



**HAL**  
open science

# Genèse de magmas riches en calcium dans les zones de subduction et sous les rides médio-océaniques : approche expérimentale.

Etienne Médard

► **To cite this version:**

Etienne Médard. Genèse de magmas riches en calcium dans les zones de subduction et sous les rides médio-océaniques : approche expérimentale.. Géologie appliquée. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2004. Français. NNT: . tel-00077726

**HAL Id: tel-00077726**

**<https://theses.hal.science/tel-00077726>**

Submitted on 31 May 2006

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Numéro d'ordre : D.U. 1511

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N° 419

## **THESE**

présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITE**  
(spécialité : Pétrologie)

par

**Etienne MEDARD**  
Diplômé d'Etudes Approfondies

# **GENESE DE MAGMAS RICHES EN CALCIUM DANS LES ZONES DE SUBDUCTION ET SOUS LES RIDES MEDIO-OCEANQUES : APPROCHE EXPERIMENTALE**

Soutenue publiquement le 25 juin 2004, devant la commission d'examen

|                   |  |                    |
|-------------------|--|--------------------|
| Nicholas T. ARNDT | Université Joseph Fourier, Grenoble          | Rapporteur         |
| Jacques KORNPORST | Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand   | Président          |
| Didier LAPORTE    | Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand   | Examineur          |
| Michel PICHAVANT  | Institut des Sciences de la Terre, Orléans   | Rapporteur         |
| Pierre SCHIANO    | Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand   | Directeur de thèse |
| Max W. SCHMIDT    | Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich | Directeur de thèse |

*Geology is a capital science to begin,  
as it requires nothing but a little  
reading, thinking, and hammering.*

*Charles Darwin, 1835*

# SOMMAIRE

---

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Résumé</b> .....  | <b>11</b> |
| <b>Abstract</b> .....  | <b>12</b> |
| <b>Introduction Contexte de l'étude</b> .....                                  | <b>13</b> |
| Préambule : genèse des magmas primaires .....                                  | 14        |
| Problématique scientifique – plan de la thèse .....                            | 15        |
| <hr/>  |           |
| <b>Partie 1 : Les liquides ultracalciques</b> .....                            | <b>17</b> |
| <b>1.1. Les liquides ultracalciques : problématique</b> .....                  | <b>18</b> |
| 1.1.1. Historique - Définitions.....   | 18        |
| 1.1.2. Les liquides ultracalciques appauvris.....                              | 20        |
| 1.1.2.1. Caractéristiques .....  | 20        |
| 1.1.2.2. Fusion partielle de lherzolites ?.....                                | 23        |
| 1.1.2.3. Comportement des éléments en traces .....                             | 26        |
| 1.1.2.4. Teneurs en volatils .....   | 27        |
| 1.1.2.5. Minéralogie .....   | 28        |
| 1.1.3. Les liquides ultracalciques alcalins d'arc.....                         | 29        |
| 1.1.3.1. Les inclusions magmatiques ultracalciques dans les arcs .....         | 29        |
| 1.1.3.2. Des laves ultracalciques pauvres en silice ?.....                     | 32        |
| 1.1.3.3. Eléments traces et volatils .....                                     | 33        |
| 1.1.3.4. Des liquides ultracalciques potassiques ? Cas des îles Eoliennes..... | 35        |
| 1.1.4. Autres types de liquides ultracalciques .....                           | 36        |
| 1.1.4.1. Le magmatisme ultrapotassique italien.....                            | 36        |
| 1.1.4.2. L'association mélilitites - carbonatites .....                        | 36        |
| 1.1.4.3. Les laves riches en CaO des séries alcalines.....                     | 37        |
| 1.1.5. Les liquides ultracalciques : une "famille" très hétérogène .....       | 37        |
| <b>1.2. Hypothèses génétiques</b> .....  | <b>40</b> |
| 1.2.1. Les ankaramites et l'hypothèse cumulative .....                         | 40        |
| 1.2.2. Mécanismes liés à la formation des inclusions vitreuses .....           | 41        |
| 1.2.2.1. Rôle de la couche limite de diffusion.....                            | 42        |
| 1.2.2.2. Cristallisation aux parois et homogénéisation.....                    | 42        |

|  |           |
|--|-----------|
| 1.2.2.3. Diffusion post-piégeage à travers le cristal hôte .....                           | 43        |
| 1.2.3. Variation de la composition de la source .....                                      | 44        |
| 1.2.3.1. Les roches ultramafiques : un peu de nomenclature .....                           | 44        |
| 1.2.3.2. Fusion de lherzolites réfractaires.....   | 45        |
| 1.2.3.3. Fusion de wehrlites.....  | 47        |
| 1.2.3.4. Fusion de "pyroxénites à grenat" basaltiques ou gabbroïques .....                 | 48        |
| 1.2.4. Fusion à haute pression ( $P > 1\text{GPa}$ ) .....                                 | 48        |
| 1.2.5. Rôle du $\text{CO}_2$ .....   | 51        |
| 1.2.6. Interactions liquide / solide .....   | 53        |
| <b>1.3. Approches expérimentales.....</b>  | <b>54</b> |
| 1.3.1. Genèse des magmas primaires .....   | 54        |
| 1.3.2. Diagrammes de phases et systèmes simples : les modèles de la fusion partielle... 55 |           |
| 1.3.2.1. Introduction : l'apport des diagrammes de phases.....                             | 55        |
| 1.3.2.2. Réduction des données .....   | 56        |
| 1.3.2.3. Choix des unités .....  | 58        |
| 1.3.2.4. Composants du système – "projections" .....                                       | 60        |
| 1.3.3. Approche directe : fusion de sources mantelliques.....                              | 61        |
| 1.3.4. Approche inverse : les diagrammes liquidus.....                                     | 62        |
| 1.3.5. Expérimentation vs modélisation numérique.....                                      | 62        |
| 1.3.6. Problématique scientifique.....   | 63        |
| <hr/>  |           |
| <b>Partie 2 : Techniques expérimentales.....</b>   | <b>64</b> |
| <b>2.1. Fours, autoclaves, presses.....</b>  | <b>65</b> |
| 2.1.1. Expérimentation à pression atmosphérique.....                                       | 65        |
| 2.1.2. Autoclave à chauffage interne.....  | 66        |
| 2.1.3. Piston-cylindres.....   | 66        |
| 2.1.4. Problèmes expérimentaux en piston-cylindre 12,7 mm.....                             | 68        |
| <b>2.2. Matériaux de départ.....</b>   | <b>70</b> |
| 2.2.1. Choix des matériaux.....  | 70        |
| 2.2.2. Synthèses de silicates.....   | 71        |
| 2.2.2.1. Synthèse de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .....                                     | 71        |
| 2.2.2.2. Synthèse de $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .....                                      | 72        |
| 2.2.2.3. Synthèse de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .....                                     | 72        |
| 2.2.2.4. Synthèse de $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .....                                       | 72        |

|  |            |
|--|------------|
| 2.2.3. Préparation des verres .....  | 72         |
| <b>2.3. Contrôle des paramètres intensifs (T, P, fO<sub>2</sub>).....</b>        | <b>73</b>  |
| 2.3.1. Mesure de la pression et de la température. ....                          | 73         |
| 2.3.2. Structure thermique des assemblages haute-pression. ....                  | 74         |
| 2.3.2.1. Mesure de gradients dans les assemblages pour piston-cylindres.....     | 75         |
| 2.3.2.2. Gradients dans les assemblages 19,1 mm. ....                            | 77         |
| 2.3.2.3. Corrections des températures pour les expériences réalisées en DEA..... | 79         |
| 2.3.2.4. Gradients dans les assemblages 12,7 mm. ....                            | 80         |
| 2.3.3. Détermination et contrôle de la fugacité d'oxygène. ....                  | 81         |
| 2.3.3.1. Choix des conteneurs – pertes en fer.....                               | 81         |
| 2.3.3.2. Fugacité d'oxygène dans des conteneurs graphite : théorie.....          | 82         |
| 2.2.3.3. Fugacité d'oxygène dans des conteneurs graphite : discussion.....       | 84         |
| <b>2.4. Obtention et préservation des équilibres thermodynamiques. ....</b>      | <b>86</b>  |
| 2.4.1. Equilibre thermodynamique – coefficients de partage.....                  | 86         |
| 2.4.2. Déséquilibres à l'échelle des cristaux - diffusion. ....                  | 88         |
| 2.4.3. Déséquilibres à l'échelle de la charge expérimentale. ....                | 90         |
| 2.4.4. Croissance hors équilibre. ....   | 91         |
| 2.4.5. Diffusion chimique et analyse des verres.....                             | 94         |
| 2.4.6. Approche directe et ségrégation des liquides.....                         | 96         |
| 2.4.6.1. Techniques d'extraction .....   | 96         |
| 2.4.6.2. Utilisation de sphères de carbone vitreux. ....                         | 96         |
| 2.4.6.3. Transformation carbone vitreux - graphite.....                          | 99         |
| <b>2.5. Analyse des charges expérimentales.....</b>                              | <b>100</b> |
| 2.5.1. Etude des charges en lumière réfléchie et au MEB.....                     | 100        |
| 2.5.2. Analyse des éléments majeurs à la microsonde électronique. ....           | 100        |
| 2.5.3. Traitement des données : normalisations, bilans de masses.....            | 101        |
| <b>2.6. Liste des expériences. ....</b>  | <b>102</b> |
| <hr/>  |            |
| <b>Partie 3: Expérimentation en présence d'eau.....</b>                          | <b>106</b> |
| <b>3.1. Détermination des teneurs en eau des verres.....</b>                     | <b>107</b> |
| 3.1.1. Analyse de l'hydrogène par sonde ionique.....                             | 107        |
| 3.1.1.1. Principe.....   | 107        |
| 3.1.1.2. Etalonnage - incertitudes.....  | 107        |
| 3.1.2. Etalonnage des analyses par microsonde électronique .....                 | 108        |

|   |            |
|---|------------|
| 3.1.2.1. Corrélation teneur en eau / somme des oxydes .....                                 | 108        |
| 3.1.2.2. Estimation des teneurs en eau des verres .....                                     | 110        |
| <b>3.2. Mécanisme des pertes en eau.....</b>  | <b>112</b> |
| 3.2.1. Généralités.....   | 112        |
| 3.2.2. Diffusion de l'eau dans les liquides silicatés .....                                 | 113        |
| 3.2.3. Diffusion de l'hydrogène dans les métaux précieux.....                               | 114        |
| 3.2.4. Influence du gradient de fugacité d'H <sub>2</sub> .....                             | 116        |
| <b>3.3. Description des expériences.....</b>  | <b>117</b> |
| 3.3.1. Expériences en capsules AuPd (série bth).....  | 117        |
| 3.3.2. Expériences en capsules Pt/graphite (séries akh et wh) .....                         | 119        |
| <b>3.4. Fluides dans les capsules graphite – teneurs en CO<sub>2</sub> des verres .....</b> | <b>120</b> |

---

## **Partie 4 : Relations de phases des liquides ultracalciques..... 123**

|   |            |
|---|------------|
| <b>4.1. Conditions d'équilibre des liquides ultracalciques.....</b>         | <b>124</b> |
| 4.1.1. Abstract .....   | 125        |
| 4.1.2. Introduction .....   | 125        |
| 4.1.3. Experimental techniques .....  | 129        |
| 4.1.3.1. Starting materials.....  | 129        |
| 4.1.3.2. Experimental methods.....  | 129        |
| 4.1.3.3. Oxygen fugacity .....  | 131        |
| 4.1.3.4. Analytical conditions.....   | 132        |
| 4.1.3.5. Attainment of equilibrium.....                                     | 133        |
| 4.1.4. Liquidus conditions and mineralogy .....                             | 134        |
| 4.1.4.1. Hypersthene-normative ultracalcic composition.....                 | 134        |
| 4.1.4.2. Nepheline-normative ultracalcic composition .....                  | 136        |
| 4.1.5. Discussion: origin of ultracalcic melts .....                        | 137        |
| 4.1.5.1. Origin of the hypersthene-normative ultracalcic melts .....        | 138        |
| 4.1.5.2. Origin of the nepheline-normative ultracalcic melts.....           | 142        |
| 4.1.6. Summary and conclusions.....   | 145        |
| <b>4.2. Influence des fluides sur les relations de phases.....</b>          | <b>149</b> |
| 4.2.1. Liquides ultracalciques appauvris dans les zones de subduction.....  | 149        |
| 4.2.2. Liquides ultracalciques alcalins d'arc.....                          | 151        |
| <b>4.3. Liquides ultracalciques appauvris et fusion de lherzolites.....</b> | <b>153</b> |
| 4.3.1. Fusion de roches enrichies en clinopyroxènes (wehrlites).....        | 154        |

|  |     |
|--|-----|
| 4.3.2. Contraintes sur la fusion de lherzolites réfractaires ..... | 155 |
| 4.3.4. Le cas des liquides ultracalciques potassiques .....        | 159 |

## **Partie 5 : Fusion de l'assemblage olivine + cpx + amphibole..... 160**

|   |            |
|---|------------|
| <b>5.1. Origine des assemblages à olivine + cpx + amphibole .....</b>                 | <b>161</b> |
| 5.1.1. Cumulats crustaux (en domaine de subduction) .....                             | 161        |
| 5.1.2. Manteau métasomatisé .....   | 162        |
| <b>5.2. Stratégie expérimentale .....</b>   | <b>164</b> |
| 5.2.1. Abstract .....   | 165        |
| 5.2.2. Introduction .....   | 165        |
| 5.2.3. Experimental and analytical procedures .....                                   | 168        |
| 5.2.3.1. Choice of starting materials.....  | 168        |
| 5.2.3.2. Preparation of starting materials .....                                      | 169        |
| 5.2.3.3. Experimental methods.....  | 170        |
| 5.2.3.4. Melt segregation techniques.....   | 172        |
| 5.2.3.5. Analytical conditions.....   | 173        |
| <b>5.3. Résultats expérimentaux.....</b>  | <b>174</b> |
| 5.3.1. Attainment of equilibrium.....   | 175        |
| 5.3.2. Control of the melt H <sub>2</sub> O content .....                             | 177        |
| 5.3.3. Melt compositions .....  | 179        |
| 5.3.4. Residual phases .....  | 182        |
| 5.3.5. Melting reactions.....   | 184        |
| <b>5.4. Discussion : origine des liquides ultracalciques.....</b>                     | <b>186</b> |
| 5.4.1. First melts from amphibole-wehrlites and -clinopyroxenites .....               | 186        |
| 5.4.1.1. Incongruent melting of amphibole .....                                       | 187        |
| 5.4.1.2. Control on first melt compositions from olivine-clinopyroxene rich rocks..   | 189        |
| 5.4.2. Generation of ultracalcic melts .....  | 191        |
| 5.4.3. X <sub>Mg</sub> in the melt vs X <sub>Mg</sub> in the source.....              | 193        |
| 5.4.3.1. Parameterization of the model.....   | 193        |
| 5.4.3.2. Influence of phqse proportions qnd the olivine buffering effect.....         | 193        |
| 5.4.4. Nepheline-normative ultracalcic melts from arc settings.....                   | 195        |
| 5.4.4.1. Comparison with the experimental melts from amphibole-wehrlites .....        | 195        |
| 5.4.4.2. Phase relations.....   | 197        |
| 5.4.5. Ne-highCa melts from arc settings : tracers of magma/crust interactions ?..... | 199        |

---

|   |            |
|---|------------|
| 5.4.6. Summary and conclusions.....   | 200        |
| <hr/>   |            |
| <b>Conclusion générale .....</b>  | <b>201</b> |
| Différents types de liquides ultracalciques.....                            | 202        |
| Origine des liquides ultracalciques appauvris.....                          | 203        |
| Fusion partielle de roches riches en clinopyroxenes.....                    | 204        |
| Interactions magma / croûte dans les arcs et importance de l'amphibole..... | 205        |
| Perspectives scientifiques.....   | 205        |
| <br>Annexe 1 : Analyse des matériaux de départ.....                         | <br>209    |
| Références Bibliographiques.....  | 212        |

## RESUME

Des liquides ultracalciques primitifs (riches en CaO, pauvres en  $Al_2O_3$ ) ont été observés dans la plupart des contextes géodynamiques. Les liquides ultracalciques à néphéline normative (uniquement observés dans les arcs) et les liquides ultracalciques à hypersthène normatif (associés à des basaltes tholeiitiques) ne présentent pas de "signature du grenat" et sont donc générés à  $P < 3$  GPa. Les teneurs élevées en CaO (jusqu'à 19,0 %) et les rapports  $CaO/Al_2O_3$  élevés (jusqu'à 1,8) ne peuvent pas être obtenus par fusion de lherzolites fertiles. L'étude des relations de phases au liquidus de deux liquides ultracalciques (à néphéline et à hypersthène normatifs) montre qu'ils sont en équilibre avec olivine et clinopyroxène pour des conditions P/T très différentes. La comparaison de nos résultats et d'expériences de fusion publiées indique que les liquides à hypersthène normatif proviennent de la fusion d'une source réfractaire à olivine+clinopyroxène±orthopyroxène (lherzolite réfractaire ou cumulat wehrlitique) dans le manteau supérieur. Leur présence traduit des températures très élevées (~1400 °C). Les liquides ultracalciques à néphéline normative résultent de la fusion de wehrlites crustales pour des températures plus basses (1200 °C). Des expériences de fusion de wehrlites à amphibole (fréquemment observées en base de croûte d'arc) montrent que la composition des liquides est contrôlée par la déstabilisation de l'amphibole ; ils sont à néphéline normative et deviennent ultracalciques par augmentation du taux de fusion. Ces liquides sont très similaires aux liquides ultracalciques à néphéline normative naturels, qui sont probablement produits selon la réaction amphibole+clinopyroxène = liquide+olivine. La présence d'amphibole permet d'expliquer les teneurs élevées en alcalins et faibles en silice et les faibles températures de fusion. Ces liquides sont des témoins des interactions entre les basaltes magnésiens d'arc et les cumulats crustaux à amphibole.

## ABSTRACT

CaO-rich, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-poor ultracalcic primitive melts occur in all geodynamic environments. Some of them do not present a "garnet signature" and should originate at  $P < 3$  GPa. They are subdivided into a "nepheline-normative" alkaline-rich, silica-poor group uniquely found in arcs and in "hypersthene-normative" melts associated with tholeiitic basalts (MORB, OIT, IAT). The high CaO contents (to 19.0 wt%) and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (to 1.8) exclude an origin from fertile lherzolites. Experimental investigation of the liquidus of a hypersthene-normative and a nepheline-normative ultracalcic melt results in olivine+clinopyroxene saturation at distinct pressure-temperature conditions. Our results in combination with melting experiments from the literature suggest that hypersthene-normative melts result from melting of a refractory olivine+clinopyroxene±orthopyroxene source (either refractory lherzolite or cumulate wehrlite) in the upper mantle and their presence indicate elevated (~1400 °C) mantle temperatures. Contrasting, nepheline-normative ultracalcic melts form from crustal wehrlitic sources at lower temperatures (~1200 °C). To account for the high alkaline and low silica contents, and the relatively low temperatures, source wehrlites must have contained amphibole. Melting experiments on amphibole-wehrlites that frequently occurs at the base of the arc crust show that melts are controlled by pargasitic amphibole breakdown, are strongly nepheline-normative and become ultracalcic with increasing melt fraction, with strong compositional similarities to natural nepheline-normative ultracalcic melts. Such melts should thus originate by melting according to amphibole+clinopyroxene = melt+olivine in the arc crust at temperatures near 1200 °C. They reflect interactions between high-Mg basalts and crustal amphibole-bearing cumulates that are likely to melt during intrusion of hot high-Mg basalts, due to the characteristically low melting temperature of amphibole (~1100 °C).

Introduction  
Contexte de l'étude

*Préambule : genèse des magmas primaires*

L'essentiel des magmas émis à la surface de la Terre dérivent de magmas primaires basiques évoluant par cristallisation fractionnée dans la croûte ou à l'interface manteau-croûte. Quel que soit le contexte géodynamique (divergence ou convergence de plaques, point chaud), les magmas basaltiques (ou picritiques) assurent l'essentiel des transferts de matière entre le manteau et la croûte. Depuis les travaux expérimentaux des années 1960-1970 (ex. Yoder et Tilley 1962, Green et Ringwood 1967, O'Hara 1968, Kushiro 1968), il est généralement admis que les magmas basaltiques résultent de la fusion partielle du manteau de composition moyenne lherzolitique, sous l'effet d'une augmentation de température, d'une décompression ou de l'apport de fluides. La géochimie des magmas les plus primaires échantillonnés en surface est ainsi une des meilleures sources d'informations pour remonter à la composition chimique et aux conditions physiques du manteau terrestre.

La variabilité chimique des magmas les plus primaires a donné lieu à de nombreuses interprétations, qui peuvent se résumer à deux grands types d'hypothèses : soit une variabilité des paramètres physiques de la fusion, soit une variabilité chimique de la source. L'évolution de la composition des liquides de fusion de péridotite en fonction de la pression, de la température et des teneurs en fluides permet d'obtenir des compositions similaires à la plupart des grands types de magmas basaltiques (ex. Jaques et Green 1980 et références incluses, Mysen et Boettcher 1975). Le mécanisme de fusion (fusion à l'équilibre ou fusion fractionnée) influe également sur la nature des liquides produits. Quant au rôle des hétérogénéités mantelliques (c'est-à-dire de portions de manteau à composition non-lherzolitique), il a surtout été mis en avant par les géochimistes (ex., Allègre et Turcotte 1986 et synthèse dans Hirschmann et Stolper 1996), afin d'expliquer des variations de compositions isotopiques des basaltes. Les principales hétérogénéités envisagées dérivent de la croûte océanique recyclée (clinopyroxénites à grenat, White et Hofmann 1982), mais il existe également une variabilité de composition importante au sein des lherzolites, plus ou moins appauvries ou enrichies, qui sont susceptibles de générer des liquides basaltiques chimiquement différents. Dans ce contexte, l'étude de magmas basaltiques possédant des caractéristiques chimiques "anormales" peut apporter des informations sur les hétérogénéités de composition du manteau.

Les basaltes primaires, riches en MgO, sont fréquemment stoppés à l'interface manteau-croûte, en raison d'une inversion du contraste de densité entre le liquide basaltique et

l'encaissant. La cristallisation fractionnée en base de croûte génère des liquides basaltiques différenciés, ainsi qu'une grande quantité de cumulats, cumulats ultramafiques puis gabbros, couramment observés en base de croûte océanique et dans la croûte inférieure des zones de subduction. La remontée des magmas primaires vers la surface n'est donc pas directe, et ils peuvent interagir avec les roches encaissantes. L'interaction se traduit par des échanges de chaleur et la fusion de l'encaissant ; les roches crustales sont ainsi une autre source possible du magmatisme.

### Problématique scientifique – plan de la thèse

Des liquides ultracalciques ont été décrits sous forme d'inclusions magmatiques vitreuses et de laves dans la plupart des contextes géodynamiques (ex., Schiano et al. 2000, Kogiso et Hirschmann 2001 et références incluses). Ces liquides, primitifs (enrichis en MgO), ont des compositions nettement différentes des basaltes associés. Ils sont notamment caractérisés par des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$  et des teneurs en CaO  $> 13,5\%$ , c'est à dire plus élevés que les liquides produits par fusion de lherzolites fertiles pour des pressions de 1-3 GPa.

*L'objectif de cette thèse est de déterminer, par une approche expérimentale, dans quelles conditions de tels liquides ultracalciques peuvent être générés, et ce qu'ils traduisent : hétérogénéités dans la source des magmas, variation des paramètres (T, P, fluides) de fusion, évolution par cristallisation fractionnée, phénomènes d'assimilation... Quelles informations l'existence de ces liquides ultracalciques nous apporte-elle sur les mécanismes de genèse et d'évolution des magmas primaires ?*

Les cinq chapitres de la thèse sont organisés comme suit :

- Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique sur les liquides ultracalciques. Un recensement des différentes occurrences permet de proposer une classification des liquides à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$  et  $\text{CaO} > 13,5\%$ . Ce chapitre introductif renferme également une description des mécanismes pouvant être à l'origine de la genèse des liquides ultracalciques et une introduction aux techniques expérimentales permettant d'étudier ce problème.

