

Métamorphisme et Thermodynamique

Les transformations minéralogiques sont régies par les lois de la thermodynamique

Chaque cristal est caractérisé par son enthalpie libre

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

énergie libre G (ou énergie libre de Gibbs)

H est l'enthalpie du minéral ou de l'association de minéraux.

Le passage du domaine de l'association $A + B$ au domaine de C , par le biais de la réaction $A + B = C$, se fait lorsque $G_C = G_{A+B}$, c'est-à-dire lorsque la variation c'est-à-dire lorsque $\Delta_r G = G_C - G_{A+B} = 0$

On peut donc écrire, lorsque la réaction $A + B = C$ se réalise :

$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 0$ sans variation de la pression. Une variation de pression ΔP s'accompagne d'une variation de volume $\Delta_r V$ de la réaction. D'où, il vient :

$$\Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ + \Delta_r V (\Delta P) = 0.$$

→ Les réactions métamorphiques sont donc influencées par P et T

Les transformations minéralogiques sont régies par les lois de la cinétique chimique

Tout ce qui va influencer sur le temps de réalisation de la réaction, intervient sur la vitesse de réaction et donc sur la cinétique de celle-ci.

Les réactions métamorphiques sont sous l'influence du temps

Le facteur temps dans les réactions métamorphiques comme dans toutes réactions cinétiques est très important.

Etant donné que les minéraux sont stables dans les conditions de $T^\circ C$ et de pression régnant à leur formation, lorsque ces conditions changent, ils deviennent instables et des transformations minéralogiques se produisent.

Cependant, la plupart des minéraux reste stables lorsque la durée du changement est faible. On dit qu'ils sont « **métastables** ». Ce n'est que lorsque les conditions changent durablement que les transformations physiques et chimiques ont le temps de se produire.

La vitesse des réactions métamorphiques dépend de la température

La vitesse de transformation est activée par la température. Par conséquent lors d'une évolution avec augmentation de température (évolution prograde) seuls les derniers assemblages seront préservés.

Par contre lors de la baisse de température (évolution rétrograde), les assemblages anciens seront préservés.

La vitesse des réactions métamorphiques dépend de la présence d'une phase fluide et la déformation

La vitesse des transformations est fortement accélérée par la déformation (petits grains, plus de surface et facilitent les échanges de fluides et de matières) et les circulations de fluide.

Les diagrammes de phases

Principe d'un diagramme de phases : pourquoi une droite ? (ou une courbe)

La stabilité d'une paragenèse peut être quantifiée par son énergie libre de Gibbs notée G.

Si une paragenèse a une énergie libre plus faible qu'une autre paragenèse alors elle est plus stable. Cette stabilité relative est représentée sur un diagramme de phases.

G suit la loi suivante : $\Delta G = -S \Delta T + V \Delta P$ avec P Pression, T Température, V Volume molaire, S Entropie molaire

V et S sont des constantes dépendantes uniquement des minéraux considérés et peuvent être calculées. Ainsi, toute variation de G est une conséquence d'une variation de P et/ou de T.

Température et Pression sont donc les deux paramètres qui contrôlent la valeur de l'énergie interne d'une paragenèse => réalisation d'un diagramme P, T

A l'équilibre, $\Delta G = 0$ d'où $\Delta P = (S/V) \Delta T$ donc par intégration $P = (S/V) T + \text{constante}$.

On obtient donc une droite => toute transformation minéralogique peut être représentée par une droite correspondant au système à l'équilibre avec coexistence des 2 paragenèses ou minéraux considérés.

S'il y a intervention d'un fluide alors l'équilibre est représenté par une courbe (augmentation du volume liée au dégagement de la phase fluide variable selon la pression) et non une droite dont la position dépend de la composition de la phase fluide.

Autre raisonnement : On a établi : $\Delta rG = \Delta rH^\circ - T \cdot \Delta rS^\circ + \Delta rV (\Delta P) = 0$ (Cf plus haut)

ΔP est égal à $P - P^\circ$; $P^\circ = 1 \text{ bar}$ est négligeable devant P (plusieurs kb). Aussi peut-on simplifier, en prenant $\Delta P = P$ d'où $\Delta rG = \Delta rH^\circ - T \cdot \Delta rS^\circ + \Delta rV \cdot P = 0$.

ou encore $P = (\Delta rS^\circ / \Delta rV) T - \Delta rH^\circ / \Delta rV$.

Ceci est l'équation d'une droite (du type $y = ax + b$) dans l'espace P-T.

La variance d'un système

En théorie

La règle des phases de Gibbs relie le nombre de variables du système au nombre de contraintes que le système connaît. Elle exprime le degré de liberté du système, sa variance V, qui s'écrit :

$$V = C - F + 2$$

Le chiffre 2 représente le nombre de paramètres intensifs s'appliquant au système, **dans notre cas ce sont P et T.**

C est le nombre de constituants indépendants du système : espèces chimiques nécessaires à exprimer la variabilité chimique du système (K_2O , Al_2O_3 ...),,

F le nombre de composants de phases du système : le nombre de minéraux – Rq : si il y a de l'eau dans la réaction, elle compte pour une phase

Cela va se traduire dans l'espace P-T par :

Si $V=0 \rightarrow$ **point dit invariant** dans l'espace P-T.

Si $V=1$ indiquera une **droite** dans l'espace P-T.

Si $V=2$, délimitera un champ, un **domaine**

La variance d'un système est le nombre de degrés de liberté de ce système

A partir d'exemples :

La variance d'un système est le nombre de degrés de liberté de ce système.

$$V = C - F + 2$$

(C nombre de constituants indépendants du système, F le nombre de phases – à autant de minéraux autant de phases solides)

Le système silicates d'alumines : SiAl_2O_5

Ce sont des polymorphes, les conditions de Pression et de $T^\circ\text{C}$ influent sur leur forme et leur existence.

L'existence des trois formes au même moment : andalousite, sillimanite et disthène \rightarrow 3 phases \rightarrow $F=3$ ne correspond qu'à une seule condition de P et $T^\circ\text{C}$ et ne peut être décrit que pour un composant SiAl_2O_5 donc $C=1$

$$V = 1 - 3 + 2 = 0$$

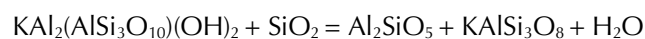
cela correspond au point triple qui est invariant au niveau duquel les trois polymorphes sont stables simultanément

En dehors de ce couple de P, $T^\circ\text{C}$, on aura l'une des trois formes de stable ($F=1$) et au moment de la transition des couples pour lesquels deux formes seront stables simultanément ($F=2$).

Pour le premier cas, $V=2$, système divariant, domaine de stabilité : il est possible de modifier indépendamment P et T sans atteindre à la stabilité du minéral.

Pour le second cas, $V=1$, droite univariante, si on fixe un des deux paramètres P ou T, il n'existe qu'une seule valeur de l'autre possible pour laquelle les deux polymorphes considérés sont stables simultanément.

Le système : muscovite + quartz = sillimanite + orthose + eau



$$V = C - F + 2 \rightarrow V = 1 \rightarrow \text{Droite mais eau} \rightarrow \text{courbe}$$

$$F = 4 + \text{eau} \rightarrow 5$$

$$C = 4 (\text{K}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 / \text{H}_2\text{O} \text{ ou } \text{AlSiO} / \text{KAl} / \text{SiO} / \text{OH})$$

