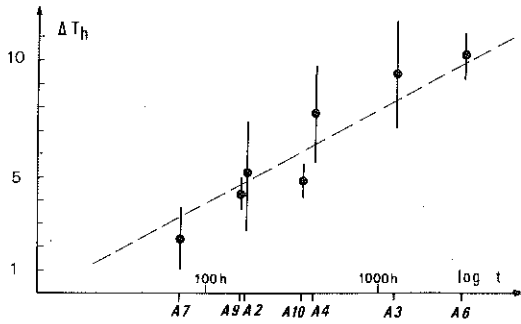


FIG. 15. — Variations de $\Delta Th = Th_f - Th_i$ en fonction de la durée des expériences. Les barres d'erreur importantes des échantillons 2A2, 2A3, 2A4 et 2A7 sont dues à l'utilisation d'une installation microthermométrique différente pour les mesures de Th_i .

Variation of $\Delta Th = Th_f - Th_i$ as a function of the duration of the runs. The large error bar for samples 2A2, 2A3, 2A4 and 2A7 is related to the use of a different microthermometric installation for the initial Th measurements.

fluide piégé (position très imparfaitement connue), mais aussi de la dilatation thermique du quartz (qui augmente d'un certain facteur le volume de la cavité, et va dans le sens d'une baisse de pression) et de la déformation élastique de la cavité (qui joue en sens inverse), ces paramètres dépendant l'un comme l'autre de l'orientation de l'inclusion dans le cristal (matériel anisotrope).

Cette indétermination sur P_i ne remet cependant pas en cause la réalité et l'ordre de grandeur des variations de Th (et donc de densité) trouvées, les mesures avant et après expérience étant faites dans des conditions quasi-identiques (à $P_c = P_{atm}$, et à $T = Th$, ΔTh étant suffisamment faible pour négliger totalement la différence de dilatation thermique entre les mesures.

La variation de Th traduit donc une diminution de la densité du fluide piégé, soit par diffusion uniquement de OH (volume constant de l'I.F.), soit par diffusion simultanée de OH et Si (diminution de la masse du fluide et faible augmentation conjointe du volume de la cavité, McLaren *et al.*, 1983). En supposant que la variation de Th soit uniquement due à la diffusion de OH, avec hydratation jusqu'à saturation d'un certain volume de quartz autour de chaque inclusion, on peut par un calcul simple donner les

ordres de grandeur des volumes et vitesses de diffusion nécessaires pour expliquer les évolutions observées :

On supposera qu'une I.F. cylindrique de rayon $r = 15 \mu m$ et de longueur $L = 200 \mu m$ voit sa Th augmentée de 13° ($\Delta \bar{V} \approx 0,023$ cas de l'échantillon 2A6) par réhydratation d'un cylindre de quartz concentrique de longueur L et de rayon $R = x + r$ dont la teneur en OH aurait augmenté de 500 ppm.

— volume de l'inclusion $v = \pi r^2 L = 14 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3$,

— pour diminuer le volume molaire de $\Delta \bar{V} = 0,023 \text{ gr. cm}^3$, l'inclusion a perdu $(\bar{V}_i - \bar{V}_f) \times 6,023 \cdot 10^{23} / 18 \times 14 \cdot 10^{-8} = 10,77 \cdot 10^{13}$ molécules d' H_2O .

— volume V_Q de quartz à hydrater : le volume d'une maille de quartz (c.a. $^2 \cdot \sqrt{3}/2$), $112,28 \text{ \AA}^3$, contient 3 (Si) ; en se rappelant que 1 (H_2O) équivaut à 2 (OH), on voit que l'augmentation de la teneur en (OH) du quartz de 500 ppm nécessite l'hydratation de $112,28/3 \times 10^6 / 500 \times 2 = 150 \cdot 10^3 \text{ \AA}^3 = 150 \cdot 10^{-9} \mu m^3$ par (H_2O). Il faut donc réhydrater $V_Q = 10,77 \cdot 10^{13} \times 150 \cdot 10^{-9} = 16 \cdot 10^6 \mu m^3$ de quartz.

On en tire l'épaisseur x de la couronne de quartz à réhydrater : $x \approx 160 \mu m$.

— Enfin, sachant que la durée de l'expérience pour l'exemple choisi (2A6) a été de 3 064 h, soit $\approx 10^8$ s, l'ordre de grandeur minimum pour la vitesse de diffusion serait : $D = x^2/t \approx 2,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Il ne s'agit là bien sûr que d'un calcul très approximatif ; mais on retrouve des ordres de grandeur voisins ($x = 70$ à $160 \mu m$, $D = 5 \cdot 10^{-13}$ à $10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) pour des géométries différentes de l'inclusion (sphérique par exemple) pour des teneurs H/Si plus fortes (1 000 ppm), ou en utilisant les couples $\Delta Th - t$ des autres expériences. Ce calcul montre donc que la baisse de Th observée pourrait s'expliquer par la saturation en OH d'une couche de quartz d'épaisseur quelques rayons de l'I.F., mais moyennant une vitesse de diffusion minimale de OH forte par rapport aux vitesses admises (cf. par exemple Paterson et Kekulawala, 1979 : $D \approx 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Aussi faut-il sans doute envisager des mécanismes plus complexes, soit mettant en jeu de la

déformation plastique autour de l'inclusion (diffusion rapide de OH au cœur de dislocations), soit des processus de diffusion à l'aide de défauts $(4H)_Si$ (4 H remplaçant 1 Si), permettant une augmentation de la taille de la cavité — et impliquant une dilatation du cristal — par départ de Si et O (McLaren *et al.*, 1983).