- Les chapitres 2 et 3 sont des chapitres techniques, qui décrivent les conditions expérimentales, les calibrations et les techniques analytiques. Ils sont essentiellement centrés sur l'expérimentation en piston-cylindre, qui a été l'instrument le plus utilisé dans cette étude. Le chapitre 3 traite du problème de l'eau en expérimentation : variation des teneurs en eau au cours des expériences et techniques analytiques permettant de contrôler les concentrations en eau après l'expérience.
- Les principaux résultats sont exposés dans les chapitres 4 et 5. Le chapitre 4 concerne plus particulièrement l'origine des liquides ultracalciques réfractaires observés au niveau des rides médio-océaniques (et des arcs insulaires), et des liquides ultracalciques alcalins uniquement observés dans les arcs insulaires. L'étude des relations de phases au liquidus de deux compositions modèles, en conditions anhydres et hydratées permet de discuter les conditions de genèse des liquides ultracalciques, en terme de température, pression, présence de fluides et nature de la source. Une partie de ce chapitre est écrite sous la forme d'un article qui a été accepté pour publication à *Contributions to Mineralogy and Petrology*.
- Le chapitre 5 est une étude expérimentale de la fusion de roches riches en clinopyroxènes. Plusieurs auteurs ont proposé que certains liquides ultracalciques trouvent leur origine dans la fusion de "clinopyroxénites", c'est-à-dire des roches potentiellement très riches en calcium. Des liquides ultracalciques ont effectivement été expérimentalement produits par fusion de clinopyroxénites ou wehrlites (Kogiso et Hirschmann 2001, Pickering-Witter et Johnston 2000, Schwab et Johnston 2001), mais la grande variabilité de composition de ces roches sources n'a pas été prise en compte jusqu'ici. Plus particulièrement, l'amphibole, minéral hydraté et riche en alcalins, peut avoir un effet important sur les température de solidus et les taux de fusion. Ce chapitre présente donc les résultats d'expériences de fusion sur un assemblage à clinopyroxène-olivine-amphibole. Ce type d'assemblage est fréquemment rencontré sous forme de cumulats ou de roches métasomatiques, particulièrement dans les zones de subduction (ex. Himmelberg et Loney 1995).

# Chapitre 1

## Les liquides ultracalciques

Ce chapitre constitue une introduction générale à l'étude des liquides ultracalciques. C'est essentiellement un chapitre de synthèse, dont le principal objectif est de rassembler les données disponibles dans la littérature ; dans la mesure du possible les interprétations ont été réduites au strict minimum et sont réservées aux chapitres 4 et 5. La définition des liquides ultracalciques est suivie d'une compilation des analyses disponibles, qui conduit à la subdivision de ces liquides en quatre groupes : les liquides ultracalciques appauvris à hypersthène normatif, les liquides ultracalciques moyennement alcalins à néphéline normative des zones de subduction, les liquides ultracalciques très alcalins liés au magmatisme intraplaque et certains liquides ultrapotassiques et ultracalciques. Les différentes hypothèses génétiques proposées pour les liquides ultracalciques sont ensuite détaillées. Le chapitre s'achève par une description des approches expérimentales utilisables pour l'étude de l'origine des liquides ultracalciques.

## **1.1. Les liquides ultracalciques : problématique**

### *1.1.1. Historique - Définitions*

Les ankaramites, très tôt reconnues dans les séries alcalines continentales et océaniques par Lacroix (1916), ont été observées depuis dans de nombreux contextes géodynamiques (ex. Maaløe et al. 1986, Foden 1983,...). Ce terme sert actuellement à désigner toutes les roches d'affinité basaltique ou picritique très riches en phénocristaux de clinopyroxène. Chimiquement, les ankaramites sont caractérisées par une teneur élevée en MgO et un Mg# élevé, caractères primitifs qu'elles partagent avec les picrites. Par contre, à la différence de celles-ci, elles sont relativement riches en CaO et possèdent des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés, caractères à mettre en relation avec l'abondance de clinopyroxène. Très peu d'auteurs se sont intéressés aux ankaramites, car la plupart sont des basaltes qui ont acquis leur caractère chimique exceptionnel par accumulation mécanique de cristaux de clinopyroxène. Certains ont toutefois argumenté en faveur d'une origine primaire de certaines ankaramites (Maaløe et al. 1986, Barsdell et Berry 1990, ...).

C'est la découverte récente d'inclusions magmatiques à caractère ankaramitique (par exemple, Kamenetsky et al. 1998, Schiano et al. 2000, Sigurdsson et al. 2000) qui a relancé le débat. En effet, les inclusions magmatiques (§1.2.2) sont de petits volumes de liquide magmatique piégés lors de la formation du cristal hôte ; il existe donc des liquides riches en CaO et à rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés. Généralement, les laves et inclusions ultracalciques appartiennent à des séries magmatiques dont elles constituent un des pôles extrêmes, les autres compositions évoluant par cristallisation fractionnée, ou le plus souvent par mélange avec un autre pôle. Dans la suite de ce chapitre, j'utiliserai l'appellation "liquides ultracalciques" pour toutes les laves ou inclusions magmatiques, dont la composition répond à la définition suivante : CaO > 13,5 % et CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1,0. Cette limite, arbitraire, a été choisie de façon plus restrictive que celle de Kogiso et Hirschmann (2001) ; elle correspond aux valeurs extrêmes atteintes par fusion expérimentale de lherzolites fertiles et aux valeurs maximales observées dans les MORB. Elle permet de ne prendre en compte que le pôle le plus riche en calcium des différentes séries magmatiques étudiées. Le terme ankaramite sera évité car il a une connotation trop "cumulative".

L'application stricte de la définition précédente, basée sur les éléments majeurs, conduit à regrouper sous le terme de liquides ultracalciques plusieurs types de magmas différents :

- des liquides ultracalciques appauvris, de type "tholéiitique", observés sous forme de laves et d'inclusions magmatiques au niveau des rides médio-océaniques, des îles océaniques, des bassins arrière arc et des arcs volcaniques (les ankaramites de Schmidt et al. 2004).
- des liquides ultracalciques plus riches en alcalins, observés essentiellement sous forme d'inclusions magmatiques dans les arcs volcaniques, bien que quelques laves aient également été identifiées (Schiano et al. 2000).
- les liquides ultracalciques très enrichis en éléments incompatibles que sont les mélilitites et néphélinites, caractéristiques du magmatisme intraplaque continental et océanique (faibles taux de fusion et/ou implication de liquides carbonatitiques).
- certaines laves ultrapotassiques riches en CaO (leucitites) correspondent également à la définition de "liquides ultracalciques"

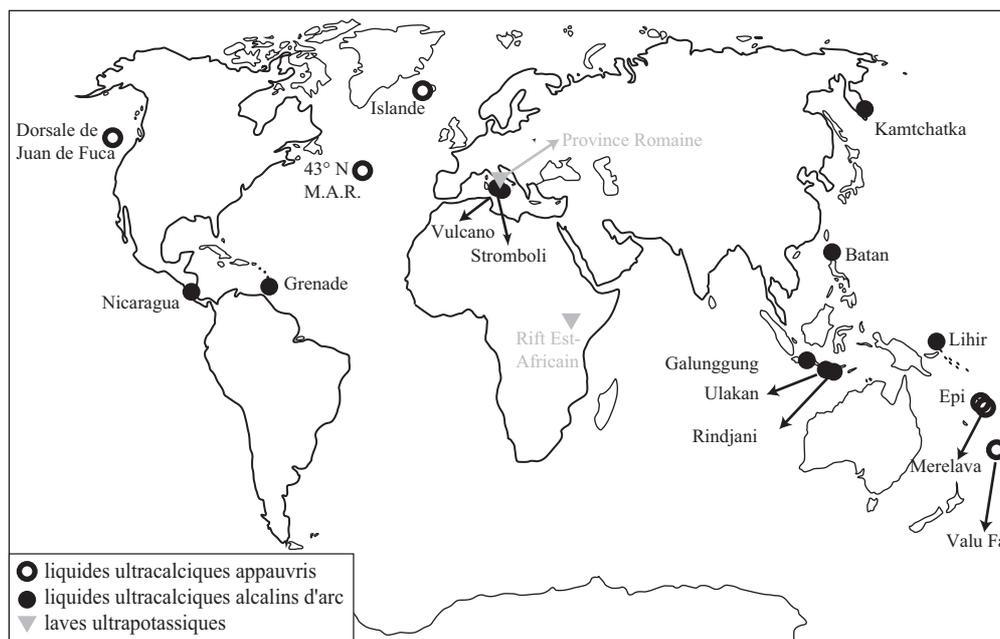


Figure 1.1. Répartition géographique des liquides ultracalciques étudiés, d'après Schiano et al. (2000), modifié.

Seuls les deux premiers types de liquides, peu étudiés, font l'objet de cette thèse, cependant les deux autres seront également décrits dans cette introduction. D'une part, il me semble nécessaire d'expliquer en quoi ils diffèrent des liquides ultracalciques qui seront l'objet de cette étude. D'autre part, ils peuvent servir de comparaison et aider à mieux comprendre les mécanismes susceptibles de conduire à la production de magmas riches en calcium.

### 1.1.2. Les liquides ultracalciques appauvris

#### 1.1.2.1. Caractéristiques

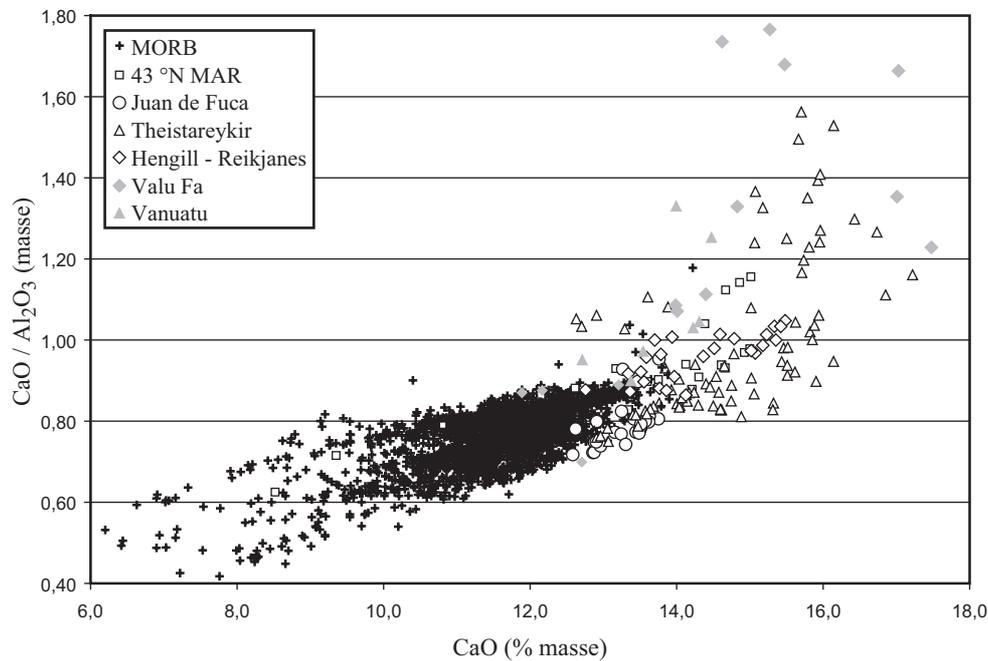


Figure 1.2. Diagramme illustrant la variation des teneurs en CaO et des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des MORB, comparés aux inclusions vitreuses et laves ultracalciques appauvries (voir texte pour les sources des données).

La figure 1.2 représente les teneurs en CaO et les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de plus de 9000 analyses de MORB compilées par la Smithsonian Institution (Melson et al. 1999). A quelques points près, tous les verres analysés contiennent moins de 13,5 % de CaO et ont des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,9$ . Cependant, des inclusions magmatiques analysées dans des plagioclases de la dorsale de Juan de Fuca (Sours-Page et al. 1999) et des olivines de la ride médio-atlantique (43°N - Kamenetsky et al. 1998, Kamenetsky et Crawford 1998) montrent des teneurs en CaO pouvant atteindre 15% et des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  jusqu'à 1,16. Les inclusions d'Islande ont des compositions encore plus extrêmes : celles contenues dans des olivines, spinelles et clinopyroxènes des basaltes de la région de Theistareykir, contiennent jusqu'à 17,2 % de CaO, avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  atteignant 1,56 (Sigurdsson et al. 2000, Slater et al. 2001). D'autres inclusions ont également été décrites dans le sud de l'Islande, à Hengill et dans la péninsule de Reykjanes (Gurenko et Chaussidon 1995). Quelques verres et laves ultracalciques ont été observés sur les mêmes sites : les verres contiennent jusqu'à 15,5 % de CaO, avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  jusqu'à 1,05 (Trønnes 1990, Risku-Norja 1985). Trois verres contenus dans la base de données de la Smithsonian Institution (Melson et al. 1999) sont également ultracalciques (fig. 1.2). Dans le bassin arrière-arc de Laue (ride de Valu Fa,

Kamenetsky et al. 1997), les teneurs en CaO atteignent 16,9%, et les rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont les plus hauts observés pour des inclusions ultracalciques (jusqu'à 1,77). Enfin des laves ankaramitiques (à affinité tholéiitique) ont été décrites dans l'arc des Vanuatu (Barsdell et Berry 1990, Barsdell 1988, Barsdell et al. 1990). Des filons de roches ankaramitiques recoupent également le complexe ultrabasique de Greenhills (Nouvelle Zélande, Mossman et al. 2000). Ces roches sont très magnésiennes (jusqu'à 26,8% de MgO) ; cependant les compositions obtenues par soustraction d'olivine sont très similaires aux laves de l'arc des Vanuatu.

|                                     | laves |          | inclusions |                |             |
|-------------------------------------|-------|----------|------------|----------------|-------------|
|                                     | Epi   | Merelava | 43°N MAR   | Theystareykir  | Valu Fa     |
|                                     | arc   |          | Ride       | ride (Islande) | arrière-arc |
| SiO <sub>2</sub>                    | 48,94 | 50,89    | 51,55      | 50,19          | 51,49       |
| TiO <sub>2</sub>                    | 0,40  | 0,47     | 0,83       | 0,40           | 0,35        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 11,68 | 10,44    | 12,99      | 10,18          | 8,42        |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      |       |          |            | 1,40           |             |
| FeO*                                | 9,04  | 8,20     | 6,20       | 7,27           | 8,48        |
| MnO                                 | 0,16  | 0,17     | 0,11       | 0,11           | 0,16        |
| MgO                                 | 13,71 | 13,90    | 11,46      | 13,94          | 15,41       |
| CaO                                 | 14,62 | 13,88    | 15,01      | 15,31          | 14,62       |
| Na <sub>2</sub> O                   | 1,07  | 1,62     | 1,59       | 1,19           | 0,84        |
| K <sub>2</sub> O                    | 0,31  | 0,39     | 0,17       | 0,02           | 0,22        |
| total                               | 99,58 | 99,79    | 99,17      | 99,08          | 96,50       |
| Mg#                                 | 73,0  | 75,1     | 76,7       | 77,4           | 76,4        |
| CaO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,25  | 1,33     | 1,16       | 1,50           | 1,74        |

Tableau 1.1. Exemples de compositions de liquides ultracalciques appauvris, à hypersthène normatif. Les compositions reportées sont celles des liquides les plus primitifs de chaque série (Epi : Barsdell et Berry 1990, Merelava : Barsdell 1988, 43°N MAR : Kamenetsky et al. 1998, Theystareykir : Sigurdsson et al. 2000, Valu Fa – Basin de Lau : Kamenetsky et al. 1997). Les analyses sont recalculées à 100 % et le total publié est reporté dans la ligne "total".

Les principales caractéristiques de ces liquides ultracalciques appauvris (tableau 1.1) sont les suivantes :

- des teneurs en CaO et des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus élevés que ceux observés pour les MORB (jusqu'à 17,2 % de CaO et des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atteignant 1,76).
- les teneurs en MgO (jusqu'à 15,4 %) et les Mg# ( $Mg\# = 100 \frac{Mg}{Mg + Fe^{tot}}$ ), jusqu'à 80,9) sont élevés, proches de ceux de magmas primaires mantelliques. Dans les suites de laves ou d'inclusions comprenant des liquides ultracalciques, ces derniers correspondent généralement aux compositions les plus magnésiennes de la suite.

- les liquides sont appauvris, i.e. appauvris en éléments incompatibles: généralement  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 2,0 \%$ .
- enfin les teneurs en silice sont similaires à celles des MORB : 48,0 – 52,7% de  $\text{SiO}_2$  en moyenne, jusqu'à 55,2% pour les liquides ultracalciques de Valu Fa (Kamenetsky et al. 1997).

En terme de diagrammes de phases, les fortes teneurs en CaO et les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés se traduisent par un enrichissement en composant diopside par rapport aux MORB (fig. 1.3.). Les teneurs plutôt élevées en silice (pour des basaltes), ainsi que les teneurs faibles en alcalins se traduisent par la présence quasi-systématique d'hypersthène dans la norme CIPW (Cross et al. 1903). Ces liquides sont dans le sous-volume tholeiitique (norme à ol-cpx-opx-pl) du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962).

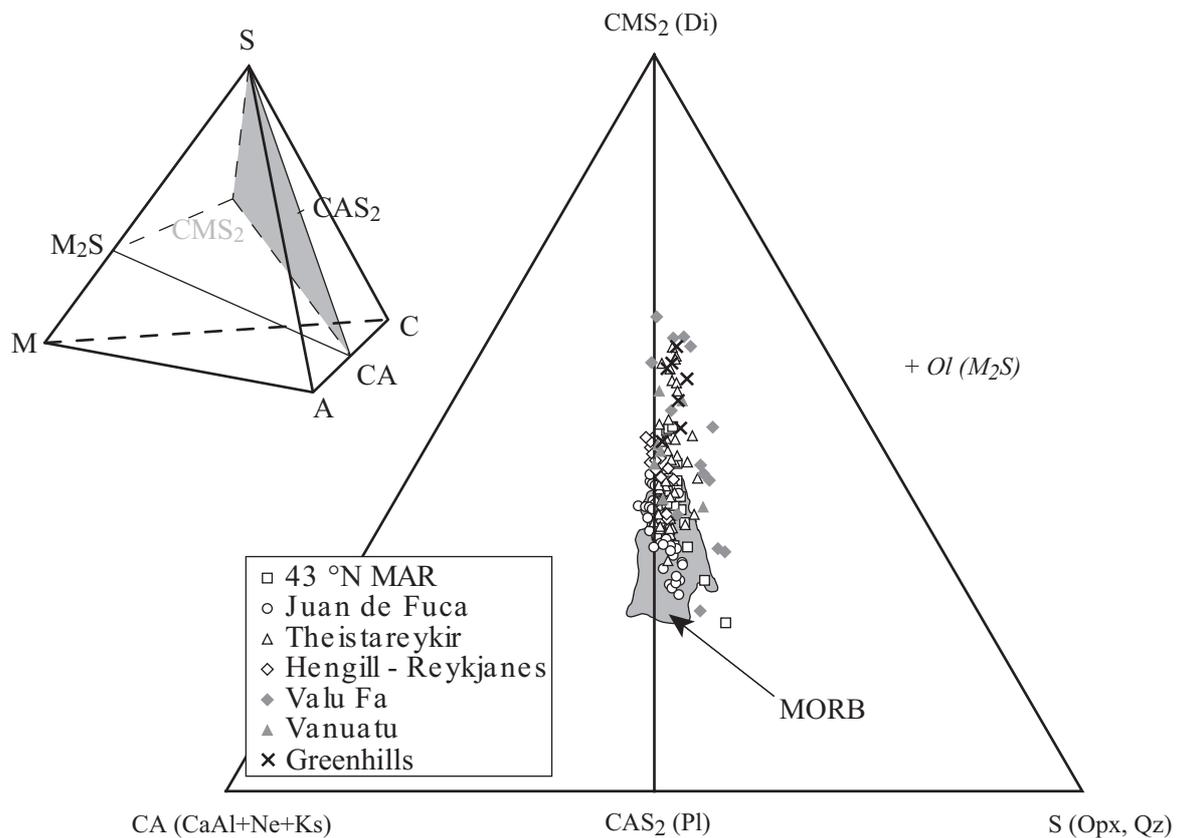


Figure 1.3. Comparaison des liquides ultracalciques appauvris avec les MORB. Les compositions ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) sur la face  $\text{CMS}_2\text{-CA-S}$  ( $\text{Di-Ne-Qz}$ ) du tétraèdre des basaltes, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2. Les alcalins sont ajoutés au calcium pour former le pôle C, et le pôle M correspond à la somme  $\text{Mg} + \text{Fe} + \text{Mn}$ .

| nom                   | abréviation | formule                           |                                |
|-----------------------|-------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| forstérite            | Fo          | $Mg_2SiO_4$                       | M <sub>2</sub> S               |
| olivine               | Ol          | $(Fe,Mg)_2SiO_4$                  | M <sub>2</sub> S               |
| diopside              | Di          | $CaMgSi_2O_6$                     | CMS <sub>2</sub>               |
| molécule de Tschermak | CaTs        | $CaAl_2SiO_6$                     | CAS                            |
| jadéite               | Jd          | $NaAlSi_2O_6$                     | CAS                            |
| clinopyroxène         | Cpx         | solution solide Di-CaTs-Jd-Hy ... |                                |
| hypersthène           | Hy          | $(Fe,Mg)_2Si_2O_6$                | MS                             |
| orthopyroxène         | Opx         |                                   |                                |
| spinelle              | Sp          | $(Mg,Fe)(Cr,Fe,Al)_2O_4$          | MA                             |
| anorthite             | An          | $CaAl_2Si_2O_8$                   | CAS <sub>2</sub>               |
| orthose               | Or          | $KAlSi_3O_8$                      | CAS <sub>2</sub>               |
| albite                | Ab          | $NaAlSi_3O_8$                     | CAS <sub>2</sub>               |
| plagioclase           | Pl          | solution solide An-Ab-Or          |                                |
| leucite               | Lc          | $KAlSi_2O_6$                      | CAS                            |
| kalsilite             | Ks          | $KAlSiO_4$                        | CA                             |
| néphéline             | Ne          | $NaAlSiO_4$                       | CA                             |
| aluminat de calcium   | CaAl        | $CaAl_2O_4$                       | CA                             |
| akermanite            | Ak          | $Ca_2MgSi_2O_7$                   | C <sub>2</sub> MS <sub>2</sub> |
| mélilite              | Mel         | solution solide Ak + ...          |                                |
| larnite               | La ou Cs    | $Ca_2SiO_4$                       | C2S                            |
| pérovskite            | Pv          | $CaTiO_3$                         |                                |

Tableau 1.2. Liste des phases minérales citées dans la thèse. Pour chaque phase, le nom est suivi de l'abréviation utilisée, de la formule chimique idéale et de la formule simplifiée utilisée dans les diagrammes ternaires (§1.3).

### 1.1.2.2. Fusion partielle de lherzolites ?

A 1 GPa, les études expérimentales sur la fusion des lherzolites fertiles ou modérément appauvries (ex. Falloon et Green 1987, Baker et Stolper 1994, Kushiro 1996, Schwab et Johnston 2001, Wasylenki et al. 2003, Laporte et al. 2004) montrent que la teneur en CaO des liquides obtenus augmente avec le taux de fusion jusqu'à atteindre un maximum lorsque le clinopyroxène quitte le résidu, puis la teneur en CaO décroît par dilution. Les teneurs maximales en CaO sont obtenues pour des péridotites réfractaires (Schwab et Johnston 2001, Wasylenki et al. 2003, Laporte et al. 2004), avec un maximum à 13,9%. Les teneurs en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diminuent de façon très régulière avec le taux de fusion. Par conséquent, le rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente jusqu'à la disparition du clinopyroxène puis reste ensuite stable (fig. 1.4). Les rapports obtenus peuvent légèrement excéder ceux de la source, mais ne dépassent jamais 1,0 sauf dans le cas des expériences de Schwab et Johnston 2001). Dans ce cas, il s'agit d'une lherzolite réfractaire à rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> très élevé ; la fusion de telles roches sera discutée au §1.2.3.2.

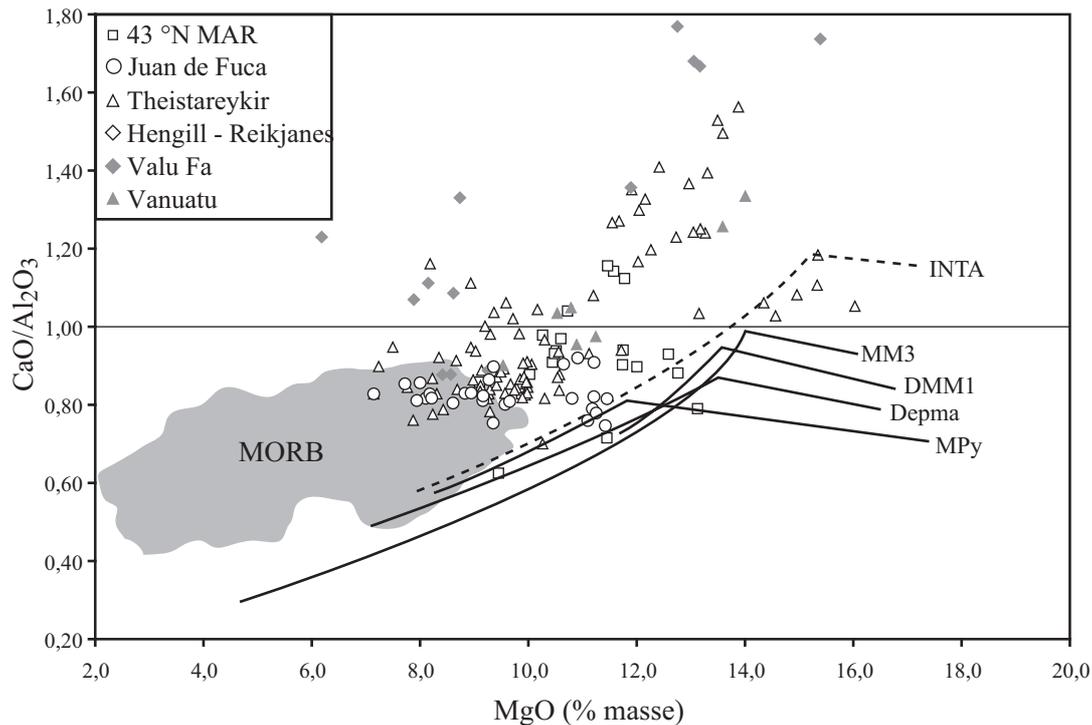


Figure 1.4. Diagramme  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs  $\text{MgO}$  permettant de comparer les liquides ultracalciques appauvris et les MORB avec les liquides de fusion de lherzolites. Les données pour les liquides ultracalciques et les MORB sont celles de la figure 1.2, l'évolution des liquides de fusion de lherzolites à 1 GPa (traits pleins) est tracée à partir des données de Baker et Stolper (1994, MM3, corrigées par Hirschmann et al. 1998), Falloon et Green (1987, MPy, corrigées par Falloon et al. 2001), Laporte et al. (2004, Depma), Wasylenki et al. (2003, DMM1) ; le trait pointillé représente les données de fusion de Schwab et Johnston (2001, INTA).

Il faut noter ici que l'élément le plus problématique n'est pas la teneur élevée en CaO, mais le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé : en effet, la teneur en CaO peut être augmentée par simple cristallisation d'olivine. La cristallisation d'olivine est un phénomène courant dans la genèse des MORB : considérant, en première approximation, que les MORB dérivent directement de la fusion de lherzolites à 1-3 GPa, il faut envisager une cristallisation d'environ 8% d'olivine pour expliquer la différence de teneur en MgO observée entre liquides de fusion de lherzolites et MORB (fig. 1.4). Certains liquides produits par fusion de lherzolites suivie d'une cristallisation d'olivine peuvent atteindre des teneurs en CaO de 16% sans cristallisation de clinopyroxène (ex. inclusions magmatiques de la zone FAMOUS, Laubier 2003). Par contre, le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ne varie pas lors de la cristallisation d'olivine, et décroît lors de la cristallisation de clinopyroxène. Un rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus élevé que pour tous les liquides de fusion de lherzolites exclut donc une origine par fusion de lherzolites. Il est possible de s'affranchir de la cristallisation d'olivine en utilisant les diagrammes de phases et une projection par l'olivine (fig. 1.5). Cette projection montre l'évolution des liquides de fusion de lherzolites, qui suivent d'abord un cotectique ol-cpx-opx, puis un cotectique ol-opx après la disparition du cpx du résidu. Les liquides les plus ultracalciques sont beaucoup plus riches en

composant diopside que les teneurs atteintes lors de la fusion de lherzolites (fig. 1.6). L'ensemble des tendances contenant des liquides ultracalciques peut être interprété, au vu de ces figures, comme un mélange entre des liquides de type MORB et des liquides très ultracalciques dont l'origine reste à déterminer, avec plus ou moins de cristallisation fractionnée.

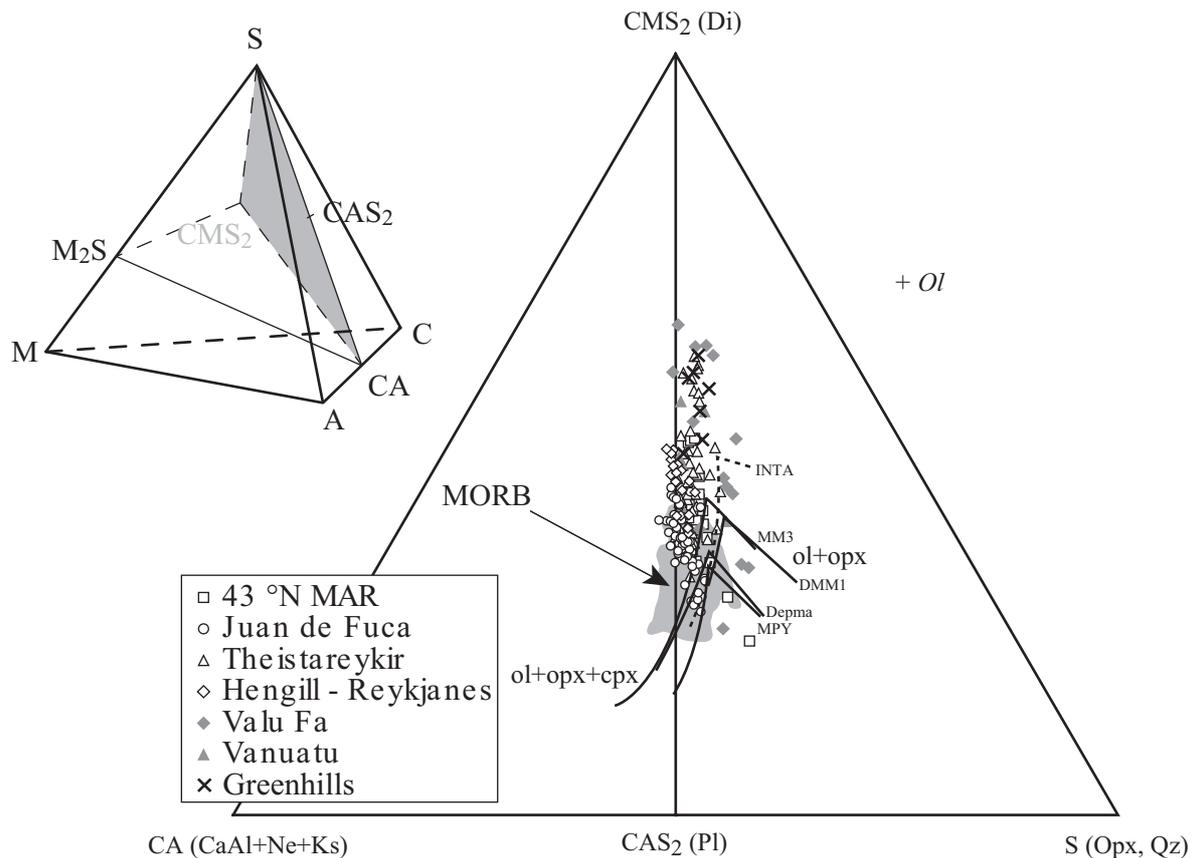


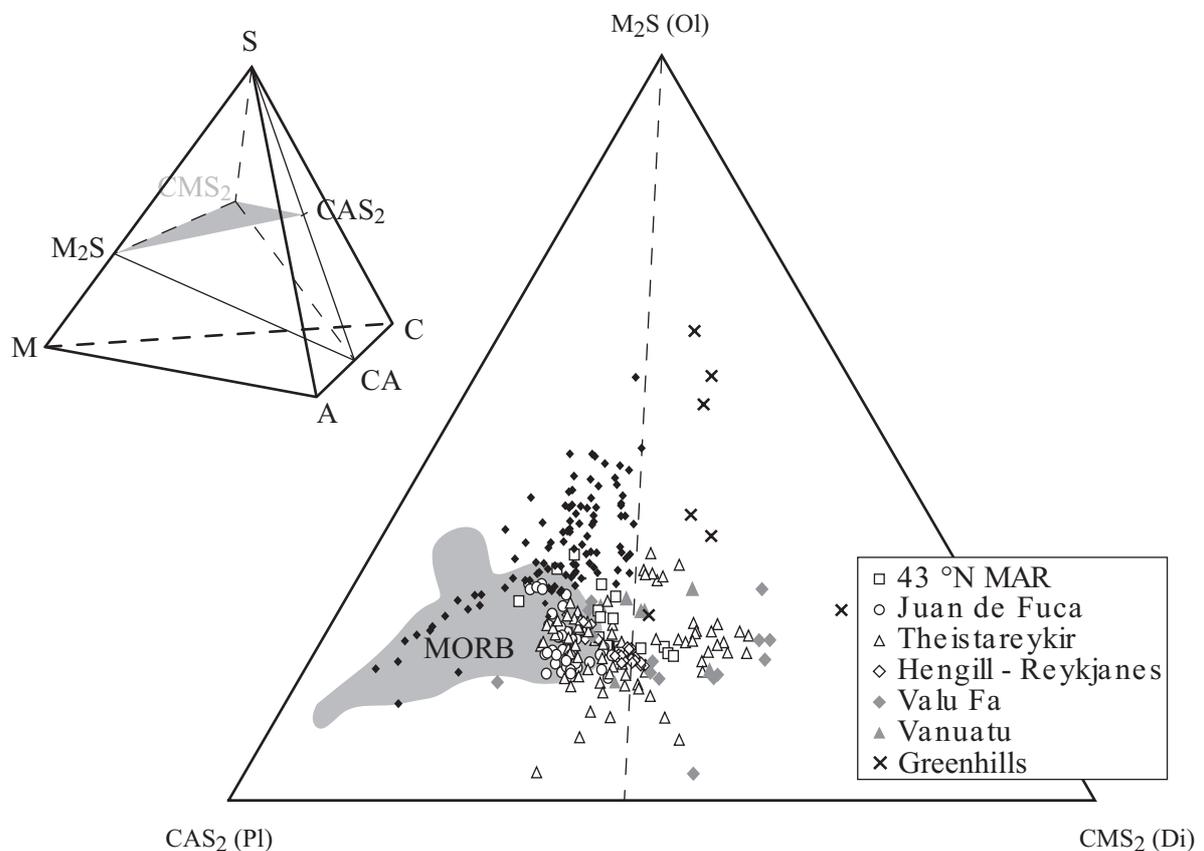
Figure 1.5. Comparaison des liquides ultracalciques appauvris avec les liquides de fusion de lherzolites. Les compositions ont été recalculées dans le système CMAS, puis projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) sur la face  $CMS_2$ - $CA$ - $S$  ( $Di$ - $Ne$ - $Qz$ ) du tétraèdre des basaltes, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2. Les données pour les liquides ultracalciques et les MORB sont celles de la figure 1.2, l'évolution des liquides de fusion de lherzolites à 1 GPa (traits pleins) est tracée à partir des données de Baker et Stolper (1994, MM3, corrigées par Hirschmann et al. 1998), Falloon et Green (1987, MPY, corrigées par Falloon et al. 2001), Laporte et al. (2004, Depma), Wasylenki et al. (2003, DMM1) ; le trait pointillé représente les données de fusion de Schwab et Johnston (2001, INTA). La partie  $ol+opx$  de la courbe de fusion de INTA a été tracée en joignant la composition des liquides en équilibre avec  $ol + opx$  et la roche totale ; le fait qu'elle ne se dirige pas vers le pôle  $opx$  du diagramme reste inexpliqué.

Figure 1.6. (page suivante) Comparaison des liquides ultracalciques appauvris avec les liquides de fusion de lherzolites ; visualisation dans le plan  $CAS_2$ - $CMS_2$ - $M_2S$  ( $Pl$ - $Di$ - $Ol$ ) du tétraèdre des basaltes, en projection par la silice ( $S$ ), selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2. Les données pour les liquides ultracalciques et les MORB sont celles de la figure 1.2, les liquides de fusion de lherzolites, représentés par des losanges noirs, sont compilés d'après Falloon et Green (1987), Falloon et Green (1988), Hirose et Kushiro (1993), Baker et Stolper (1994), Hirschmann et al. (1998), Falloon et al. (2001), Wasylenki et al. (2003), Laporte et al. (2004). Les données de Schwab et Johnston (2001) ne sont pas prises en compte ici et seront discutées plus loin. La ligne en pointillés délimite, sur la droite, le champ des compositions impossibles à obtenir à partir des liquides de fusion de lherzolites (par cristallisation d'olivine ou clinopyroxène).

### 1.1.2.3. Comportement des éléments en traces

L'étude des éléments traces est hors du cadre de cette thèse, basée essentiellement sur les éléments majeurs, cependant elle peut apporter ici quelques informations complémentaires. Les teneurs en Ni ont été analysées dans des ankaramites de l'arc des Vanuatu (Barsdell et Berry 1990, Barsdell 1988). Les valeurs, comprises entre 120 et 172 ppm dans les laves les plus primitives, sont similaires aux valeurs moyennes observées dans les MORB (150 ppm, Hofmann 1988). Elles sont cependant inférieures aux valeurs estimées pour des liquides en équilibre avec le manteau péridotitique (environ 300 ppm). Les valeurs estimées dans les inclusions ultracalciques du bassin de Lau (Kamenetsky et al. 1997) sont plus faibles (80-100 ppm). Les teneurs en Cr sont de 600-820 ppm dans les laves les plus primitives (Barsdell et Berry 1990, Barsdell 1988), elles atteignent 1521 ppm dans les inclusions de la région de Theystareykir (Slater et al. 2001). Les teneurs des magmas primaires sont généralement estimées à plus de 400 ppm de Cr (Tatsumi et Eggins 1995).

L'étude des éléments incompatibles est plus délicate, car il existe fréquemment des découplages entre éléments traces incompatibles et éléments majeurs. Par exemple, la



signature en éléments traces des inclusions ultracalciques du bassin de Lau (Kamenetsky et al. 1997) est essentiellement contrôlée par les fluides et/ou liquides apportés par la subduction voisine de l'arc des Tonga. Dans des domaines purement océaniques, il est cependant possible de comparer les spectres d'éléments traces en fonction des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (ou des teneurs en CaO). Dans le cas de Theystareykir (Slater et al. 2001, fig. 1.7), les spectres des inclusions ultracalciques sont globalement appauvris en terres rares légères par rapport aux N-MORB et aux inclusions "normales". Il reflètent une source appauvrie et sont incompatibles avec la présence de grenat résiduel dans la source. Les ankaramites de Greenhills (Mossman et al. 2000) ont des spectres similaires, celles d'Epi (Barsdell et Berry 1990) et de la ride médio-atlantique (Kamenetsky et al. 1998) sont légèrement plus enrichies, avec des rapports La/Yb jusqu'à 3 (Epi), voire 9 (ride médio-atlantique).

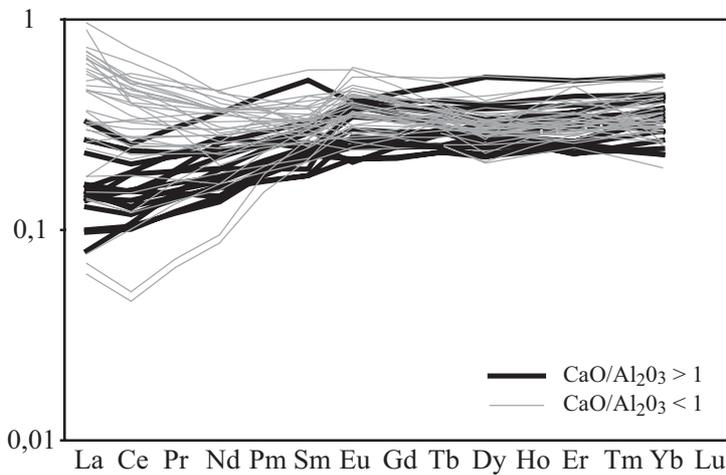


Figure 1.7. Diagramme de terres rares des inclusions vitreuses de Theistareykir (Slater et al. 2001). Les valeurs sont normalisées aux N-MORB (Hofmann 1988).

#### 1.1.2.4. Teneurs en volatils

Il est souvent difficile d'accéder aux teneurs en éléments volatils (H, C, Cl, S) dans les magmas primaires, car les laves observées en surface ont généralement subi un dégazage important. Par contre, les inclusions magmatiques sont piégées dans des minéraux, comme l'olivine, qui possèdent une certaine résistance vis à vis de la pression (Schiano et Bourdon 1999). Ainsi le liquide piégé dans une inclusion magmatique peut conserver les gaz dissous présents lors de la formation de l'inclusion, contrairement au liquide environnant qui va dégazer. Les inclusions magmatiques vitreuses constituent ainsi un outil important qui permet d'obtenir une estimation minimale des teneurs en volatils pré-éruptives, même si des dégazages sont également possibles dans les inclusions (Qin et al. 1992). A titre indicatif, la durée caractéristique de diffusion (§ 2.4.2) de l'eau à travers un cristal d'olivine d'1 mm de

rayon est d'environ 3 heures, en prenant un coefficient de diffusion de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 1300 °C (Kohlstedt et Mackwell 1998, tableau 2.4).

Les seules données disponibles sont pour les inclusions de la ride médio-atlantique (Kamenetsky et al. 1998) et les inclusions du bassin de Lau (Kamenetsky et al. 1997). Sur la ride médio-atlantique, les teneurs en H<sub>2</sub>O dans les inclusions ultracalciques (0,75-0,85%) sont plus élevées que la moyenne des MORB. Les teneurs en S (< 960 ppm) et Cl (< 330 ppm) sont faibles et n'ont probablement aucune influence significative sur la genèse des liquides ultracalciques. A Theistareykir, les inclusions dans les olivines montrent des totaux d'oxydes très proches de 100%, ce qui laisse supposer la quasi-absence de composants volatils. Les teneurs en gaz des liquides ultracalciques liés aux arcs sont beaucoup plus importantes : 2,4 % d'H<sub>2</sub>O, < 2200 ppm de Cl, < 980 ppm de S dans les inclusions du bassin de Lau. Cependant, la similitude des liquides ultracalciques observés au niveau des rides médio-océaniques et dans les domaines liés à une subduction, permet de conclure que les composants volatils ne jouent pas un rôle majeur dans la genèse de ces liquides ultracalciques. Seule l'importance du CO<sub>2</sub> ne peut pas être évaluée, en raison de l'absence de données analytiques.

#### 1.1.2.5. Minéralogie

L'étude des différentes occurrences de liquides ultracalciques montre que l'assemblage minéralogique associé (phénocristaux pour les laves, phases contenant les inclusions) diffère de l'assemblage classique des MORB, aussi bien par la nature des phases que par leur chimie : les liquides ultracalciques sont associés à un assemblage olivine+clinopyroxène+spinnelle, le plagioclase cristallisant tardivement.

Les olivines sont très magnésiennes : Mg# jusqu'à 92,2 dans le cas des laves de l'arc des Vanuatu, 92,0 pour la ride médio-atlantique, 91,6 pour le bassin de Lau, 92,4 pour la région de Theistareykir, 89,5 pour Hengill. De manière générale, les liquides les plus riches en CaO et avec les rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> les plus élevés sont associés aux olivines les plus magnésiennes. Certaines olivines ont des teneurs en CaO élevées : 0,3-0,45 % pour la ride médio-atlantique, jusqu'à 0,36% pour le bassin de Lau, contre des teneurs de 0,25-0,35% dans les MORB (Kamenetsky et al. 1998). Les teneurs en Ni, sont, elles, particulièrement faibles (0,21-0,23 % de NiO dans l'arc des Vanuatu, 0,12% pour le bassin de Lau) pour des olivines aussi magnésiennes, ce qui semble refléter les faibles teneurs en Ni des liquides.

Les clinopyroxènes sont également très magnésiens : Mg# jusqu'à 94,4 dans l'arc des Vanuatu, 91,0 à Theistareykir, 93,0 pour le bassin de Lau, 92,0 pour la ride médio-atlantique.

Ils sont riches en calcium (0,836 Ca p.f.u. à Hengill, 0,852 Ca p.f.u. pour la ride médio-atlantique, 0,896 Ca p.f.u. pour le bassin de Lau et 0,924 Ca p.f.u. pour les laves de l'arc des Vanuatu) et pauvres en alumine et sodium (les plus extrêmes étant ceux de l'arc des Vanuatu, avec des teneurs en  $Al_2O_3$  descendant à 0,85% et des teneurs en  $Na_2O$  inférieures à la limite de détection). Ces diopsides sont également très riches en Cr, jusqu'à 1,48% de  $Cr_2O_3$  sur la ride médio-atlantique.

Quant aux spinelles, ils ont eux aussi une signature caractéristique ; dans le cas de Theistareykir (Sigurdsson et al. 2000), les spinelles contenant les inclusions les plus ultracalciques sont caractérisés par des teneurs élevées en Cr et basses en Al ( $Cr\# = 100 \times \frac{Cr}{Cr + Al} = 60-70$ ), bien au-dessus des valeurs observées pour les spinelles des MORB (Cr# 20-60). Ces spinelles chromifères se retrouvent également associés aux inclusions magmatiques de la ride médio-océanique (Cr# 50-70) et aux inclusions du bassin de Lau (Cr# 78-87) et les laves de l'arc des Vanuatu renferment des spinelles encore plus riches en Cr et pauvres en Al (Cr# 81-86 Barsdell et Berry 1990). Enfin le plagioclase est rarement associé aux inclusions ultracalciques, il cristallise de façon tardive dans les laves (arc des Vanuatu) et les inclusions présentes dans les plagioclases ne sont pas ultracalciques (certaines inclusions de la ride de Juan de Fuca sont en limite, légèrement plus riches en calcium que les MORB).

*En conclusion, nous avons ici une famille de liquides primitifs, riches en MgO, avec des teneurs en CaO et des rapports  $CaO/Al_2O_3$  très supérieurs aux valeurs obtenues par fusion de lherzolites. Ces liquides sont très appauvris et appauvris en éléments incompatibles. L'individualisation de cette famille de liquides est encore renforcée par son association avec une minéralogie caractéristique qui reflète la composition des liquides.*

### 1.1.3. Les liquides ultracalciques alcalins d'arc

#### 1.1.3.1. Les inclusions magmatiques ultracalciques dans les arcs.

Les inclusions magmatiques ultracalciques d'arc ont été récemment étudiées par Schiano et al. (2000), sur l'exemple de l'île de Batan, dans l'arc de Luzon-Taïwan. Des inclusions similaires ont également été trouvées dans l'arc de la Sonde (au Gallunggung, Sisson et Bronto 1998, De Hoog et al. 2001), dans la formation Ulakan sur l'île de Bali, à Rinjani, dans l'île de Lombok, dans l'arc des Vanuatu (îles d'Epi et Merelava, Della-Pasqua et

Varne 1997) ainsi qu'au Kamtchatka (Portnyagin et al. 2001). Toutes ces inclusions sont contenues dans des olivines. Elles sont caractérisées par des teneurs très élevées en CaO (jusqu'à 18,8% pour les inclusions de Batan) et des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (jusqu'à 1,25) plus élevés que ceux des MORB et liquides de fusion de lherzolites, bien que moins élevés que les liquides ultracalciques appauvris (fig. 1.8).

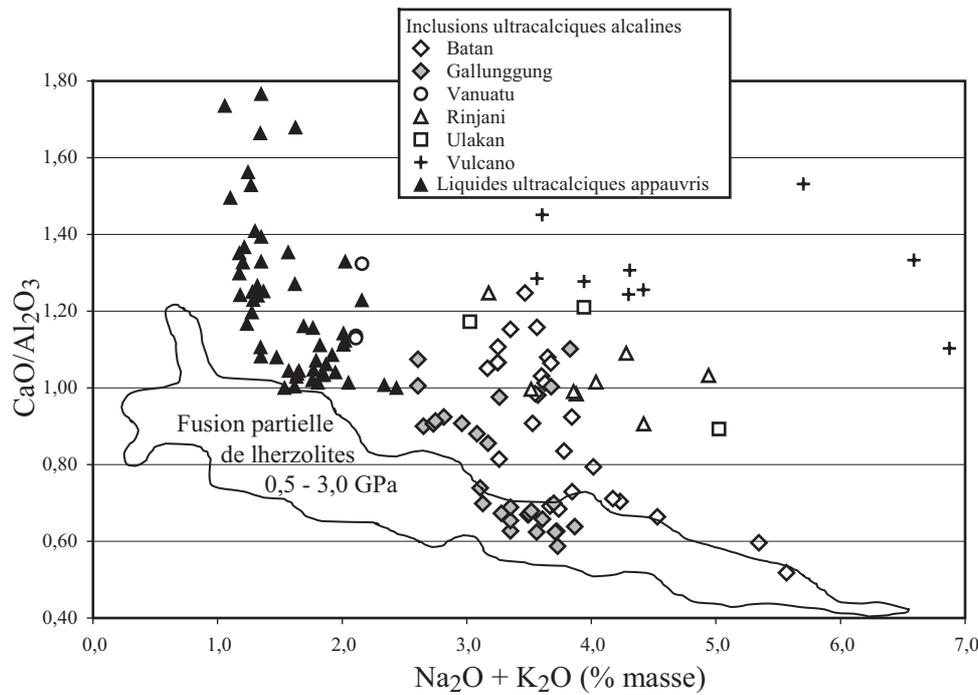


Figure 1.8. Diagramme CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O) permettant de comparer les inclusions magmatiques ultracalciques d'arc et les produits de fusion de lherzolites. Les sources des données pour les liquides ultracalciques sont détaillées dans le texte ; les liquides ultracalciques appauvris (fig. 1.2) sont également indiqués pour comparaison. Les liquides obtenus par fusion de lherzolites entre 0,5 et 3,0 GPa sont ceux de Falloon et Green (1987), Falloon et Green (1988), Hirose et Kushiro (1993), Baker et Stolper (1994), Hirschmann et al. (1998), Falloon et al. (2001), Schwab et Johnston (2001), Wasylenki et al. (2003), Laporte et al. (2004).