Par ailleurs, il faut souligner que l'évolution de Th est due à la pression interne dans l'inclusion, la pression de confinement ne jouant qu'un rôle très indirect (elle sert surtout à éviter la décrépitation). La baisse de Th observée dans l'expérience 2A8, effectuée à $P_c > P_i$, pose donc un problème actuellement non résolu (précipitation et diffusion vers l'I.F. des OH du réseau du quartz sous l'effet de l'augmentation de la pression ? Mais les teneurs en eau du quartz étudié ne semblent pas suffisantes pour expliquer la forte augmentation de \bar{V}).

En définitive, ces expériences confirment la possibilité d'évolution de la densité d'une inclusion fluide, soit vers des valeurs plus basses, soit même vers des valeurs plus hautes.

Le mécanisme de cette évolution — qui n'est pas forcément un "rééquilibrage" aux nouvelles conditions P_c -T pouvant s'être substituées aux

conditions de formation de l'inclusion — est très mal connu : pour le préciser, il faudrait mieux connaître le comportement et le rôle de l'eau dans le quartz, un sujet encore très débattu, et disposer de données plus précises sur l'état d'hydratation et de déformation des échantillons après expériences (estimation de l'éventuelle augmentation de volume des inclusions) ; dans cette optique, une étude de ces échantillons en spectrométrie infrarouge et en microscopie électronique est prévue.

Néanmoins, ces résultats soulignent une nouvelle fois la prudence dont il faut faire preuve dès qu'on utilise les densités des fluides en inclusion à des fins de géobarométrie.

REMERCIEMENTS

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'aide des responsables du laboratoire de Pétrologie expérimentale du C.R.P.G., M. Pichavant, A. Rouillier et A. Weisbrod. Nous avons également bénéficié, pour l'interprétation de nos résultats, des discussions avec J.C. Doukhan, J.P. Gratier et J.L. Trépiéd. Le quartz utilisé a été gracieusement fourni par la S.I.C.N.

RÉFÉRENCES

- BOULLIER, A.-M., PÉCHER, A. and GRATIER, J.-P. (1982). — Reequilibration of fluid inclusions under high confining pressure. Internal. Conference on Planar and Linear Fabrics of deformed rocks, Zürich, abstracts, 37-40.
- BURNHAM, C.W., HOLLOWAY, F.R. and DAVIS, N.F. (1969). — Thermodynamic properties of water to 1 000 °C and 10 000 bars. *Geol. Soc. America Sp. paper* 132, 96 p.
- GRATIER, J.-P. (1982). — Approche expérimentale et naturelle de la déformation des roches par dissolution-cristallisation, avec transfert de matière. *Bull. Minéral.* 105, 291-300.
- GRATIER, J.-P., JENATTON, L., sous presse — Deformation by solution-deposition and reequilibration of fluid inclusions in crystals depending on temperature, internal pressure and stress. *J. Struct. Geol.*, 6.
- LEMMLEIN, G.C. and KLIYA, M.O. (1954). — Changes in fluid inclusions under the effect of temporary heating up of a crystal. *Akad. Nauk, SSSR Doklady*, 94, 233-236 (en russe).
- LEROY, J. (1979). — Contribution à l'étalonnage de la pression interne des inclusions fluides lors de leur décrépitation. *Bull. Minéral.* 102, 584-593.
- McLAREN, A.C., COOK, R.F., HYDE, S.T. and TOBIN, R.C. (1983). — The mechanisms of the formation and growth of water bubbles and associated dislocation loops in synthetic quartz. *Phys. Chem. Minerals*, 9, 79-94.
- PATERSON, M.S. and KEKULAWALA, K.R.S.S. (1979). — The role of water in quartz deformation. *Bull. Minéral.* 102, 92-100.
- PÉCHER, A. (1981). — Experimental decrepitation and reequilibration of fluid inclusions in synthetic quartz. *Tectonophysics*, 78, 567-584.
- PICHAVANT, M. (1979). — Etude expérimentale à haute température et 1 kbar du rôle du bore dans quelques systèmes silicatés. Intérêt pétrologique et métallogénique. Thèse 3^e Cycle, Nancy, I.N.P.L., 153 p.
- POTY, B., LEROY, J. et JACHIMOWICZ, L. (1976). — Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de microthermométrie Chaix Meca. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cris-*

- tallogr.*, 99, 182-186.
- REGRENY, A. (1973). — Recristallisation hydrothermale du quartz. Thèse Doct. Ing., Paris VI, 133 p.
- SABOURAUD, C. (1981). — Décrépitation expérimentale d'inclusions sous pression. Application au cas d'inclusions primaires de fluorine. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 292, 729-732.
- SWANENBERG, H.E.C. (1980). — Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from SW Norway. Thèse n° 25, Rijksuniversiteit Utrecht, 147 p.
- WILKINS, R.W.T. and McLAREN, A.C. (1981). — The formation of primary fluid inclusions from etch pits in crystals. *N. Jb. Miner. Mh.*, 5, 220-224.