A la différence des liquides appauvris décrits plus haut, les liquides ultracalciques alcalins d'arc sont caractérisés par des teneurs en silice plus faible (43,8-45,8% de SiO<sub>2</sub>) et des teneurs en alcalins beaucoup plus élevées (Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O = 2,6-3,8 % dans le cas de Batan), ce qui se traduit par des compositions à néphéline normative (fig. 1.9), i.e. dans le sous-volume des basaltes alcalins du tétraèdre des basaltes (norme à ol-di-pl-ne voire larnite, Yoder et Tilley 1962). Les inclusions vitreuses de Batan ou du Gallunggung décrivent une droite de mélange (fig. 1.9) entre un pôle ultracalcique, piégé dans les olivines les plus magnésiennes (Fo<sub>86-89</sub>) et un pôle proche d'un basalte d'arc classique dans les olivines les moins magnésiennes (Schiano et al. 2000). Ces liquides ultracalciques sont beaucoup plus riches en

CaO que les liquides de fusion de lherzolites. De plus, lors de la fusion, de fortes teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  dans les liquides augmentent le coefficient d'activité de CaO, ce qui diminue les concentrations en CaO (Hirschmann et al. 1999) : il est donc difficile d'obtenir simultanément des liquides riches en  $\text{Na}_2\text{O}$  et en CaO. De ce fait, même les liquides avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,9 sont ici problématiques (fig. 1.8).

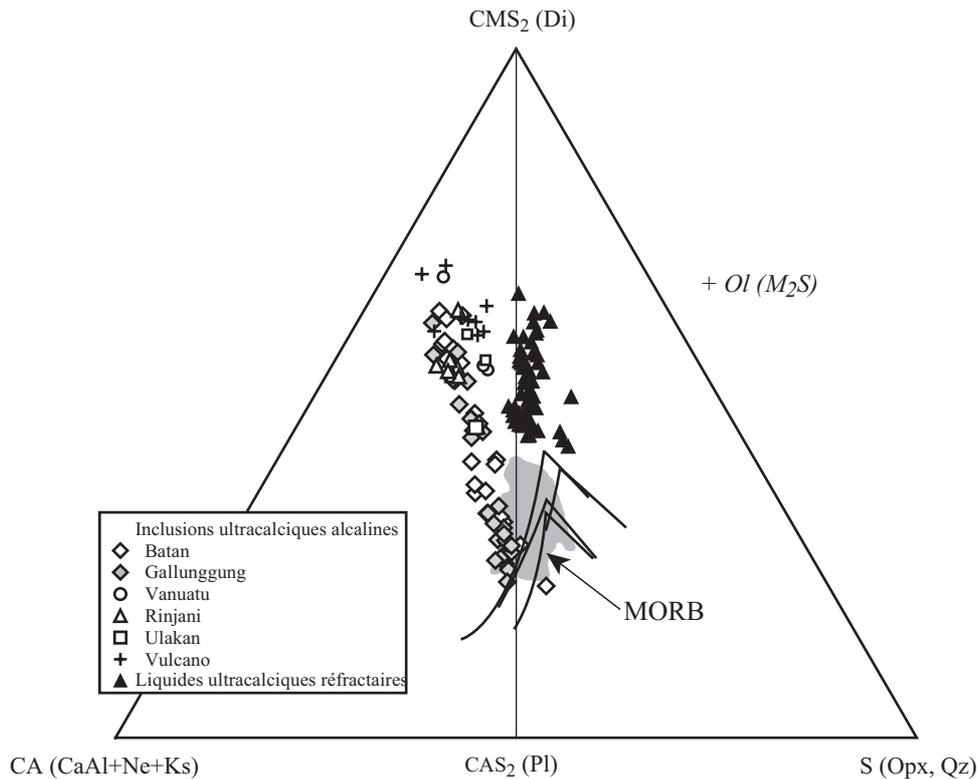


Figure 1.9. Comparaison des inclusions magmatiques ultracalciques à néphéline normative (fig. 1.8) avec les liquides de fusion de lherzolites (traits pleins), les MORB (Melson et al. 1999) et les liquides ultracalciques appauvris (fig. 1.2). Les compositions ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées par l'olivine ( $\text{M}_2\text{S}$ ) sur la face  $\text{CMS}_2$ -CA-S (Di-Ne-Qz) du tétraèdre des basaltes, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2.

Les teneurs en MgO des inclusions ne sont pas très élevées (7,4-9,1% dans le cas de Batan, Schiano et al. 2000, Métrich et al. 1999), mais les Mg# des liquides les plus ultracalciques (jusqu'à 68,4) sont ceux de liquides primitifs, i.e. susceptibles d'être en équilibre avec une source ultramafique. Les inclusions étudiées par Della-Pasqua et Varne 1997, Epi, Merelava, Rinjani, Ulakan) sont plus primitives, avec des Mg# atteignant 77,1, si on prend en compte les corrections effectuées sur les teneurs en Fe. De manière générale, les inclusions et laves ultracalciques alcalines d'arc ont des Mg# plus faibles que les liquides ultracalciques appauvris à hypersthène normatif. Les olivines hôtes sont magnésiennes, jusqu'à  $\text{Fo}_{89,0}$  dans le cas de Batan (Schiano et al. 2000),  $\text{Fo}_{91,0}$  à Rinjani,  $\text{Fo}_{91,8}$  pour la

formation Ulakan,  $FO_{91,6}$  dans l'arc des Vanuatu (Della-Pasqua et Varne 1997). Leurs teneurs en calcium sont similaires aux teneurs observées dans les olivines des MORB (0,25-0,35 % CaO, Kamenetsky et al. 1998) dans le cas de Batan (Métrich et al. 1999), Epi et Merelava (Della-Pasqua et Varne 1997) et du Gallunggung (De Hoog et al. 2001). Cependant, des teneurs plus élevées ont été analysées dans les olivines-hôtes des inclusions de Rinjani et Ulakan (jusqu'à 0,56 %, Della-Pasqua et Varne 1997). Des teneurs élevées ont également été publiées pour une olivine de Batan (0,43% CaO, Métrich et al. 1999) et une olivine du Gallunggung (0,93 % CaO, De Hoog et al. 2001). Malheureusement, il n'existe aucune information pour savoir si les cristaux d'olivine sont zonés ou non, et à quelle distance de l'inclusion les analyses ont été réalisées.

|                                     | Laves |           |         | Inclusions |             |         |
|-------------------------------------|-------|-----------|---------|------------|-------------|---------|
|                                     | Lihir | Nicaragua | Grenade | Batan      | Gallunggung | Rinjani |
| SiO <sub>2</sub>                    | 47,98 | 44,90     | 48,15   | 45,24      | 44,30       | 45,49   |
| TiO <sub>2</sub>                    | 0,77  | 1,80      | 0,98    | 0,68       | 1,18        | 0,93    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 12,63 | 14,18     | 15,90   | 16,70      | 16,82       | 14,23   |
| FeO*                                | 10,50 | 9,64      | 10,22   | 7,17       | 7,25        | 8,57    |
| MgO                                 | 9,24  | 9,11      | 7,21    | 8,42       | 7,85        | 9,54    |
| CaO                                 | 14,93 | 15,67     | 14,73   | 18,09      | 18,53       | 17,76   |
| Na <sub>2</sub> O                   | 2,94  | 2,73      | 2,16    | 2,61       | 3,30        | 1,85    |
| K <sub>2</sub> O                    | 0,45  | 1,06      | 0,53    | 0,99       | 0,53        | 1,33    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>       | 0,36  | 0,92      | 0,12    |            | 0,12        | 0,16    |
| total                               | 98,85 | 97,70     | 97,97   | 98,45      | 100         | 100,13  |
| Mg#                                 | 61,1  | 62,7      | 55,7    | 67,7       | 65,9        | 66,2    |
| CaO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,18  | 1,11      | 0,93    | 1,09       | 1,10        | 1,25    |

Tableau 1.3. Exemples de compositions de liquides ultracalciques à néphéline normative observés dans les arcs. Les compositions indiquées sont celles des liquides les plus primitifs de chaque série (Lihir : Kennedy et al. 1990, Nicaragua : Carr et Rose 1984, Grenade : Carr et Rose 1984, Batan : moyenne de deux inclusions dans l'olivine B7, Schiano et al. 2000, Gallunggung : De Hoog et al. 2001, Rinjani : Della-Pasqua et Varne 1997). Les analyses sont recalculées à 100% et le total publié est reporté dans la ligne "total".

### 1.1.3.2. Des laves ultracalciques pauvres en silice ?

Schiano et al. (2000) ont recensé plusieurs cas de laves riches en CaO, à rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés dans les arcs. Le cas de l'arc des Vanuatu (Epi et Merelava, Barsdell 1988, Barsdell et Berry 1990) a déjà été traité au paragraphe 1.1.2, ces laves sont pauvres en alcalins et à hypersthène normatif. Des laves ultracalciques, à néphéline normative ont été trouvées à Rinjani dans l'arc de la Sonde (Foden 1983) ; ce sont les laves hôtes des inclusions ultracalciques décrites ci-dessus. Des laves ultracalciques ont également été décrites sur l'île de Lihir, en Papouasie-Nouvelle Guinée (Kennedy et al. 1990) et au Nicaragua (Carr et Rose

1984). Les ankaramites de Grenade (Arculus 1978) sont peut-être des termes plus évolués de ce groupe, elles sont riches en CaO (14,5 %), mais avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  assez faibles (maximum 0,95). Toutes les laves dans lesquelles ont été observées des inclusions ultracalciques (Rinjani, Ulakan, Epi, Merelava, Gallunggung, Batan) sont systématiquement plus riches en silice que les inclusions (fig. 1.10). Sachant que les mécanismes de genèse des magmas d'arcs sont plus compliqués que les MORB, et que de nombreux phénomènes de mélange et cristallisation fractionnée ont été démontrés, il n'est pas étonnant que les laves soient différentes des inclusions vitreuses qu'elles contiennent. Seules les laves de Lihir et celle du Nicaragua (dans ce cas seule la composition en éléments majeurs est disponible) sont similaires aux inclusions ultracalciques alcalines (tableau 1.3).

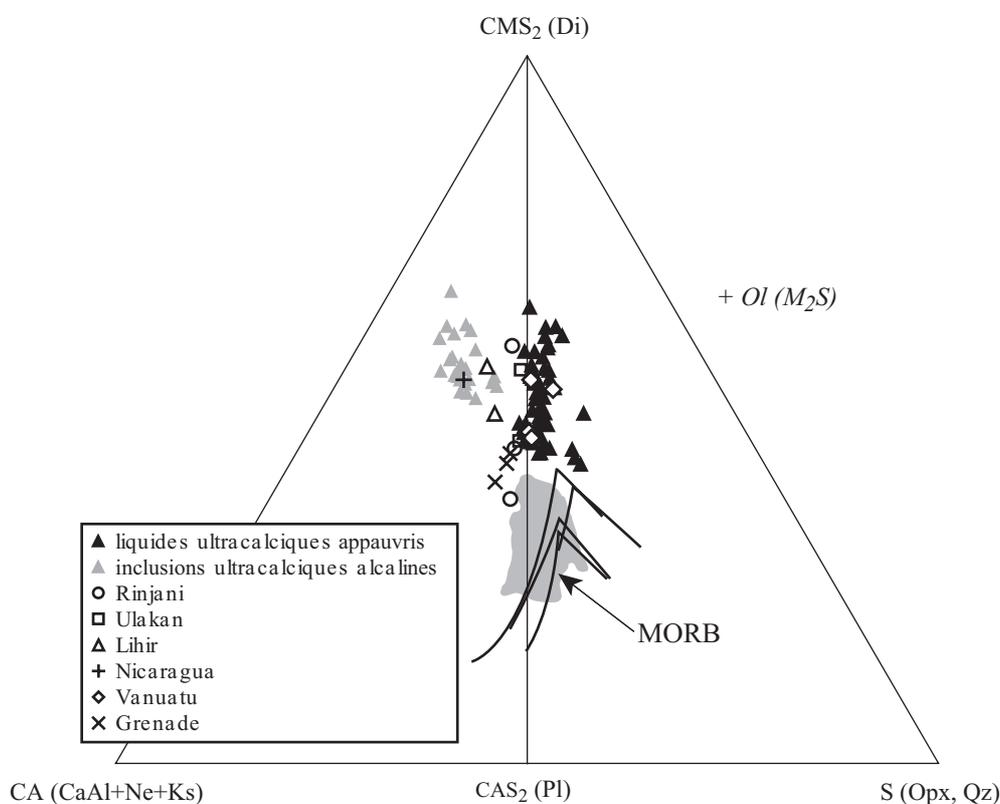


Figure 1.10. Comparaison des inclusions magmatiques ultracalciques à néphéline normative (fig. 1.8) avec les roches ultracalciques d'arc (voir références dans le texte ci-dessus). Les compositions ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) sur la face  $\text{CMS}_2\text{-CA-S}$  ( $\text{Di-Ne-Qz}$ ) du tétraèdre des basaltes, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2.

### 1.1.3.3. Eléments traces et volatils

Les éléments traces incompatibles ont été analysés dans les inclusions magmatiques ultracalciques de l'île de Batan (Schiano et al. 2000). Les spectres obtenus sont caractéristiques des magmas d'arc : enrichissement en LILE, appauvrissement en HFSE par

rapport aux MORB, spectres de terres rares légèrement fractionnés – enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Les spectres des inclusions ultracalciques sont similaires à ceux des inclusions "normales" et de la lave hôte, ce qui implique que leur processus de formation influe peu sur les éléments traces, ou influe de la même manière que les processus de genèse de magmas d'arc "classiques". En ce qui concerne les éléments traces compatibles, les teneurs sont celles de magmas primitifs : les inclusions ultracalciques du Gallunggung, par exemple, contiennent en moyenne 303 ppm de Ni, 61 ppm de Co et 23 ppm de Cr. La très faible teneur en Cr a été attribuée par De Hoog et al. (2001) à la cristallisation de spinelle chromifère.

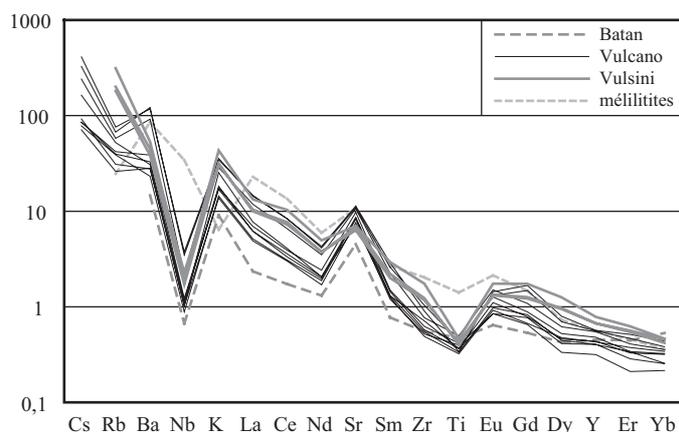


Figure 1.11. Spectres d'éléments traces des inclusions vitreuses ultracalciques de Batan (Schiano et al. 2000, seule la valeur moyenne est donnée car les spectres sont très similaires), de Vulcano (Gioncada et al. 1998) et des laves ultrapotassiques de Vulsini (Holm et al. 1982). Normalisation par rapport aux N-MORB (Hofmann 1988). Un spectre moyen de mélilitite (Wilson et al. 1995) est également donné pour comparaison.

Les teneurs en H<sub>2</sub>O mesurées par Sisson et Bronto (1998) dans les inclusions vitreuses du Gallunggung sont particulièrement faibles (0,21-0,38 %). Ces valeurs sont compatibles avec les totaux élevés ( $\geq 99,5\%$ , Sisson et Bronto 1998, De Hoog et al. 2001) obtenus sur les analyses en éléments majeurs des inclusions. D'autre part, les totaux des analyses des inclusions magmatiques de Batan sont plus faibles (98-99%, Schiano et al. 2000), ce qui permet d'envisager des teneurs en H<sub>2</sub>O plus élevées. Des teneurs en H<sub>2</sub>O de 1,2 à 2,0% ont été mesurées dans les laves ultracalciques de Lihir (Kennedy et al. 1990). Sachant que les inclusions vitreuses sont susceptibles de dégazer, les valeurs les plus élevées sont probablement les plus proches des teneurs en H<sub>2</sub>O lors de la formation de l'inclusion. Une teneur en H<sub>2</sub>O de 1,5-2,0 % est compatible avec les sommes des oxydes des inclusions de Batan et avec les teneurs en H<sub>2</sub>O mesurées à Lihir ; c'est également une valeur classique pour les laves primitives d'arc (Sobolev et Chaussidon 1996).

Les seules teneurs en CO<sub>2</sub> disponibles sont celles du Gallunggung (jusqu'à 750 ppm, Sisson et Bronto 1998) et de Lihir (2500 - 3000 ppm, Kennedy et al. 1990). Au Gallunggung, Sisson et Bronto (1998) observent une légère corrélation entre les teneurs en calcium et en

CO<sub>2</sub>. Il faut noter que le CO<sub>2</sub> dégaze facilement car sa solubilité diminue fortement quand la pression diminue, il est donc difficile d'obtenir les teneurs réelles en CO<sub>2</sub> du magma primaire.

Par ailleurs, les teneurs en soufre et chlore sont élevées (1400-2890 ppm de S, 710-2900 ppm de Cl, Métrich et al. 1999, De Hoog et al. 2001), comme attendu dans le cas de magmas d'arc, et corrélées positivement avec le rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ou la teneur en CaO).

*Les liquides ultracalciques à néphéline normative d'arc sont des liquides primitifs, caractérisés par des teneurs en CaO et des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés associés à des teneurs en alcalins élevées. Les inclusions vitreuses les plus ultracalciques sont systématiquement analysées dans les olivines les plus magnésiennes ; cependant les Mg# des liquides sont plus bas que ceux des liquides ultracalciques appauvris. Ces liquides ultracalciques alcalins ne peuvent pas être expliqués par fusion de lherzolites à basse pression, bien que leurs spectres d'éléments traces soient typiques des laves d'arc. Enfin, les teneurs en éléments volatils sont difficiles à définir, mais ils semblent enrichis en S et Cl, peut-être en CO<sub>2</sub>.*

#### 1.1.3.4. Des liquides ultracalciques potassiques ? Cas des îles Eoliennes

Les inclusions magmatiques ultracalciques analysées dans des olivines des laves récentes de Vulcano (Gioncada et al. 1998, fig. 1.8, 1.9) ont été associées aux liquides ultracalciques de type "Batan" (Schiano et al. 2004). Des inclusions similaires ont également été trouvées à Stromboli (Métrich et Clocchiatti 1996) et à l'Etna (Kamenetsky et Clocchiatti 1996). Dans ce dernier cas cependant, il ne s'agit pas de magmatisme d'arc, même si une influence de la subduction des îles Eoliennes a été proposée (Schiano et al. 2001). Par rapport aux inclusions de Batan, celles de Vulcano (Gioncada et al. 1998) sont plus riches en silice (46,5 à 49,5 % SiO<sub>2</sub> sur une base anhydre au lieu de 43,8-45,8 %). Elles sont également caractérisées par des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> plus élevés (jusqu'à 1,5, fig. 1.8) et des teneurs élevées à très élevées en K<sub>2</sub>O (1,5-4,0 % contre 0,3-1,3 % dans le cas de Batan). Ces teneurs en K<sub>2</sub>O élevées sont liées à un enrichissement très prononcé en éléments lithophiles (Cs, Rb, Ba, Sr, P,...) et volatils (3000-5000 ppm de Cl, 1600-3000 ppm de S, somme des éléments majeurs entre 92% et 95%, donc importantes teneurs en H<sub>2</sub>O et/ou CO<sub>2</sub>). Les inclusions magmatiques potassiques de Vulcano (Gioncada et al. 1998) possèdent également des spectres de terres rares très fractionnés, avec un net appauvrissement en terres rares lourdes ((La/Yb)<sub>N</sub> = 15-38 contre 3,5-5,5 pour Batan et 9,9 pour Lihir). Elles sont caractérisées par une association avec des minéraux réfractaires proches de compositions mantelliques : olivine

Fo<sub>87-91</sub>, clinopyroxène Mg# 90,0-93,6 et spinelle riche en Cr. En raison des teneurs élevées en SiO<sub>2</sub> et K<sub>2</sub>O (fig. 1.12), ces inclusions forment un groupe à part entière, différent des inclusions ultracalciques alcalines rencontrées à Batan.

#### 1.1.4. Autres types de liquides ultracalciques

##### 1.1.4.1. Le magmatisme ultrapotassique italien.

Les laves potassiques à ultrapotassiques du centre de l'Italie (exemple de Vulsini, Holm et al. 1982, Rogers et al. 1985, Kamenetsky et al. 1995) sont caractérisées par des teneurs élevées en CaO (jusqu'à 15,5%) et des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés (0,9-1,3 %). Elles peuvent donc être qualifiées de laves ultracalciques. Ces laves sont riches en silice (47,1 à 50,6%), mais elles sont à néphéline et leucite normatives, à cause des très fortes teneurs en K<sub>2</sub>O (3 à 6%). Bien qu'un peu plus pauvres en Na et riches en K, elles ressemblent beaucoup aux inclusions vitreuses de Vulcano. De la même façon, elles sont caractérisées par un très fort enrichissement en éléments lithophiles et volatils (fig. 1.11), et par leur association avec une paragenèse minérale très magnésienne, proche de compositions mantelliques : il s'agit là encore de magmas très primitifs. Les laves de Vulsini ont été interprétées comme des produits de fusion de lherzolites ou wehrlites, modifiées par l'apport de fluides potassiques provenant de la plaque subduite et éventuellement de fluides carbonatitiques riches en CaO (Serri et al. 1993). Des laves similaires ont été décrites en Indonésie (ex. Foden et Varne 1980).

Les laves à mélilitite-kalsilite d'Italie et du rift est-africain ("kamafugites", Cundari et Ferguson 1991) sont encore plus extrêmes. Elles sont caractérisées par des rapports CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> très élevés (1,5-2,2), des teneurs élevées en CaO (15,0-17,4 %) et l'abondance d'éléments volatils dont le CO<sub>2</sub>, et sont associées à des carbonatites (Lavecchia et Boncio 2000). Ces laves possèdent de façon exacerbée la signature ultrapotassique : teneurs très élevées en K<sub>2</sub>O (jusqu'à 9%) et autres éléments lithophiles, associées comme à Vulsini à une signature plutôt caractéristique du magmatisme d'arc. Les mécanismes de genèse comprennent très probablement une métasomatose potassique et l'ajout de fluides ou liquides riches en CO<sub>2</sub>.

##### 1.1.4.2. L'association mélilitites - carbonatites

Les mélilitites (Wilson et al. 1995) peuvent être considérées comme le pôle le plus extrême des laves alcalines. Elles sont très pauvres en silice (SiO<sub>2</sub> < 40%), avec de faibles

teneurs en alcalins et des teneurs très élevées en MgO (jusqu'à 20%). Les concentrations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont faibles (moins de 12%), alors que celles en CaO sont très élevées (> à 13,5% et jusqu'à 21%), ce qui se traduit par des rapports CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  compris entre 1,0 et 2,4 : ce sont donc typiquement des laves ultracalciques. Minéralogiquement elles sont caractérisées par des assemblages à olivine, clinopyroxène, mélilite, magnétite, néphéline, pérovskite, apatite, biotite. Elles sont très riches en éléments lithophiles (Ba, Rb, Cs, Sr) et leurs spectres de terres rares sont très fractionnés (fig. 1.11). Les mélilitites sont également très riches en volatils, particulièrement en  $\text{CO}_2$ . Elles ont été décrites aussi bien en contexte océanique (Maaløe et al. 1992, Hoernle et Schmincke 1993) qu'en domaine continental (Alibert et al. 1983, Wilson et al. 1995). Une néphéline à mélilite a également été observée dans une zone de subduction (Tatsumi et al. 1999), elle est très similaire aux mélilitites continentales et océaniques. Les mélilitites sont généralement interprétées comme de très faibles taux de fusion de lherzolites à haute pression, en présence de  $\text{CO}_2$  et de grenat résiduel (ex. Brey et Green 1977).

#### 1.1.4.3. Les laves riches en CaO des séries alcalines

Il est fréquent d'observer dans les séries alcalines des laves à rapports CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés, aussi bien des néphélines, que des basanites, ou même des basaltes alcalins (par exemple Dupuy et al. 1989, Clague et Frey 1982, Maaløe et al. 1986). Cette caractéristique est particulièrement développée pour les laves de type HIMU (Kogiso et al. 1997) qui peuvent atteindre des teneurs en CaO de 14% pour des rapports CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  jusqu'à 1,5. Un autre cas est celui des ankaramites alcalines de Jan Mayen (Maaløe et al. 1986) dont le rapport CaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  atteint 1,57 pour une teneur en CaO de 14%. Cependant une partie des ankaramites de Jan Mayen sont cumulatives, et le magma primaire est probablement beaucoup moins riche en CaO. Toutes ces laves alcalines sont caractérisées par des teneurs élevées en alcalins, titane et éléments incompatibles et possèdent des spectres de terres rares fortement fractionnés, ce qui semble indiquer la présence de grenat résiduel. Les laves alcalines proviendraient soit de faibles taux de fusion de lherzolites à haute pression (Jaques et Green 1980), soit de fusion en présence de  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (Eggler 1978), soit de fusion d'hétérogénéités mantelliques ("pyroxénites", Hirschmann et al. 2003, Kogiso et al. 1998).

#### 1.1.5. Les liquides ultracalciques : une "famille" très hétérogène

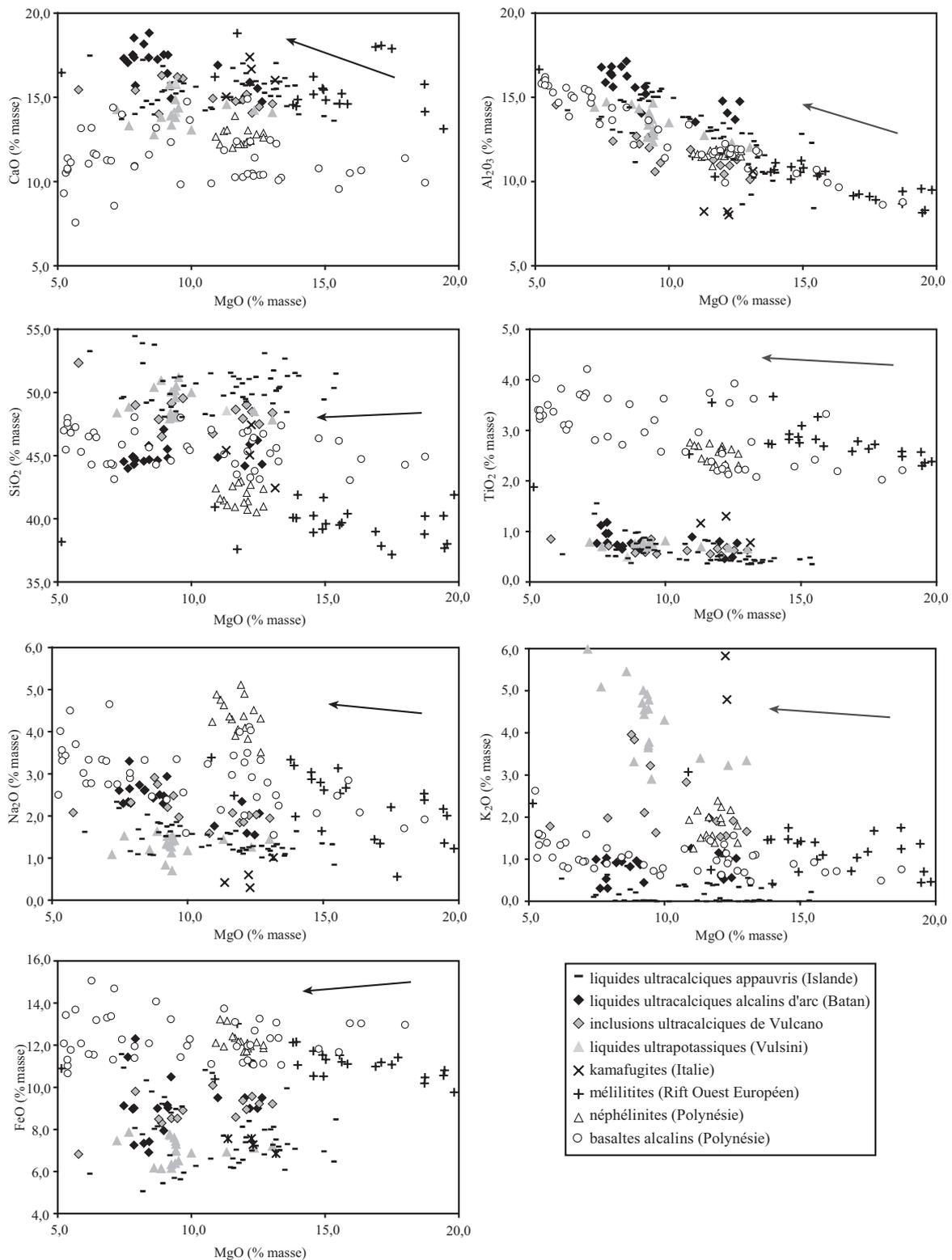


Figure 1.12. Comparaison des teneurs en éléments majeurs des liquides ultracalciques : liquides appauvris à hypersthène normatif (Sigurdsson et al. 2000, Slater et al. 2001, Kamenetsky et al. 1997, Kamenetsky et al. 1998, Troennes 1990, Barsdell et Berry 1990), liquides à néphéline normative d'arc (Schiano et al. 2000, Métrich et al. 1999, De Hoog et al. 2001, Della-Pasqua et Varne 1997, Kennedy et al. 1990), inclusions vitreuses de Vulcano (Gioncada et al. 1998), laves et inclusions vitreuses de Vulsini (Holm et al. 1982, Rogers et al. 1985, Kamenetsky et al. 1995) comparées avec des méliilitites (Alibert et al. 1983, Wilson et al. 1995), les kamafugites italiennes (Cundari et Ferguson 1991) et des néphélinites et basaltes alcalins (Dupuy et al. 1989). Le MgO est utilisé comme indice de différenciation, le fractionnement d'olivine est indiqué sur chaque figure par une flèche.

La comparaison des différents liquides ultracalciques à l'aide du diagramme  $\text{TiO}_2$  vs  $\text{MgO}$  (fig. 1.12) montre une très nette séparation en deux groupes : d'une part les laves alcalines (mélilitites, néphélinites, basaltes alcalins) riches en titane, d'autre part les liquides ultracalciques appauvris, les liquides ultracalciques alcalins d'arc et les laves et inclusions vitreuses du magmatisme potassique italien (Vulcano et Vulsini) pauvres en titane. La source des liquides ultracalciques qui nous intéressent est donc une source appauvrie (type source des MORB), contrairement aux liquides alcalins. S'il y a convergence avec les néphélinites et mélilitites, elle est éventuellement à rechercher dans les processus, mais probablement pas dans la source.

Les liquides ultracalciques appauvris, les liquides potassiques de Vulcano et les laves de Vulsini ont des teneurs en  $\text{SiO}_2$  globalement similaires à celles obtenues par fusion de lherzolites à basse pression (1-3 GPa). Par contre, les inclusions alcalines de Batan sont caractérisées par des teneurs en silice beaucoup plus faibles, qui ne peuvent pas être expliquées par fusion de lherzolites à basse pression. Les liquides ultracalciques alcalins (Batan) sont caractérisés par des teneurs élevées en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en même temps que des teneurs élevées en  $\text{CaO}$  ; ils sont nettement plus riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que les laves alcalines et les inclusions de Vulcano, par exemple, ce qui se traduit par des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faibles (fig. 1.13). Enfin, les liquides ultracalciques appauvris, les liquides ultracalciques alcalins d'arc (Batan) et les liquides ultracalciques potassiques (Vulcano, Vulsini), sont caractérisés par des teneurs plus faibles en  $\text{FeO}$ , pour une teneur en  $\text{MgO}$  donnée, que les laves alcalines ; i.e. ils ont des  $\text{Mg}\#$  plus élevés (fig. 1.14).

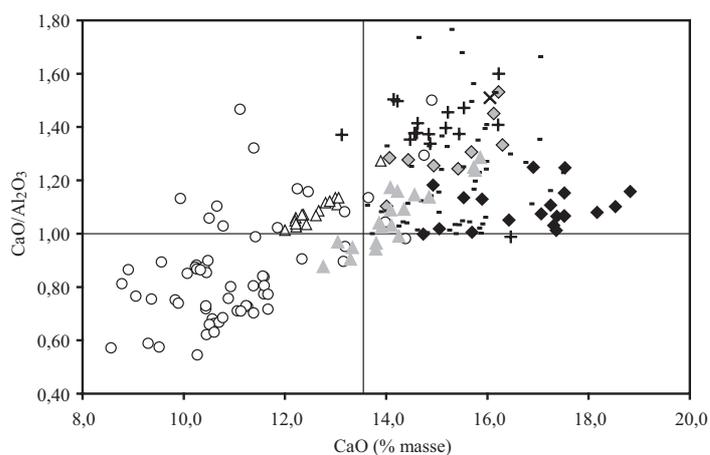


Figure 1.13. Comparaison des teneurs en  $\text{CaO}$  et des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides ultracalciques. Même légende que la figure 1.12. Le fractionnement d'olivine se traduit ici par des variations horizontales ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  constant).

La suite du manuscrit sera consacrée exclusivement à l'étude des liquides ultracalciques appauvris et des liquides ultracalciques alcalins d'arc ; le problème des liquides ultracalciques potassiques (Vulcano, Vulsini) sera brièvement discuté.

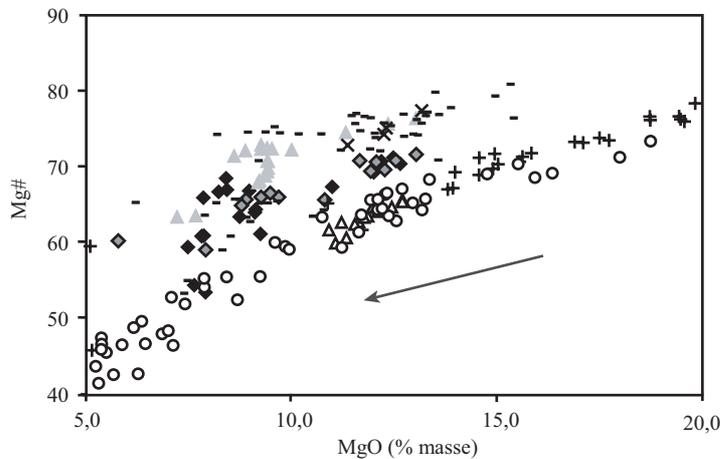


Figure 1.14. Evolution du Mg# en fonction des teneurs en MgO pour les liquides ultracalciques. Même légende que la figure 1.12. Le fractionnement d'olivine est indiqué par une flèche. Les liquides étudiés se différencient très clairement des basaltes alcalins – néphélinites – mélicites par leurs Mg# plus élevés.

## 1.2. Hypothèses génétiques

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'origine des liquides ultracalciques :

- \* l'accumulation de clinopyroxènes
- \* des mécanismes liés à la formation des inclusions vitreuses
- \* la fusion de sources mantelliques ou crustales (lherzolites, wehrlites, pyroxénites,...) pour des conditions variables de pression, température, et teneurs en fluides.
- \* l'assimilation de clinopyroxène

L'objectif de ce paragraphe est de décrire les caractéristiques de chaque mécanisme, et notamment l'influence des paramètres pression / fluides / nature de la source sur la fusion dans le manteau.

### 1.2.1. Les ankaramites et l'hypothèse cumulative

La plupart des laves ultracalciques ont été interprétées comme résultant d'un enrichissement cumulatif en cristaux de clinopyroxène, à partir d'un magma picritique ou basaltique. En effet, les clinopyroxènes, surtout ceux cristallisant à basse pression (< 1 GPa), sont proches du pôle diopside, i.e. avec des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> très élevés (> 6) ; de plus, la plupart des laves ultracalciques sont très riches en cristaux de clinopyroxène. Cette hypothèse a par exemple été argumentée dans le cas d'Hawaii (Chen et al. 1990). En fait, on peut assez

facilement établir qu'une série de roches est cogénétique et a évolué par cristallisation fractionnée, à partir de la géochimie des majeurs et des traces. Il est par contre beaucoup plus délicat de déterminer quelle est la roche la plus primitive, i.e. quelle portion de la série résulte de la précipitation de cristaux et quelle portion résulte de l'accumulation de cristaux. Bien que de nombreuses "ankaramites" des séries alcalines soient cumulatives, une origine non-cumulative d'une partie de la série a été argumentée sur la base de la géochimie des majeurs et des traces dans le cas des laves ultracalciques appauvries de l'arc des Vanuatu (Barsdell et Berry 1990, Barsdell 1988), des laves ultracalciques à néphéline normative de Lihir (Kennedy et al. 1990) et des ankaramites de Jan Mayen (Maaløe et al. 1986). Bien sûr l'hypothèse cumulative n'est pas valable pour expliquer les inclusions magmatiques ultracalciques.

### 1.2.2. Mécanismes liés à la formation des inclusions vitreuses

Dans un grand nombre d'occurrences, les liquides ultracalciques se présentent sous forme d'inclusions magmatiques. Une inclusion magmatique primaire est un petit volume de liquide piégé lors de la croissance du cristal hôte (e.g. Schiano 2003). Les mécanismes de piégeage sont liés à des fluctuations lors de la croissance ou la recristallisation du cristal (ex. Renner et al. 2002). Les inclusions magmatiques formées lors de différents stades d'évolution d'une lave peuvent enregistrer l'évolution de la composition des liquides, qui pourra ainsi être observée au sein d'un seul échantillon. De plus, l'étude des inclusions piégées dans les cristaux les plus précoces (par exemple les olivines les plus magnésiennes) peut permettre d'accéder au magma parent. Dans le cas d'une lave résultant de la collecte et du mélange de plusieurs "lots" de magmas et de cristaux (ce qui est fréquemment le cas, voir par exemple Sobolev et Shimizu 1993), l'étude des inclusions permet de retrouver les compositions instantanées des magmas parents. Ainsi, un magma piégé dans une inclusion peut être plus proche d'un liquide ayant réellement existé qu'une lave qui peut avoir enregistré des processus de mélange, d'assimilation et d'accumulation de cristaux ; c'est pourquoi les inclusions magmatiques constituent un puissant outil d'étude des magmas primaires. Malheureusement, les petits volumes de liquides présents dans les inclusions peuvent ne représenter que des signatures d'un processus à faible échelle (micrométrique à décimétrique) et sont beaucoup plus facilement affectés par des déséquilibres ou des rééquilibrages qu'un volume plus important de lave. C'est pourquoi j'ai placé ici une discussion des processus affectant les inclusions magmatiques et pouvant modifier leurs compositions.

### 1.2.2.1. Rôle de la couche limite de diffusion.

Lors de la croissance d'un cristal (par exemple d'olivine), la présence d'un défaut ou d'une sursaturation excessive peut entraîner un arrêt local de la croissance et la formation d'une inclusion. Plus la croissance est rapide, plus la probabilité de formation est élevée. Cependant, dans ce cas, le liquide environnant le cristal n'a pas le temps de se rééquilibrer par diffusion avec le reste du liquide, d'où la formation d'une couche limite de diffusion. Celle-ci a une composition différente de celle du magma hôte et si la croissance est suffisamment rapide, l'inclusion peut piéger un liquide non-représentatif de l'ensemble du magma. Au contact d'un cristal d'olivine, Al va être enrichi par rapport à Ca (Faure et al., en préparation), d'une part parce que Al diffuse moins vite que Ca dans le liquide ( $\text{Al}^{3+}$  est un cation constitutif du réseau comme  $\text{Si}^{4+}$ , alors que  $\text{Ca}^{2+}$  est un ion libre), d'autre part Ca est légèrement incorporé dans la structure cristalline de l'olivine (ex. Libourel 1999). La détermination de profils de concentration à proximité de cristaux d'olivine ayant subi un refroidissement rapide (Faure 2001 et fig. 2.18), montre effectivement un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport à  $\text{CaO}$  à l'interface. Le piégeage préférentiel de la couche limite de diffusion par les inclusions magmatiques se traduira donc par des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus faibles que ceux du liquide initial. Il n'est donc pas possible d'expliquer des rapports élevés par des mécanismes liés à la formation des inclusions (Faure et al., en préparation).

### 1.2.2.2. Cristallisation aux parois et homogénéisation.

La composition des inclusions magmatiques peut être modifiée par cristallisation du minéral hôte aux parois lors du refroidissement, éventuellement suivie par la cristallisation de minéraux-fils (Schiano 2003). Le développement de techniques de réhomogénéisation des inclusions, à l'aide de four ou de platines chauffantes (Sobolev et al. 1980) permet de renverser cette cristallisation et de retrouver la composition initiale. La cristallisation d'olivine sur les parois des inclusions dans l'olivine peut augmenter la teneur en calcium du liquide résiduel, et si l'homogénéisation n'est pas parfaite, il sera possible d'obtenir des liquides enrichis en  $\text{CaO}$ . Cependant ce mécanisme ne peut en aucun cas augmenter les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et donc ne peut pas expliquer les liquides ultracalciques étudiés. Le cas des inclusions dans les clinopyroxènes ou les plagioclases est plus problématique, car un chauffage légèrement trop élevé lors de l'homogénéisation peut fortement modifier les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Une augmentation de la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut également être observée en

chauffant trop les spinelles. Des échanges entre le liquide et le minéral hôte (par exemple  $\text{CaAl} = \text{NaSi}$  dans le plagioclase et le cpx,  $\text{Ca} = \text{Mg,Fe}$  dans le cpx) peuvent également modifier la composition des liquides. Dans la suite du mémoire, seules seront prises en compte les inclusions dans les olivines ou les spinelles.

### 1.2.2.3. Diffusion post-piégeage à travers le cristal hôte.

Si des inclusions magmatiques piégées dans des olivines sont progressivement refroidies (par exemple dans une chambre magmatique), les éléments compatibles dans l'olivine (Fe, Mg, Ca) vont pouvoir se rééquilibrer avec le liquide environnant, par diffusion à travers le cristal hôte (Gaetani et Watson 2000). Il est possible d'augmenter le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de l'inclusion par diffusion de Ca, car Al, incompatible dans l'olivine, peut être considéré comme immobile. Il faut cependant que le magma hôte soit plus riche en CaO que l'inclusion. De plus, la durée caractéristique de diffusion (§ 2.4.2) de Ca dans l'olivine à 1300 °C est de 20 ans pour une olivine hôte d'1 mm de rayon (Gaetani et al. 2002). Enfin, comme la diffusion de Ca dans l'olivine (Gaetani et al. 2002) est plus lente que la diffusion de Fe ou Mg (Gaetani et Watson 2000), avant d'obtenir un rééquilibrage des teneurs en CaO, il y aura d'abord rééquilibrage des teneurs en FeO et MgO. Compte tenu de la très grande variabilité des concentrations en MgO et FeO des inclusions magmatiques ultracalciques dans une lave donnée (ex. Slater et al. 2001), un rééquilibrage du CaO des inclusions est assez improbable. Pour les inclusions dans les spinelles, il est possible d'imaginer de la même manière une diffusion préférentielle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dans ce cas vers l'extérieur de l'inclusion.

**Les compositions ultracalciques étudiées sont présentes à la fois sous forme de laves et d'inclusions magmatiques dans des minéraux variés. Certaines laves sont des cumulats, et certaines inclusions sont modifiées par des mécanismes post-piégeages, mais l'existence de liquides ultracalciques (liquides appauvris et liquides plus alcalins à néphéline normative dans les arcs) représentant de vrais magmas ne semble pas pouvoir être mise en doute.**

### 1.2.3. Variation de la composition de la source

#### 1.2.3.1. Les roches ultramafiques : un peu de nomenclature

Une roche ultramafique est définie minéralogiquement comme une roche renfermant plus de 90% de minéraux mafiques (olivine, pyroxènes, amphiboles, micas, grenat, spinelles, oxydes,...). Les roches ultramafiques sont classées selon les proportions des principales phases minérales présentes : olivine, clinopyroxène, orthopyroxène (fig. 1.15).

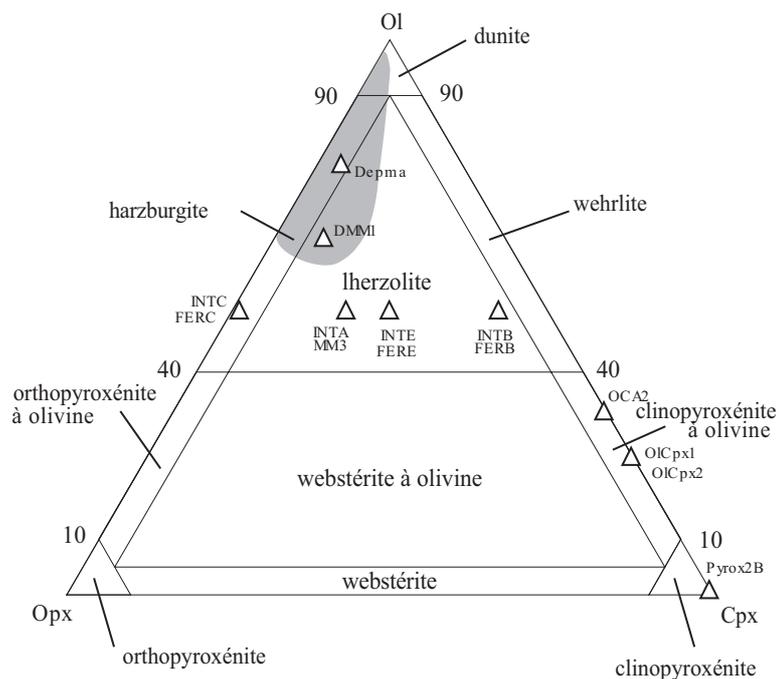


Figure 1.15. Classification des roches ultramafiques (Streckeisen 1973). Le champ en grisé donne les compositions approximatives des péridotites abyssales. Sont également indiquées quelques compositions étudiées expérimentalement (Baker et Stolper 1994, Wasylenki et al. 2003, Laporte et al. 2004, Schwab et Johnston 2001, Pickering-Witter et Johnston 2000, Kogiso et Hirschmann 2001). OCA2 est la composition étudiée au chapitre 5.

Le manteau est quasi-exclusivement composé de roches ultramafiques, parmi lesquelles deux grands types peuvent être identifiées :

- des péridotites (plus de 40% d'olivine) dominantes : Iherzolites, harzburgites, dunites, wehrlites plus rares.
- des pyroxénites moins fréquentes (environ 3%, Kornprobst 1969, Allègre et Turcotte 1986, Hirschmann et Stolper 1996 : clinopyroxénites, orthopyroxénites, websterites, à plagioclase, spinelle ou grenat).

Le manteau primitif, formé de Iherzolites enrichies, est progressivement appauvri par des processus de fusion pour donner des Iherzolites réfractaires pauvres en clinopyroxène, puis

des harzburgites. Les pyroxénites se présentent en masses ou filons au sein des péridotites. Leur origine est controversée, elles représentent soit des cumulats formés dans le domaine de stabilité du grenat à partir de liquides basaltiques, soit des morceaux de lithosphère océanique recyclée par la subduction (basaltes + gabbros, Allègre et Turcotte 1986). Les wehrlites peuvent être formées par cristallisation fractionnée de magmas basaltiques ou par interaction de magmas (basaltiques, carbonatitiques) avec les lherzolites ou harzburgites du manteau (métasomatose). De telles interactions conduisent parfois aussi à des minéralogies plus "exotiques" où apparaissent l'amphibole, les micas, les carbonates,...

| source   | F%                                   | CaO   | CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO* | norme |
|--|--------------------------------------|-------|------------------------------------|------|-------|
| basse pression (P < 3 GPa)   |                                      |       |                                    |      |       |
| lherzolite fertile   |                                      | < 14% | < 1,0                              |      |       |
| lherzolite réfractaire   | 4-12%                                | < 14% | < 1,5                              | 16%  | hy    |
| wehrlite réfractaire   | > 6 %                                | < 17% | < 2,9                              | 14%  | hy    |
| wehrlite métasomatique   | (enrichis en éléments incompatibles) |       |                                    |      | ne    |
| haute pression (P > 3 GPa), signature en éléments traces caractéristique (grenat résiduel) |                                      |       |                                    |      |       |
| lherzolite   | < 30%                                | < 11% | < 1,7                              | 21%  | ne    |
| lherzolite + CO <sub>2</sub>   | < 30%                                | < 19% | < 2,1                              | 24%  | ne    |
| clinopyroxénite à grenat   | < 75%                                | < 14% | < 2,2                              | 14%  | ne    |

Tableau 1.4 Origine des liquides ultracalciques par fusion de sources mantelliques : comparaison des liquides produits pour différents types de sources. MgO\* est la teneur approximative en MgO d'un liquide de rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,2 ; pour les teneurs supérieures à 15% environ, la cristallisation fractionnée d'olivine est nécessaire pour expliquer les liquides ultracalciques étudiés. Hy et Ne indiquent la présence respectivement d'hypersthène ou de néphéline dans la norme. Les références compilées pour la réalisation du tableau sont détaillées dans la suite du chapitre ; les valeurs sont données à titre indicatif, en l'état actuel des connaissances expérimentales.

### 1.2.3.2. Fusion de lherzolites réfractaires

A basse pression (par exemple 1 GPa), les liquides produits par fusion d'une lherzolite (par exemple MM3, fig. 1.16) suivent le cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène, jusqu'à disparition du clinopyroxène du résidu, ils entrent ensuite dans le champ orthopyroxène + olivine. Plus les liquides restent longtemps sur le cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène, plus ils vont se rapprocher du pôle diopside, c'est-à-dire plus leurs rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vont être élevés. Si la lherzolite possède un rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faible (par exemple Depma, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,65), les liquides quitteront rapidement le cotectique et ils auront des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faibles. Si la lherzolite possède un rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> initial plus élevé (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,90 (MM3), 1,55 (INT-A), 2,08 (INT-E)), les liquides resteront sur le cotectique plus longtemps et se rapprocheront du pôle diopside.

Il est ainsi possible d'obtenir des liquides ultracalciques (c'est-à-dire riches en composant diopside) par fusion de lherzolites à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés (Schmidt et al. 2004). De tels rapports sont surtout observés dans les lherzolites les plus réfractaires contenant très peu de clinopyroxène, ils peuvent être obtenus par extraction de faibles taux de fusion riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui conduit à une augmentation du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la source, tout en diminuant les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ . Cette hypothèse a été proposée par Schmidt et al. (2004) pour expliquer les liquides ultracalciques appauvris ; paradoxalement, elle permet d'obtenir des liquides ultracalciques à partir de sources pauvres en  $\text{CaO}$ .

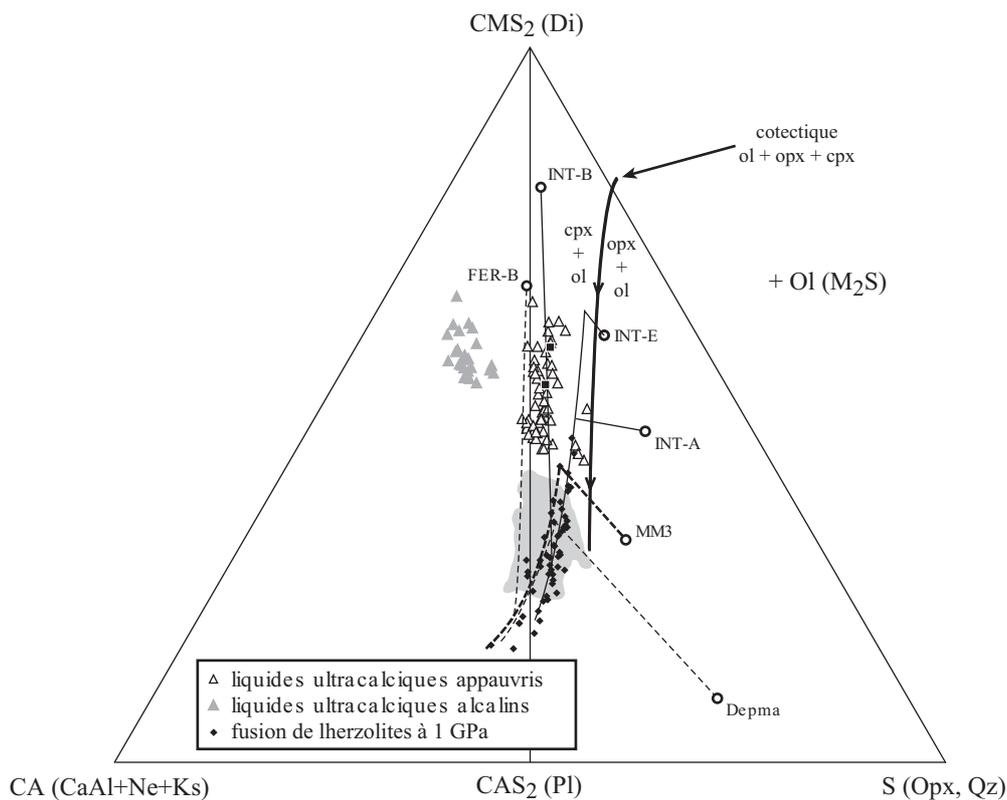


Figure 1.16. Evolution des compositions des liquides produits par la fusion partielle de lithologies mantelliques à 1,0 GPa. Les compositions ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées par l'olivine ( $\text{M}_2\text{S}$ ) sur la face  $\text{CMS}_2\text{-CA-S}$  ( $\text{Di-Ne-Qz}$ ) du tétraèdre des basaltes (§1.3.2). Les tendances de fusion (traits pleins et pointillés) sont interpolés d'après les expériences de Baker et Stolper (1994), Laporte et al. (2004), Schwab et Johnston (2001) et Pickering-Witter et Johnston (2000). La partie  $\text{ol+opx}$  de la courbe de fusion de INTA a été tracée en joignant la composition des liquides en équilibre avec  $\text{ol} + \text{opx}$  et la roche totale ; le fait qu'elle ne se dirige pas vers le pôle  $\text{opx}$  du diagramme reste inexpliqué. Pour la composition INTE, la partie supérieure de la courbe de fusion est largement hypothétique. Le cotectique  $\text{ol-opx-cpx}$  (trait noir épais) est tracé pour le système CMAS, à l'aide du logiciel pMELTS (Ghiorso et al. 2002). Il est en parfait accord avec les données du système  $\text{Di-En}$  (Kushiro 1969) et l'eutectique  $\text{Ol-Di-En-Pl}$  du système CMAS (Presnall et al. 1979). Pour des systèmes contenant du fer, du titane et des alcalins, il est décalé vers le pôle néphéline, comme le montrent les courbes de fusion des lherzolites naturelles. Les deux carrés noirs correspondent à des compositions en équilibre avec  $\text{ol+opx+cpx}$  à 1,5 GPa (Schmidt et al. 2004). Le champ en grisé donne les compositions des MORB (Melson et al. 1999), les données pour les liquides ultracalciques sont celles des figures 1.2 et 1.9.

De plus, les lherzolites réfractaires sont appauvries en alcalins, ce qui contribue à augmenter les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides produits (Hirschmann et al. 1999). Un tel

mécanisme est équivalent à un mécanisme de fusion fractionnée, avec extraction des faibles taux de fusion riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  au fur et à mesure, les liquides suivants possédant des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus élevés. Lorsque le cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène se rapproche du pôle diopside, il se rapproche également du pôle olivine ; la teneur en MgO des liquides augmente, ainsi que la température. Les liquides obtenus par fusion de lherzolites réfractaires seront riches en MgO et il faut envisager un fractionnement d'olivine pour se rapprocher des liquides ultracalciques appauvris naturels (fig. 1.17). Il faut noter toutefois qu'aucun des liquides obtenus expérimentalement (Schmidt et al. 2004, Schwab et Johnston 2001) ne dépasse 14% de CaO, dans ce modèle, le caractère ultracalcique est marqué par des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés, et les teneurs élevées en CaO sont acquises secondairement par cristallisation fractionnée d'olivine.

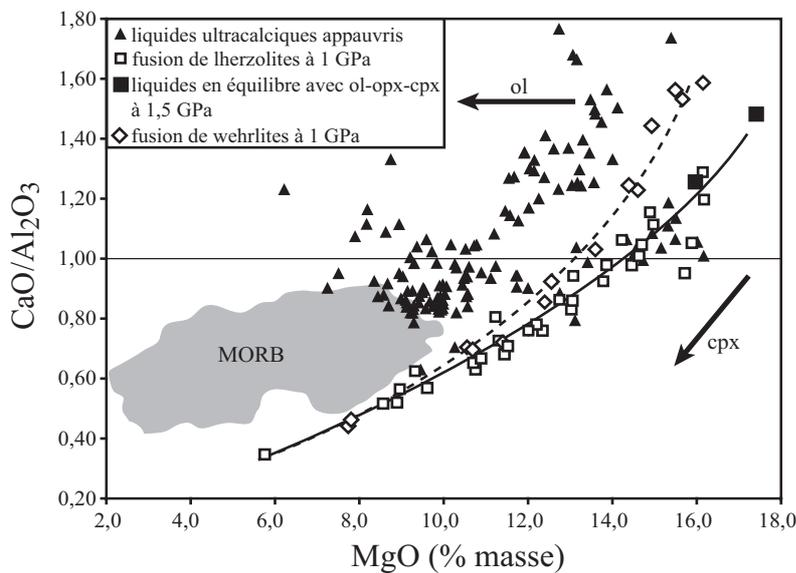


Figure 1.17. Diagramme  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  vs MgO permettant de comparer les liquides ultracalciques appauvris et les MORB avec les liquides de fusion de lherzolites réfractaires et de wehrlites. Les données pour les liquides ultracalciques et les MORB sont celles de la figure 1.2 ; l'évolution des liquides de fusion de lherzolites (trait plein, cotectique ol-opx-cpx) et wehrlites (trait pointillé) à 1 GPa est tracée à partir des données de Baker et Stolper (1994), Laporte et al. (2004), Wasylenki et al. (2003), Schwab et Johnston (2001), Pickering-Witter et Johnston (2000). Les deux carrés noirs correspondent à des compositions en équilibre avec ol+opx+cpx à 1,5 GPa en l'absence de fluides (Schmidt et al. 2004).

### 1.2.3.3. Fusion de wehrlites

Si les proportions de phases dans la source sont modifiées, de façon à augmenter la teneur en clinopyroxène et diminuer la teneur en orthopyroxène, les sources se trouveront de l'autre côté du cotectique olivine – orthopyroxène – clinopyroxène dans le tétraèdre des basaltes. Sur la figure 1.15, les compositions FER-B et INT-B sont obtenues à partir des compositions MM3 et INT-A en modifiant les proportions des pyroxènes (40% de cpx et 7% d'opx au lieu de 17% de cpx et 30% d'opx). Les premiers degrés de fusion (avant la disparition de l'orthopyroxène du résidu) ne sont pas modifiés, mais lorsque le taux de fusion augmente les liquides vont rapidement quitter le cotectique olivine – orthopyroxène –

clinopyroxène pour continuer sur la surface de saturation diopside + olivine. Il est ainsi possible d'obtenir des compositions ultracalciques, car l'équation de fusion olivine + clinopyroxène = liquide continuera jusqu'à disparition du cpx, ce qui correspond sur la projection à la composition de la roche totale. Cette hypothèse a été largement invoquée pour expliquer la genèse des liquides ultracalciques (Barsdell et Berry 1990, Kamenetsky et al. 1998, Kogiso et Hirschmann 2001, Schiano et al. 2000). Dans le cas des liquides obtenus par fusion de "wehrlites" ( $\text{opx} \ll \text{cpx}$ ), les liquides peuvent être plus riches en CaO que dans le cas de la fusion de lherzolites réfractaires (jusqu'à 16,9% de CaO, Kogiso et Hirschmann 2001). Il faudra donc moins de cristallisation d'olivine pour obtenir des compositions proches des liquides ultracalciques réfractaires naturels. Par contre les taux de fusion sont généralement plus élevés. Les wehrlites sont relativement fréquentes sous les rides médio-océaniques, comme le montre par exemple l'étude des ophiolites d'Oman (Koga et al. 2001 et références incluses).

#### 1.2.3.4. Fusion de "pyroxénites à grenat" basaltiques ou gabbroïques

De nombreuses études (voir Hirschmann et Stolper 1996 et références incluses) proposent que les "pyroxénites à grenat" jouent un rôle important dans la genèse des magmas primaires. Les clinopyroxénites à grenat correspondent aux formes de haute pression de roches basaltiques ou gabbroïques. Leurs rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sont donc plus bas que ceux de lherzolites et à basse pression (1 GPa), elles donneront des liquides riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et pauvres en CaO (ex. fusion d'un gabbro, Köpke et al. 2004). A plus haute pression ( $P > 1,5$  GPa), l'apparition du grenat dans le résidu va tamponner les teneurs en aluminium, mais les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et les teneurs en CaO expérimentalement obtenues restent très faibles ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,75$ ,  $\text{CaO} < 11,48$ , Pertermann et Hirschmann 2003, Hirschmann et al. 2003).

#### 1.2.4. Fusion à haute pression ( $P > 1\text{GPa}$ )

Dans le domaine des lherzolites à spinelle (pression comprise entre 1 et 3 GPa environ), l'équation de fusion à pression constante est d'abord de la forme  $\text{opx} + \text{cpx} + \text{sp} = \text{ol} + \text{liquide}$ , puis la courbe de fusion montre un important changement de direction lors de la disparition du clinopyroxène dans le résidu et l'équation devient  $\text{opx} + \text{ol} = \text{liquide}$ . L'augmentation de pression provoque une diminution du volume de phase de l'olivine et une expansion du volume de phase de l'orthopyroxène. Les liquides sont donc enrichis en MgO et

appauvris en  $\text{SiO}_2$  (ils se rapprochent du pôle néphéline). Ce déplacement du cotectique olivine - clinopyroxène - orthopyroxène vers le pôle néphéline (vers la gauche, sur la figure 1.18b), est également très net sur la figure 1.18, où les compositions saturées en ol-cpx-opx à 1,5 GPa de Schmidt et al. 2004 sont situées nettement à gauche du cotectique à 1,0 GPa. Les expériences de fusion montrent que le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  varie très peu avec la pression (dans la gamme 1-3 GPa), et que les teneurs en CaO diminuent (Falloon et Green 1988, Falloon et al. 1988, Hirose et Kushiro 1993).

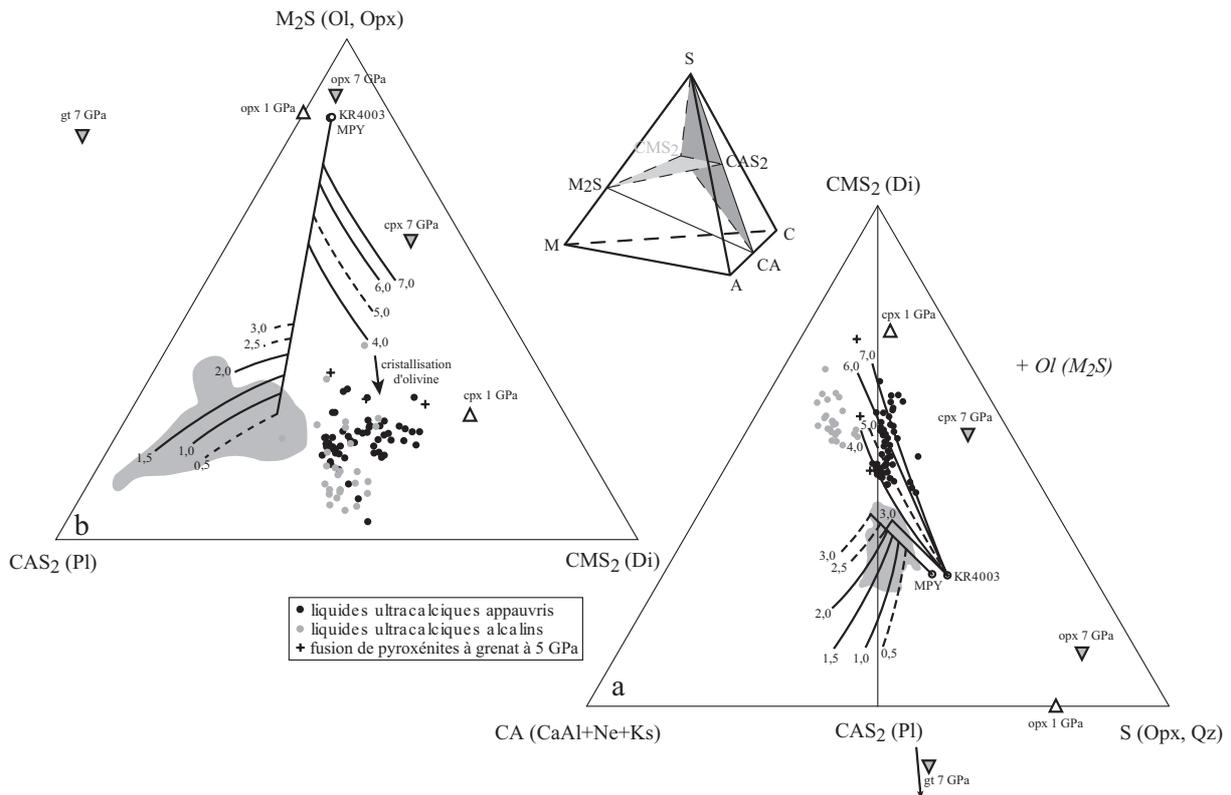


Figure 1.18 Evolution de la composition des liquides produits par fusion de lherzolites en fonction de la pression, entre 0,5 et 7 GPa. Les compositions ont été recalculées en équivalents CMAS, puis projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) sur la face  $CMS_2$ - $CA$ - $S$  ( $Di$ - $Ne$ - $Qz$ ) du tétraèdre des basaltes (1.18a). La figure 1.18b est une visualisation perpendiculaire sur le plan  $CAS_2$ - $CMS_2$ - $M_2S$  ( $Pl$ - $Ol$ - $Di$ ), "projeté" par  $\text{SiO}_2$ . Les courbes de fusion (traits pleins) ont été interpolées à partir des données de Falloon et Green (1988), Falloon et al. (2001) et Walter (1998) pour deux compositions similaires, MPY et KR4003. Lorsque les données étaient insuffisantes, les courbes ont été partiellement extrapolées (lignes pointillées). Les chiffres à côté des courbes donnent la pression, en GPa. Sont également représentées les compositions des phases résiduelles à 1 GPa (triangles vides) et à 7 GPa (triangles inversés grisés), ainsi que les compositions des liquides ultracalciques appauvris et alcalins (données des figures 1.2 et 1.9) et des MORB (Melson et al. 1999) La flèche sur la figure 1.18a marque la cristallisation fractionnée d'olivine. Les croix noires représentent les liquides de fusion de clinopyroxénites à grenat à 5 GPa (Kogiso et al. 2003).

Dans le domaine des lherzolites à grenat (pression supérieure à 3 GPa), les relations de phases changent radicalement. L'orthopyroxène est maintenant un produit de fusion, alors que l'olivine est consommée, selon une équation du type  $\text{cpx} + \text{gt} + \text{ol} = \text{liquide} \pm \text{opx}$  (Longhi

2002, Walter 1998). L'aluminium devient en partie compatible car la solubilité des composants alumineux dans les pyroxènes (molécules de Tschermack  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  et  $\text{MgAl}_2\text{SiO}_6$ , jadéite, Ca-eskolaite) et la proportion de grenat, phase alumineuse résiduelle, augmentent avec la pression. Par contre, la solubilité du calcium dans le clinopyroxène diminue de façon importante, la teneur en CaO des clinopyroxènes résiduels passe de 15-18 % de CaO à 1 GPa (ex. Baker et Stolper 1994, Falloon et al. 2001) à 6-11% de CaO pour des pressions supérieures à 3 GPa (Walter 1998). Ces changements se traduisent de façon radicale sur les compositions des liquides : les premiers liquides produits sont enrichis en composants diopside et olivine (fig. 1.18a). Les teneurs en CaO décroissent régulièrement avec le taux de fusion, pendant que les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  augmentent, passent par un maximum lors de la disparition du grenat du résidu, puis diminuent. Les comportements de CaO et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont exactement inversés par rapport à la fusion à basse pression. Le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  va donc décroître régulièrement avec le taux de fusion et les faibles taux de fusion auront des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevés (jusqu'à 1,7, Walter 1998). Il est donc possible de produire des liquides ultracalciques par fusion de lherzolites à pression élevées ( $P > 3$  GPa) et faibles taux de fusion, suivie par un fractionnement d'olivine (Della-Pasqua et Varne 1997 et fig. 1.18). La quantité d'olivine qu'il faudra cristalliser est très importante (jusqu'à ~ 30%), car les liquides produits à haute pression sont très riches en MgO (enrichis en composant olivine). Della-Pasqua et Varne 1997 proposent une cristallisation progressive lors de la remontée des magmas, en raison de l'augmentation du champ de stabilité de l'olivine quand la pression diminue ; les liquides seront ainsi de plus en plus riches en CaO et pourront devenir ultracalciques à basse pression. Dans ce modèle, les liquides sont générés par faibles taux de fusion en présence de grenat résiduel, or pour le grenat (et dans une moindre mesure pour le clinopyroxène), les coefficients de partage des terres rares lourdes sont beaucoup plus élevés que ceux des terres rares légères (ex. Johnson 1998, Gaetani et al. 2003). Les liquides obtenus présenteront donc une signature caractéristique au niveau des éléments en traces, avec un appauvrissement prononcé en terres rares légères, ce qui n'est pas observé dans les liquides ultracalciques étudiés.

A haute pression ( $P > 3$  GPa), la fusion des clinopyroxénites à grenat est susceptible de produire des liquides à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et teneurs en CaO élevés ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,0$  à 2,1 pour 12,5 à 13,7 % de CaO à 5 GPa, Kogiso et al. 2003). Projetés par l'olivine, les liquides (croix noires sur la figure 1.18) sont assez proches des liquides de fusion de lherzolites à des pressions comparables, en raison de la similitude des équations de fusion,  $\text{cpx} + \text{gt} = \text{liquide}$

au lieu de  $\text{cpx} + \text{gt} + \text{ol} = \text{liquide}$ . D'après cette équation, les liquides obtenus par fusion de clinopyroxénites à grenat à haute pression sont par contre beaucoup plus pauvres en composant olivine que les liquides obtenus par fusion de lherzolites (fig. 1.18a) car ils ne sont pas saturés en olivine : la quantité d'olivine à fractionner pour arriver aux compositions ultracalciques naturelles est donc beaucoup plus faible. Une autre différence se trouve sur les teneurs en  $\text{TiO}_2$  (1,13-3,13 % de  $\text{TiO}_2$  pour 13,4-15,3% de MgO à 5 GPa - Kogiso et al. 2003, voir figure 1.12), qui sont nettement plus élevées que dans le cas de la fusion de lherzolites. Kogiso et al. (2003) ont proposé que les basaltes alcalins (§ 1.1.4.3), qui présentent souvent des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés et de fortes teneurs en  $\text{TiO}_2$  soient produits par fusion de clinopyroxénites à grenat à haute pression. Comme dans le cas de la fusion de lherzolites, les liquides obtenus présenteront une signature caractéristique au niveau des éléments en traces, liée à la présence de grenat résiduel, peut-être un peu plus faible car les taux de fusion seront plus élevés.

#### 1.2.5. Rôle du $\text{CO}_2$

De nombreuses études ont permis de déterminer l'effet du  $\text{CO}_2$  sur les relations de phase, aussi bien dans des systèmes simples (Eggler 1978, Adam 1988, Dalton et Presnall 1998) que dans des systèmes "naturels" (Brey et Green 1977, Wendlandt et Mysen 1980, Hirose 1997). Cependant très peu de données sont disponibles sur la composition précise des liquides produits (Hirose 1997, Wendlandt et Mysen 1980). La dissolution du  $\text{CO}_2$  modifie la structure des liquides silicatés, en provoquant leur polymérisation selon des réactions du type :  $2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{CO}_{2(\text{vapeur})} = \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + \text{CO}_{3(\text{dissous})}^{2-}$  (Eggler 1978). Le liquide va donc plus facilement cristalliser des silicates polymérisés, ce qui se traduit par une augmentation des champs de stabilité des pyroxènes par rapport à celui de l'olivine (ex. Brey et Green 1977, Eggler 1978). L'augmentation de la stabilité de l'orthopyroxène conduit à des liquides plus riches en néphéline normative (i.e. plus pauvres en silice) et la diminution du champ de stabilité de l'olivine produit des liquides plus magnésiens. De plus, la présence de  $\text{CO}_2$  diminue le coefficient d'activité du calcium dans les liquides en stabilisant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  (associés aux ions  $\text{CO}_3^{2-}$ ), entraînant une augmentation des concentrations en CaO et des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La présence de  $\text{CO}_2$  dans la source va donc favoriser la genèse de liquides ultracalciques.

Pour des pressions inférieures à environ 2-2,5 GPa, la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les liquides silicatés est faible (ex. Pan et al. 1991) et la seule influence importante du  $\text{CO}_2$  sur la composition des liquides est d'augmenter la solubilité de l'olivine. Les compositions des liquides de fusion de lherzolites en présence de  $\text{CO}_2$  sont également légèrement déplacées vers des teneurs plus élevées en néphéline normative (Schmidt et al. 2004, Wendlandt et Mysen 1980). A partir de 2-2,5 GPa, le comportement du carbone change avec l'apparition de phases carbonatées stables selon la réaction : clinopyroxène + olivine +  $\text{CO}_2$  (vapeur) = orthopyroxène + dolomite (fig. 1.19, Wyllie et Huang 1976, Eggler 1978). Cela se traduit par une importante dépression du solidus ; les liquides produits entre le solidus carbonaté et le solidus silicaté sont carbonatitiques, très riches en CaO et ne contiennent quasiment pas d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A température plus élevée, les liquides évoluent progressivement vers des compositions silicatées très pauvres en  $\text{SiO}_2$ , très riches en CaO avec des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés (Hirose 1997, Dalton et Presnall 1998). Comme le  $\text{CO}_2$  diminue les températures de liquidus, le grenat devient stable à plus basse pression que dans le cas de la fusion anhydre, en raison de la pente positive de la transition spinelle / grenat (fig. 1.19), ce qui favorise les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés. Les liquides obtenus (Hirose 1997) sont également caractérisés par des concentrations importantes en MgO et ressemblent beaucoup aux mélilitites. A plus haute pression, toutes les compositions intermédiaires entre carbonatites et kimberlites ont été observés (Dalton et Presnall 1998). Les liquides ultracalciques générés dans ces conditions sont riches en MgO (comme tous les liquides générés à haute pression) et l'obtention de liquides similaires aux liquides naturels nécessite une étape de fractionnement d'olivine. Dans ce cas, la diminution de la solubilité du  $\text{CO}_2$  à basse pression va augmenter le volume de phase de l'olivine, conduisant à la cristallisation d'olivine au cours de la remontée du magma.

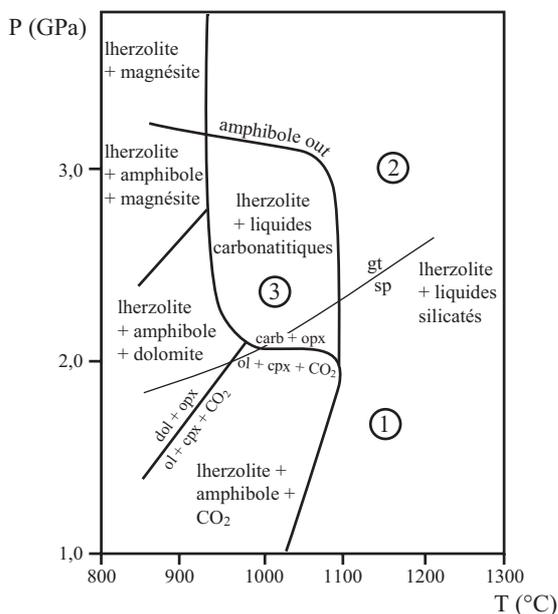


Figure 1.19. Diagramme de phase d'une lherzolite en présence de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , d'après Olafsson et Eggler (1983) et Wallace et Green (1988). Les liquides silicatés produits à basse pression (1) sont similaires aux liquides produits en l'absence de  $\text{CO}_2$ , par contre les liquides silicatés produits à haute pression (2) sont fortement modifiés et possèdent les caractéristiques de liquides ultracalciques très pauvres en silice. Les liquides carbonatitiques formés à basse température (3) sont susceptibles de migrer vers la surface et de générer des niveaux de wehrlites métasomatiques par interaction avec le manteau lherzolitique vers 2 GPa (Lee et Wyllie 2000).

Les liquides carbonatitiques produits au-delà de 2,5 GPa sont caractérisés par des teneurs très élevées en CaO ; ce sont des liquides qui possèdent des propriétés de mouillage exceptionnelles (Hammouda et Laporte 2000) et ils vont pouvoir migrer et imprégner les péridotites environnantes. S'ils remontent vers la surface, ils vont réagir vers 2-2,5 GPa avec les lherzolites selon la réaction orthopyroxène + liquide carbonatitique = clinopyroxène + olivine + CO<sub>2</sub> (vapeur) (fig. 1.19, Lee et Wyllie 2000). Cette réaction va augmenter le rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des lherzolites, en générant des lherzolites à rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés, voire des wehrlites si la quantité de liquides carbonatitiques est importante. La fusion de ces roches (§1.2.3.2 et 1.2.3.3) est susceptible de produire ensuite des liquides ultracalciques. Cependant, les liquides formés dans de telles conditions seront extrêmement enrichis en éléments incompatibles, car les liquides carbonatitiques, correspondant à de très faibles taux de fusion, concentrent les éléments lithophiles. D'autre part, les liquides carbonatitiques générés en équilibre avec du grenat véhiculeront une signature caractéristique, avec un appauvrissement en terres rares lourdes.

#### 1.2.6. Interactions liquide / solide

Trønnes (1990) a proposé que les liquides ultracalciques d'Hengill sont formés à partir de liquides de type MORB par assimilation de clinopyroxène. Les cristaux de clinopyroxène présents dans les laves d'Hengill sont peu abondants, ils sont arrondis et montrent des traces évidentes de résorption (Trønnes 1990). Sur un diagramme de phases, les liquides ultracalciques se trouvent très nettement dans le champ de stabilité du clinopyroxène à 1-2 GPa (fig. 1.20). Cependant, avec la diminution de pression (donc avec la remontée des magmas), la surface de saturation du clinopyroxène est fortement réduite par rapport à celles de l'olivine et du plagioclase (Presnall et al. 1978). Un MORB en équilibre avec olivine + clinopyroxène + plagioclase à 1 GPa ne sera plus en équilibre avec le clinopyroxène à basse pression. Si les conditions sont favorables (séjour dans une chambre magmatique, écoulement turbulent dans le conduit magmatique,...), il pourra réagir avec les gabbros de la croûte en assimilant du clinopyroxène, ce qui produira des compositions ultracalciques. Trønnes (1990) interprète les fragments de nodules gabbroïques partiellement désagrégés dans les laves de Hengill comme des restes de l'encaissant en voie d'assimilation. Dans un tel mécanisme, la précipitation d'olivine ± plagioclase (Kamenetsky et al. 1998) pendant l'assimilation du clinopyroxène peut contribuer à équilibrer le bilan énergétique. Ainsi, l'assimilation de wehrlites ou gabbros est un mécanisme moins "coûteux" en énergie que la fusion directe des

wehrlites ou gabbros suivie d'un mélange. Cette hypothèse d'assimilation a été rejetée par plusieurs auteurs en raison de la grande quantité d'assimilant nécessaire ; Barsdell et Berry (1990) a calculé au moins 50% d'assimilation pour obtenir les ankaramites d'Epi à partir de l'assimilation de wehrlites. Dans le cas des liquides ultracalciques alcalins d'arc, Schiano et al. (2000) a montré que l'assimilation de clinopyroxène était impossible. En effet, l'augmentation du diopside normatif s'accompagne d'une augmentation de la néphéline normative, ce qui nécessiterait des compositions de clinopyroxènes très pauvres en silice, sans aucun rapport avec les pyroxènes observés dans les laves d'arc.

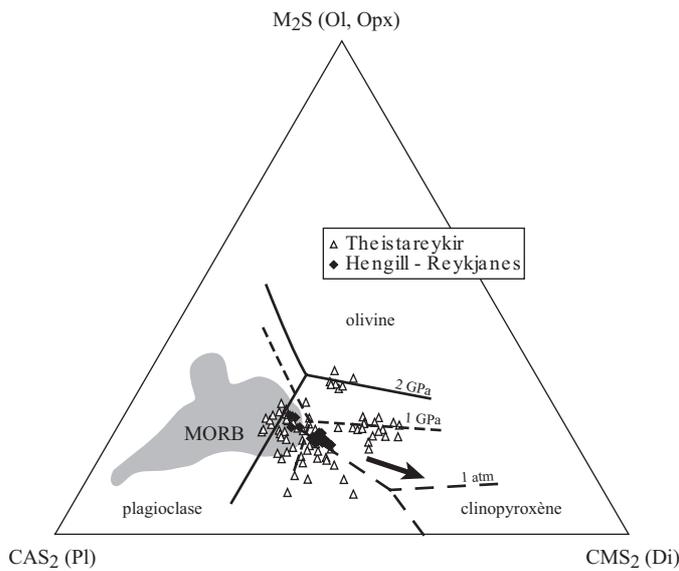


Figure 1.20. Evolution des surfaces de saturation dans le système Forstérite-Diopside-Anorthite en fonction de la pression, d'après (Presnall et al. 1978). Pour comparaison, les compositions de MORB (Melson et al. 1999) et de liquides ultracalciques appauvris (fig. 1.2) sont visualisées sur le plan  $CAS_2-CMS_2-M_2S$  (Pl-Di-Ol) du tétraèdre des basaltes, en "projection" par la silice, selon la méthode décrite au paragraphe 1.3.2. La flèche noire indique l'évolution des compositions de liquides par assimilation de clinopyroxène.

## 1.3. Approches expérimentales.

### 1.3.1. Genèse des magmas primaires

Les magmas primaires sont produits par le phénomène de fusion partielle, qui peut affecter de nombreuses lithologies, aussi bien crustales (métapélites, méta-grauwackes, metabasaltes,...) que mantelliques (lherzolites, harzburgites, «pyroxénites s.l. »,...). On ne connaît pas actuellement de moyen de prédire la nature des magmas et les taux de fusion obtenus pour une roche source donnée, dans des conditions P - T - X(H<sub>2</sub>O,CO<sub>2</sub>) données. Les meilleures informations proviennent de l'analyse d'expériences réalisées en laboratoire.

Un liquide primaire est défini comme un liquide qui n'a subi aucune modification depuis sa séparation avec la source. Un magma primaire sera donc un produit direct de fusion à l'équilibre, ou le résultat de l'agrégation de différentes fractions de liquides dans le cas de la fusion fractionnée, mais toujours en équilibre chimique avec la source. Les magmas primaires

atteignent très rarement la surface, et évoluent le plus souvent par cristallisation fractionnée, mélange, assimilation,... L'étude des laves émises en surface permet d'identifier des liquides primitifs, définis chimiquement par des compositions très magnésiennes (généralement  $Mg\# > 68-70$ , Tatsumi et Eggins 1995) et des teneurs élevées en éléments compatibles Ni ( $> 200$  ppm) et Cr ( $> 400$  ppm). Les laves primitives sont les meilleurs candidats pour représenter des magmas directement issus du manteau, mais leur nature primaire ou non est à discuter dans chaque cas. En effet, les laves primitives peuvent refléter l'accumulation mécanique de cristaux d'olivine ou pyroxène, ou dériver de magmas encore plus primitifs par cristallisation fractionnée.

### 1.3.2. Diagrammes de phases et systèmes simples : les modèles de la fusion partielle.

#### 1.3.2.1. Introduction : l'apport des diagrammes de phases

Les quatre oxydes  $SiO_2$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  et  $Al_2O_3$  représentent plus de 90% de la composition des péridotites mantelliques. Si on ajoute  $FeO$ , qui a un comportement similaire à  $MgO$  dans des roches où les quantités de  $Fe^{III}$  sont négligeables, on arrive à 98% de la composition du manteau. Restreindre l'étude des compositions péridotitiques à l'étude du système simple  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (CMAS) constitue donc une bonne première approximation. De nombreuses études expérimentales ont permis de caractériser le quaternaire CMAS, plus souvent le sous-volume Forstérite–Diopside–Anorthite–Quartz, pour des pressions comprises entre 1 atm et 3 GPa. La construction expérimentale des diagrammes de phases permet de discuter les évolutions des liquides produits en fonction de la lithologie source, mais aussi les phénomènes de cristallisation, assimilation, mélange,... Cette étude a permis une première compréhension des processus de fusion partielle dans le manteau, et l'idée générale que les basaltes résultent de la fusion partielle de lherzolites dans des conditions de pression, température et teneurs en fluides variées. Cependant les systèmes naturels sont des systèmes multi-élémentaires plus complexes que le système CMAS et l'étude du phénomène de fusion partielle nécessite la prise en compte de tous les éléments « significatifs ». Par exemple, des éléments comme les alcalins peuvent avoir une influence très importante sur la composition des faibles taux de fusion. L'étude de systèmes plus complexes (CMAS-Na, CMAS-Fe,  $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ ...) permet d'évaluer l'influence des éléments "mineurs", mais la tâche devient vite insurmontable et les résultats difficilement visualisables. D'où l'idée d'une approche plus "naturaliste" : fondre directement les systèmes complexes naturels.

Dans l'étude des systèmes complexes, l'utilisation de diagrammes de phases permet de comparer les données avec celles obtenues pour les systèmes simples. De plus, les diagrammes de phases apportent des informations thermodynamiques qui ne sont généralement pas visibles sur des diagrammes binaires oxyde vs oxyde : relations de phases, existence de barrières thermiques, détermination de courbes cotectiques... La combinaison des diagrammes de phases et de projections permet aussi une visualisation plus "géologique" de l'évolution des magmas. Par exemple, dans le cas de liquides cristallisant de l'olivine, il peut être plus parlant de dire que ces liquides s'éloignent du pôle olivine, plutôt que de dire que la teneur en MgO diminue, celle en CaO augmente, celle en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente,... Pour utiliser un diagramme ternaire, la composition d'une roche ou d'un minéral est recalculée selon un processus en deux étapes (O'Hara 1972) : une étape de réduction des données et une étape de "projection" (au sens large du terme, voir ci-dessous § 1.3.2.4).

#### 1.3.2.2. Réduction des données

Pour des raisons de représentation graphique, le nombre maximal de composants visualisable dans un diagramme de phases est 4, avec une représentation tétraédrique en 3D. Il faut donc réduire le nombre de composants, qui est de l'ordre de onze dans les roches naturelles courantes (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Pour des magmas primitifs, la plupart des pétrologues utilisent les quatre oxydes majeurs SiO<sub>2</sub>, MgO, CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou une combinaison d'entre eux (par exemple forstérite Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> - diopside CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – molécule de Tschermack CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> – quartz SiO<sub>2</sub>). Cette réduction se fait soit en négligeant des éléments, soit en projetant par une phase minérale, soit en additionnant des éléments à comportement similaire. Dans la méthode isostructurale (O'Hara 1972, Falloon et Green 1988) utilisée dans cette thèse, les solutions solides se projettent au même point : par exemple les feldspaths (anorthite, sanidine, albite), les olivines (forstérite, fayalite). O'Hara (1972) propose le calcul suivant :



- en raison des très faibles teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , j'ai choisi de l'ignorer (ce qui revient à projeter par l'eskolaite  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), suivant la méthode utilisée par le BVSP (1981) et Falloon et Green (1988)
- deux solutions ont été utilisées pour  $\text{TiO}_2$  : soit projeter par le rutile  $\text{TiO}_2$  (BVSP 1981, Falloon et Green 1988), soit ajouter l'ilménite  $\text{FeTiO}_3$  à l'alumine (O'Hara 1972). Cette dernière méthode introduit des distorsions (BVSP 1981) et j'ai donc choisi de projeter par le rutile (ce qui revient à négliger  $\text{TiO}_2$ )
- l'existence de deux degrés d'oxydation pour le fer pose également problème, car il faudrait déterminer les proportions de  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  qui ont un comportement différent. J'ai choisi de considérer tout le fer comme réduit ( $\text{Fe}^{2+}$ ), plutôt que de devoir faire un choix arbitraire sur les proportions de  $\text{Fe}^{3+}$ , suivant en cela la méthode de Falloon et Green (1988). De toute façon, la plupart des expériences ont été réalisées en milieu réducteur et contiennent très peu de  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Dans la méthode de O'Hara (1972) les alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont introduits de telle façon que les feldspaths se projettent au même point, ce qui impose des modifications aux composants A et S afin de rendre équivalents  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  et  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

La méthode utilisée conduit donc au calcul des pôles suivants :

$$C = \text{CaO} - 10/3 \text{P}_2\text{O}_5 + 2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{K}_2\text{O}$$

$$M = \text{MgO} + \text{FeO}^* + \text{MnO} \quad (\text{où } \text{FeO}^* \text{ est le fer total exprimé sous forme de FeO)}$$

$$A = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$$

$$S = \text{SiO}_2 - 2 \text{Na}_2\text{O} - 2 \text{K}_2\text{O}$$

En recalculant ces pôles sous forme de Diopside ( $\text{CMS}_2$ ) – Forstérite ( $\text{M}_2\text{S}$ ) – Ca-Tschermack (CAS) – Quartz (S) (voir tableau 1.2), le résultat est identique au tétraèdre des basaltes utilisé par Falloon et Green (1988), bien que le calcul soit exprimé différemment. Avec ce calcul, anorthite, albite et sanidine se trouvent au même point ( $\text{CAS}_2$ , noté Pl dans la suite), de même que la molécule de Tschermack  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ , la jadéite et la leucite (CAS) et la néphéline, la kalsilite et une molécule d'aluminate de calcium  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA). Pour certaines figures, le calcium et les alcalins ont été séparés selon :

$$C = \text{CaO} - 10/3 \text{P}_2\text{O}_5$$

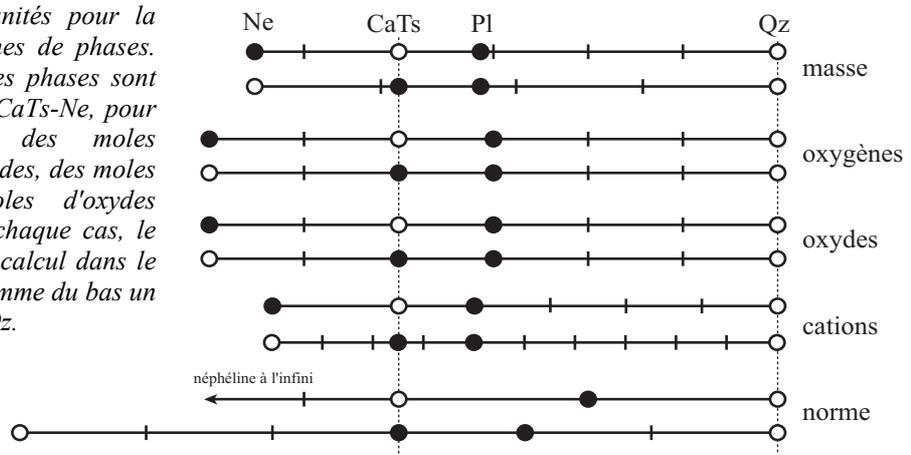
$$N = 2 \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{K}_2\text{O}$$

### 1.3.2.3. Choix des unités

Plusieurs types d'unités peuvent être utilisées pour construire des diagrammes ternaires :

- des masses d'oxydes ; ce sont les unités directement fournies par les analyses chimiques. C'est la technique utilisée par la plupart des auteurs travaillant sur les systèmes simples (ex. Presnall et al. 1978) et par les calculs CMAS (O'Hara 1972, BVSP 1981)
- des moles d'oxygènes : dans les liquides silicatés et les silicates, l'ion  $O^{2-}$  qui est beaucoup plus gros que les cations  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,... représente l'essentiel du volume. Travailler en moles d'oxygène revient donc pratiquement à travailler en volume (ex. Longhi 2002)
- des moles d'oxydes simples :  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$
- des moles de cations :  $Ca - Mg - Al - Si$
- des moles d'oxydes complexes : c'est la norme moléculaire, qui peut être calculée selon la méthode CIPW ou selon des techniques simplifiées (ex. Falloon et Green 1988).

Figure 1.21. Choix des unités pour la construction des diagrammes de phases. Les positions des différentes phases sont comparées sur le joint  $Qz-CaTs-Ne$ , pour des unités massiques, des moles d'oxygènes, des moles d'oxydes, des moles de cations et des moles d'oxydes complexes (norme). Dans chaque cas, le diagramme du haut est un calcul dans le système  $CaTs-Qz$ , le diagramme du bas un calcul dans le système  $Ne-Qz$ .



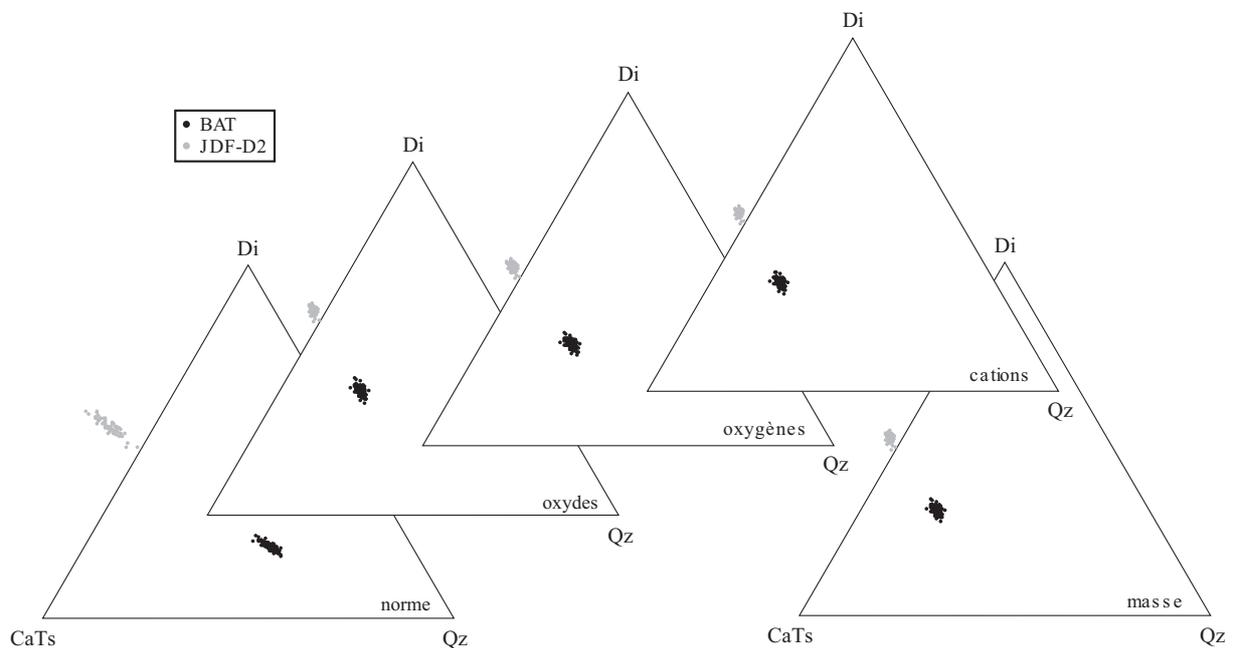
#### \* calculs de normes :

Dans le cas de calculs de normes, les diagrammes peuvent amplifier certains aspects de façon disproportionnée. Par exemple, dans un diagramme avec des pôles  $Qz$  et  $CaTs$ , la néphéline est représentée à l'infini ( $Ne = (1) CaTs (-1) Qz$ , donc

$$X_{Ne} = \frac{Qz}{Qz + CaTs} = \frac{-1}{1-1} \longrightarrow -\infty, \text{ fig. 1.21}).$$

Ce phénomène se traduit par une importante déformation des données, particulièrement pour des compositions riches en composant

néphéline (fig. 1.22) et par l'étirement de ces compositions. Cette déformation est liée à la surreprésentation du composant  $\text{SiO}_2$  (qui a autant de poids que  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  ou  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  par exemple). Un autre inconvénient des calculs de norme est leur manque de souplesse : dans le cas de masses d'oxydes, moles d'oxygènes, moles d'oxydes simples, moles de cations, les proportions sont conservées quand on change de pôles. Par exemple, en moles d'oxygènes, avec CaTs et Qz comme pôles, Pl est situé à  $\frac{1}{4}$  de la distance CaTs-Qz ; en prenant Ne et Qz comme pôles, Pl est toujours situé à  $\frac{1}{4}$  de la distance CaTs-Qz (fig. 1.21). Dans le cas de moles d'oxydes complexes (normes), les proportions ne sont pas conservées : ainsi le plagioclase qui était au milieu du segment CaTs-Qz se retrouve au tiers si on change les pôles (fig. 1.21).



**Figure 1.22.** Détermination des incertitudes dans les diagrammes de phases. Deux verres de référence, BAT et JDF-D2 ont été analysés plus de 30 fois à l'aide de la microsonde électronique Cameca SX100. L'ensemble des valeurs obtenues pour un verre permet de définir un ellipsoïde d'erreur ; les erreurs obtenues sont typiques des erreurs analytiques de la microsonde. Les analyses ont ensuite été projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) sur le plan CAS-CMS<sub>2</sub>-S (CaTs-Di-Qz) du tétraèdre des basaltes, en utilisant cinq types d'unités : masses d'oxydes, moles d'oxygènes, moles d'oxydes, moles de cations, normes. L'utilisation d'une norme produit un ellipsoïde d'erreur très déformé.

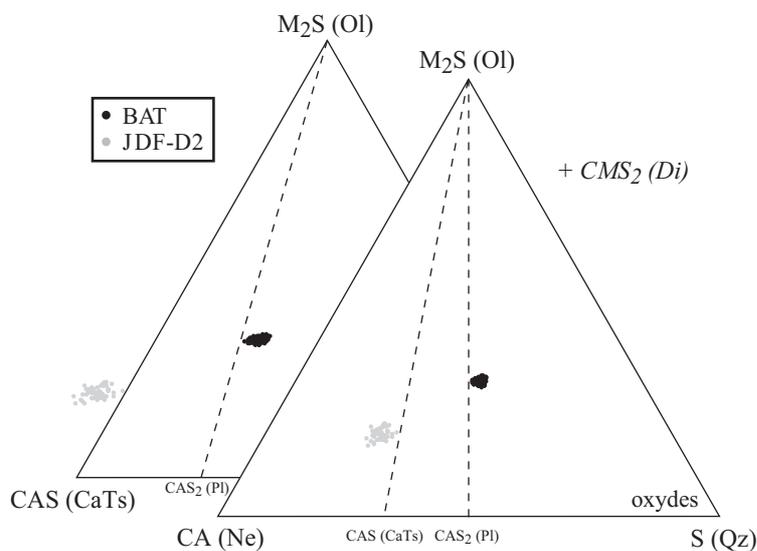
### **\* masses d'oxydes**

Dans les diagrammes en masses d'oxydes, les positions des phases intermédiaires sont difficiles à visualiser ; par exemple le plagioclase Pl est représenté par 21,6% de Qz et 78,4% de CaTs (fig. 1.21). Dans les autres types de diagrammes, les positions des phases intermédiaires sont beaucoup plus faciles à repérer (exemple,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{5}$ , ...).

Pour éviter ces problèmes, tous les diagrammes, à l'exception de ceux du paragraphe 4.1, ont été tracés en moles d'oxydes simples.

#### 1.3.2.4. Composants du système – "projections"

Une fois les données recalculées dans le système CMAS, il est possible de les convertir, en multipliant par une matrice, dans n'importe quel sous-système plus adapté aux données. Yoder et Tilley (1962) ont montré que la plupart des roches basaltiques peuvent être représentées dans le tétraèdre des basaltes Di-Ol-Ne-Qz, ou dans un tétraèdre plus réduit Di-Ol-CaTs-Qz. En fait, dans le cas présent, il est plus intéressant de prendre un volume qui contient toutes les données, ce qui diminue les déformations lors des projections (fig. 1.23), j'ai donc choisi d'utiliser le tétraèdre Di-Ol-Ne-Qz.



**Figure 1.23.** Comparaison des projections de données situées à l'intérieur et à l'extérieur d'un tétraèdre. Projections par l'olivine  $M_2S$  (unités = moles de cations) sur les plans  $CAS-CMS_2-S$  (CaTs-Di-Qz) et  $CA-CMS_2-S$  (Ne-Di-Qz) des deux compositions de référence BAT et JDF-D2 (voir figure 1.22).

L'utilisation de projections permet ensuite de visualiser les données à deux dimensions. Deux types de projections sont possibles :

- lorsque le système est saturé en une phase, la projection par cette phase permet de visualiser sa surface de saturation. Par exemple, la plupart des liquides ultracalciques sont saturés en olivine et diopside, il est donc thermodynamiquement correct de projeter par l'olivine ou le diopside, ce qui permet de visualiser l'effet des autres composants. Particulièrement dans le cas des inclusions magmatiques contenues dans des cristaux d'olivine, la projection par l'olivine permet de s'affranchir de l'effet de la cristallisation d'olivine.
- lorsque les données sont situées sur ou à proximité immédiate d'un plan, il est intéressant de visualiser les données sur ce plan, c'est là que seront regroupées le maximum d'informations (en théorie, le plan optimal est défini par les deux vecteurs propres d'une analyse en composantes principales). Il faudra alors trouver un pôle de

"projection" extérieur au plan et qui déforme le moins possible les données. J'ai utilisé des "projections" par la silice S sur les plans Pl-Ol-Di et CaTs-Ol-Di. Attention, dans ce cas il ne s'agit pas de projections au sens thermodynamique du terme, et la plupart des règles thermodynamiques ne s'appliquent pas.

Les matrices de projection pour les principaux systèmes utilisés sont données ci-dessous :

|   | Di | Ol   | Ne | Qz   |
|---|----|------|----|------|
| C | 4  | -1,5 | 0  | -1,5 |
| M | 0  | 1,5  | 0  | -0,5 |
| A | -4 | 1,5  | 2  | 1,5  |
| S | 0  | 0    | 0  | 1    |

|   | Di | Ol   | CaTs | Qz   |
|---|----|------|------|------|
| C | 4  | -1,5 | 0    | -1,5 |
| M | 0  | 1,5  | 0    | -0,5 |
| A | -4 | 1,5  | 3    | 0,5  |
| S | 0  | 0    | 0    | 1    |

|   | Di | Ol   | Pl | Qz   |
|---|----|------|----|------|
| C | 4  | -1,5 | 0  | -1,5 |
| M | 0  | 1,5  | 0  | -0,5 |
| A | -4 | 1,5  | 4  | -0,5 |
| S | 0  | 0    | 0  | 1    |

### 1.3.3. Approche directe : fusion de sources mantelliques.

L'approche directe consiste à fondre expérimentalement des compositions complexes représentatives de sources potentielles et à analyser directement les liquides produits, en fonction de la pression, de la température et des pressions de fluides. Cette approche paraît la plus "réaliste", c'est une tentative de reproduire en laboratoire le phénomène naturel. Elle se heurte cependant à plusieurs problèmes :

- dans cette approche, tous les phénomènes magmatiques sont supposés à l'équilibre ; cette supposition semble validée par le fait que les vitesses d'équilibrage, en laboratoire, sont très rapides et bien supérieures aux vitesses des phénomènes de fusion (Falloon et al. 1999). Corollaire : l'équilibre thermodynamique est-il toujours atteint dans les expériences (cf §2.4) ?
- Il faut également faire l'hypothèse que la fusion est une fusion à l'équilibre avec une unique étape de ségrégation une fois le liquide équilibré. Il est en fait extrêmement laborieux d'étudier la fusion fractionnée de façon expérimentale (ex. Hirose et Kushiro 1998).
- Les vitesses de trempe des appareils expérimentaux ne sont pas infinies, et le refroidissement de la charge une fois l'équilibre atteint nécessite généralement quelques secondes. Or les vitesses de diffusion dans les liquides silicatés sont suffisantes pour

permettre une modification du liquide au niveau des interfaces avec les cristaux pendant la trempe (§2.4.4). Ce problème peut être résolu en augmentant artificiellement la proportion du liquide (technique du "sandwich", ex. Stolper 1980, Falloon et Green 1987) ou en assurant sa séparation physique avec les minéraux pendant l'expérience (§2.4.6).

- Enfin l'échantillonnage direct du manteau n'est généralement pas possible, et des incertitudes demeurent sur la composition exacte des sources des basaltes et sur leurs conditions de genèse.

#### 1.3.4. Approche inverse : les diagrammes liquidus.

L'approche inverse ou méthode du "point de saturation multiple" (ex. BVSP 1981) consiste à choisir une composition primitive (en général plus de 9% de MgO) et à tester si elle peut représenter un liquide primaire (i.e. extrait de la source et amené sans modifications significatives en surface), en déterminant l'assemblage de phases au liquidus en fonction de la température, de la pression et des pressions de fluides. Si le liquide est primaire, l'assemblage de phases au liquidus dans les conditions P et T de formation (plus exactement les conditions P et T de ségrégation du liquide, lorsque le magma quitte définitivement la source) sera le même que celui du résidu de fusion. Un liquide est donc considéré comme primaire s'il existe un point du liquidus (le "point de saturation multiple") où il est simultanément saturé dans les minéraux du manteau (olivine, orthopyroxène,  $\pm$  clinopyroxène  $\pm$  spinelle ou grenat) ; i.e. s'il est situé sur un eutectique ou un cotectique (Tatsumi et Eggins 1995). L'existence d'un point de saturation multiple ne donne aucune information sur les proportions de phases dans le résidu, car s'il y a équilibre thermodynamique entre plusieurs phases, les proportions de phases peuvent être changées sans modifier l'équilibre. La présence d'un point de saturation multiple impliquant d'autres assemblages (olivine + clinopyroxène, clinopyroxène + grenat, ...) peut être interprétée soit comme traduisant une source non-lherzolitique soit parce que le liquide n'est pas primaire (évolution par cristallisation fractionnée, mélange, accumulation...).

#### 1.3.5. Expérimentation vs modélisation numérique.

La modélisation numérique (ex. Ghiorso et al. 2002) permet de déterminer les compositions des liquides produits par fusion d'une roche source donnée, à l'aide de modèles thermodynamiques des liquides et des phases solides résiduelles. C'est une technique

particulièrement utile pour modéliser des phénomènes complexes tels que la fusion fractionnée, la fusion polybare et l'agrégation de liquides dans une colonne de fusion... Cependant, les modèles numériques doivent initialement être calibrés sur des expériences, et l'extrapolation à des types de compositions qui ne sont pas dans la base de données de calibration est toujours hasardeuse. Les modèles numériques peuvent toutefois être utilisés pour dégager des tendances évolutives, qui seront ensuite confrontés aux résultats expérimentaux.

#### 1.3.6. Problématique scientifique

Le travail de thèse est centré sur la problématique suivante : dans quelles conditions peut-on générer des magmas ultracalciques, i.e. essentiellement des magmas possédant des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés ? Des liquides ultracalciques appauvris, mais aussi des liquides ultracalciques alcalins, combinant rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés et fortes teneurs en alcalins. L'approche utilisée est double : d'abord caractériser les conditions d'équilibre des liquides ultracalciques et la minéralogie de la source (chapitre 4); ensuite comparer ces liquides et leurs conditions de formation avec des expériences de fusion du manteau, ou réaliser des expériences de fusion en l'absence de données (chapitre 5). La question essentielle sera de déterminer ce que traduisent ces liquides ultracalciques, en terme d'hétérogénéités de sources ou de processus ; et ainsi de déterminer ce que leur existence peut apporter comme informations sur les mécanismes à l'origine des magmas primaires.

# Chapitre 2

## Techniques expérimentales

Ce chapitre technique commence par une rapide présentation des appareils d'expérimentation et se termine par la présentation des techniques d'analyse. Il renferme également toutes les données techniques sur les étalonnages, les protocoles expérimentaux et sur l'évolution des assemblages au cours des expériences. Le contrôle des paramètres thermodynamiques (T, P, concentrations, fugacités) est également décrit. La liste exhaustive des expériences réalisées est donnée à la fin du chapitre. Ces expériences peuvent être regroupées en cinq séries :

- expériences de cristallisation sur la composition CaHy (liquide ultracalcique appauvri, série **ak**, anhydre) en piston-cylindre 19,1 mm et capsules Pt/graphite
- expériences de cristallisation sur la composition CaHy + 2,5% H<sub>2</sub>O (**akh**) en piston-cylindre 19,1 mm et capsules Pt/graphite, à l'exception de l'expérience akh33
- expériences de cristallisation sur la composition CaNe (liquide ultracalcique alcalin d'arc, série **bt**, anhydre) selon la pression, en four à atmosphère contrôlée ou en autoclave et piston-cylindre 12,6 mm, avec des capsules Pt/graphite
- expériences de cristallisation sur la composition CaNe + 2,5% H<sub>2</sub>O (**bth**) en piston-cylindre 19,1 mm, avec des capsules Au<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub>
- expériences de fusion sur la composition OCA2 (cumulat à olivine, clinopyroxène, amphibole, série **wh**) selon la pression, en autoclave, piston-cylindre 19,1 ou 12,6 mm, dans des capsules Pt / graphite.

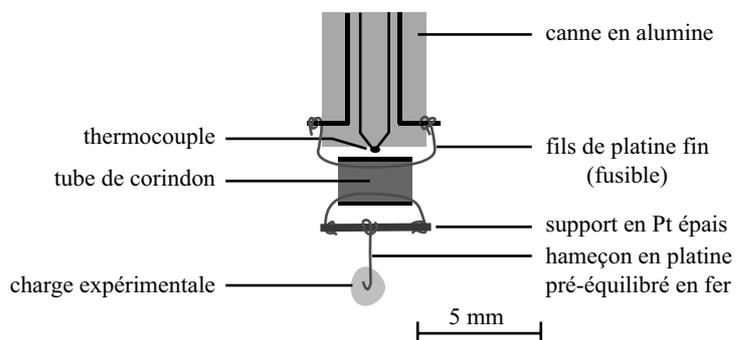
## **2.1. Fours, autoclaves, presses.**

Les expériences ont été réalisées pour des pressions comprises entre 1 atm et 1,5 GPa. Ce domaine de pression a nécessité l'utilisation de plusieurs dispositifs expérimentaux :

- un four pour les expériences à pression atmosphérique
- un autoclave pour le domaine de pression compris entre 0,25 et 0,7 GPa
- des pistons-cylindres pour le domaine des pressions  $\geq 0,5$  GPa

### 2.1.1. Expérimentation à pression atmosphérique.

J'ai utilisé deux fours verticaux, l'un chauffé par des résistances en carbure de silicium peut atteindre 1400°C, l'autre chauffé par des résistances en MoSi<sub>2</sub> (Super-Khantal<sup>®</sup>) peut atteindre 1700°C. Un schéma général de fonctionnement du four 1700°C est donné par Desgrolard (1996). Le four 1700°C a été utilisé pour les synthèses, le four 1400°C pour l'étude des relations de phase au liquidus des compositions CaHy, CaNe, CaNe+2,5, CaNe+5.



*Figure 2.1. Schéma du montage utilisé pour les expériences en four à 1 atmosphère (coupe verticale). Modifié d'après Cabane (2002).*

La poudre de départ est mélangée à une goutte d'alcool polyvinylique, puis agglomérée en bille autour d'un hameçon de platine et laissée à sécher quelques minutes avant l'expérience. Les charges sont suspendues à un support en Pt, lui-même relié à la canne porte-échantillon par un système constitué de deux fils de Pt (Cabane 2002, fig. 2.1). En début d'expérience, la canne est descendue dans le four vertical jusqu'à ce que le point chaud soit compris entre l'échantillon et le thermocouple. La fugacité d'oxygène pendant l'expérience est contrôlée par l'envoi d'un flux gazeux (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) dans la partie centrale étanche du four. Les proportions de gaz sont calculées grâce aux tables de Deines et al. (1974) et réglées par des débitmètres. La disposition verticale du four permet une trempe rapide : à la fin de l'expérience, un courant électrique de forte puissance est envoyé dans le fil de Pt supérieur ; la

rupture du fil par court-circuit entraîne la chute de l'échantillon dans un réservoir d'eau placé sous le four. Avant toute expérience, le hameçon de platine est préalablement présaturé, dans les mêmes conditions que l'expérience ou des conditions similaires, afin de minimiser les pertes en fer (Grove 1981).

### 2.1.2. Autoclave à chauffage interne.

Le LMV dispose d'un autoclave à chauffage interne (ACI), permettant de réaliser des expériences entre 0,2 et 1,5 GPa pour des températures inférieures à 1300°C. La pression est exercée à l'aide d'un gaz (azote) ; elle est donc isotrope et mesurée très précisément. Le chauffage est réalisé à l'aide d'une résistance en platine (voir Zamora 2000 pour un schéma du four). Les capsules sont maintenues à l'intérieur du four par un bourrage en laine d'alumine. La grande taille du four permet de placer plusieurs échantillons dans des conditions identiques. Malheureusement, cet autoclave ne dispose pas de système de trempe rapide. Il a été utilisé pour les expériences dans les conditions impossibles à atteindre avec les pistons cylindres, c'est-à-dire toutes les expériences réalisées à 0,25 GPa et une partie des expériences à 0,50 GPa.

### 2.1.3. Piston-cylindres.

Deux types de piston-cylindres sans contre-pression ("single stage") ont été utilisés lors de ma thèse :  $\frac{1}{2}$ " (12,7 mm) et  $\frac{3}{4}$ " (19,1 mm), selon le diamètre interne de la chambre contenant l'assemblage expérimental. Les premières expériences ont été réalisées dans un piston-cylindre 19,1 mm ( $P = 0,7 - 1,5$  GPa) puis dans un piston-cylindre 12,7 mm, afin d'améliorer vitesse de trempe et gradient thermique ( $P = 0,7 - 1,0$  GPa). Quelques expériences à 0,5 GPa ont été effectuées en piston-cylindre 19,1 mm car la pression était trop basse pour un piston-cylindre 12,7 mm. Tous les assemblages expérimentaux utilisés sont similaires, composés de NaCl, verre borosilicaté (Pyrex ou R6) et graphite, avec un remplissage en céramique de MgO (fig. 2.2).

Dans le cas des pistons cylindres, la pression appliquée est une pression solide, donc non-isotrope. La cellule externe en NaCl, à comportement extrêmement fluide à haute température, permet de transformer la contrainte uniaxiale fournie par la presse en pression hydrostatique (isotrope). Le four en graphite, conducteur, permet le chauffage de la charge, par effet Joule ; il est isolé par des cylindres de verre (Pyrex ou R6 à plus basse température).

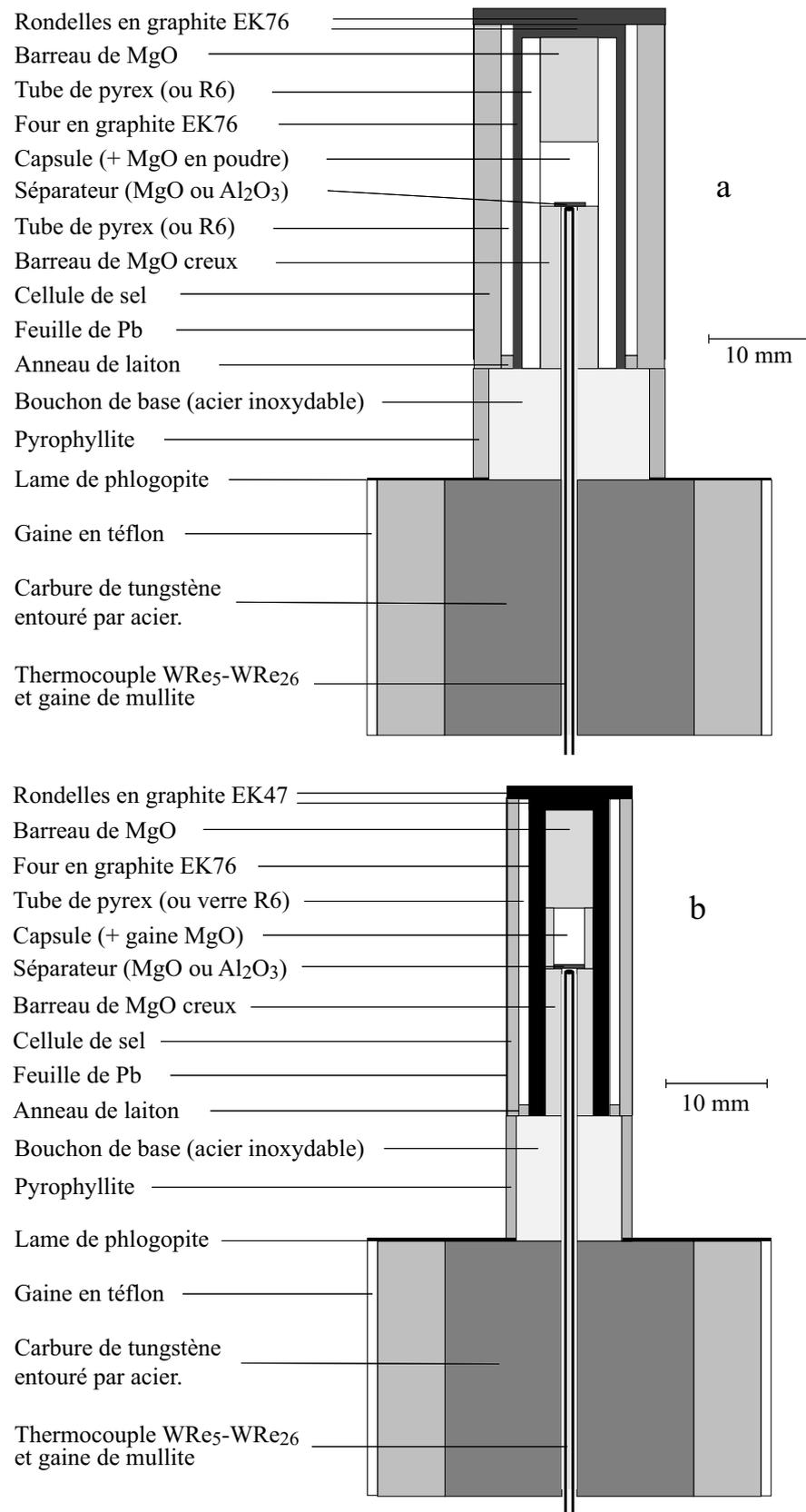


Figure 2.2. Schémas des assemblages pour piston-cylindres (a)  $\frac{3}{4}$ " (19,1 mm) et (b)  $\frac{1}{2}$ " (12,7 mm).

La lame de phlogopite permet d'éviter un court circuit en isolant la base du montage reliée au four en graphite du piston supérieur qui est également en contact avec le four par le haut. La capsule est séparée du thermocouple par une rondelle de MgO ou d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La majorité des expériences a été effectuée dans des capsules doubles Pt-graphite (fig. 2.3), de diamètre externe 5 mm ou 3 mm, plus quelques expériences avec des capsules en alliage AuPd.

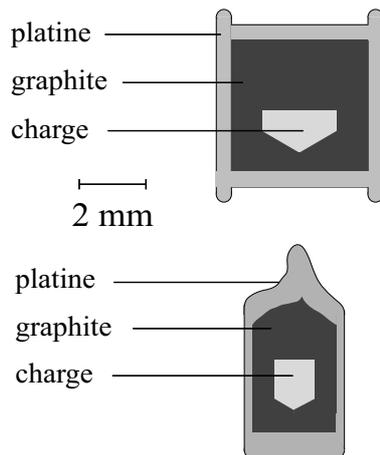


Figure 2.3. Schémas des capsules platine-graphite utilisées : en bas capsule 3 mm, en haut capsule 5 mm.

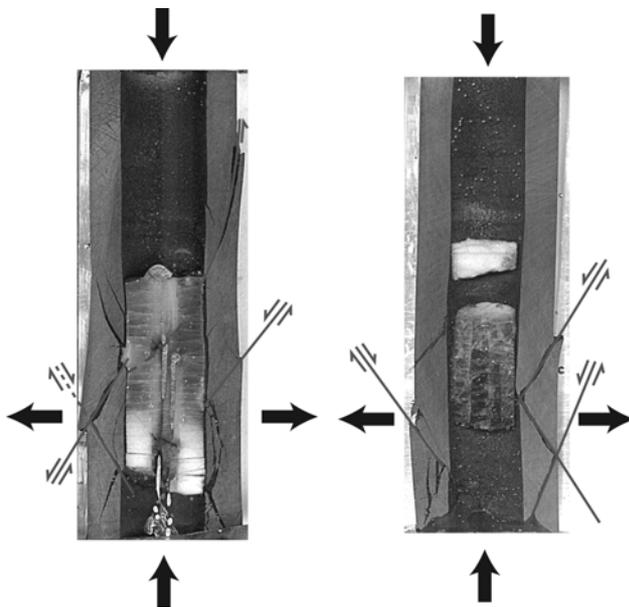
Une pression à froid de 0,3 GPa est appliquée sur l'assemblage expérimental, puis la montée en température est programmée à 50°C/min (quelques essais ont également été faits à 100 et 200 °C/min). La pression est maintenue à 0,3 GPa jusqu'à ce que le Pyrex commence à fluer (baisse de pression), puis elle est augmentée régulièrement, afin d'arriver simultanément au maximum de température et au maximum de pression.

L'arrêt de l'expérience consiste en une baisse brutale de la température (trempe) obtenue par coupure de l'alimentation électrique et ouverture simultanée de la vanne manuelle d'arrivée d'eau, pour accélérer le refroidissement. Lorsque l'assemblage est refroidi, la pression est lentement ramenée à la pression atmosphérique.

#### 2.1.4. Problèmes expérimentaux en piston-cylindre 12,7 mm.

Dans le but de minimiser les gradients de température et d'augmenter les vitesses de trempe, des essais ont été réalisés pour faire des expériences à 1,0 GPa dans un nouveau module piston-cylindre 12,7 mm sans contre-pression. Douze expériences parfaitement réussies ont été réalisées, malgré une fissuration du cœur de carbure de tungstène, puis dans les expériences suivantes, le four s'est fracturé (fig. 2.4). Les mesures de gradient montrent

que le four n'assure plus une chauffe homogène (§ 2.3.2.4), la plupart de ces expériences ne seront donc pas prises en compte dans la suite du mémoire.



*Figure 2.4. Sections d'assemblages expérimentaux piston-cylindre 12,7 mm montrant la fracturation liée à une compression verticale différentielle.*

Les fours les moins endommagés ont été remplis d'une résine époxy, sciés et polis, afin d'identifier l'origine de la fracturation. Les fours présentent des cisaillements obliques à environ  $30^\circ$  (fig. 2.4), qui traduisent une contrainte verticale supérieure à la contrainte horizontale. Cette observation est expliquée par une compression du four, liée à une trop forte porosité des matériaux environnants. Le four supporte ainsi une part plus importante de la contrainte appliquée par le piston. L'existence de failles en extension vers l'extérieur, traduirait une compression différentielle des matériaux, la partie extérieure (Pyrex + NaCl) étant moins dense que la partie intérieure (céramique MgO). La fracturation a lieu à froid, lors de la mise en pression, ce qui a pu être vérifié lors du démontage d'une expérience avant chauffage (démontage rendu nécessaire par la rupture du thermocouple). De plus, ce phénomène de fracturation n'est pas lié au nouveau four et est également observé avec un four "classique" mince.

Plusieurs essais ont été réalisés afin de résoudre le problème, mais aucun ne s'est avéré concluant. Le meilleur résultat a été obtenu en diminuant la porosité de la cellule de sel (2 expériences réussies sur 6). En effet, la masse moyenne des cellules est de 2,725 g, pour un volume de  $1,372 \text{ cm}^3$ , soit une densité de 1,987. La densité de NaCl pur à  $25^\circ\text{C}$  est de 2,165 (Weast et al. 1966), la porosité est donc de 9,0%. Pour les assemblages 19,1 mm, la porosité est de 3,0% environ. Cependant, les premières expériences réalisées, avec des cellules de sel

très poreuses, ne se fracturent pas. En fait, il n'y a aucune différence visible entre les premières expériences réussies et les expériences suivantes avec four fracturé.

Pourquoi ce changement de comportement ? Le seul paramètre qui peut avoir varié est l'ouverture progressive de la fissure observée dans le cœur en carbure de tungstène, qui aurait atteint un stade critique après douze expériences. Cette fissure affecte tout le cœur, et même la première frette en acier entourant le cœur. Elle est remplie d'une couche assez épaisse (mm) d'une matière vitreuse transparente, qui pourrait être du sel compacté. D'où l'hypothèse suivante : le sel remplit la fracture pendant la mise en pression de l'expérience, car l'enceinte n'est pas sous pression, la fracture peut donc s'ouvrir. Cela provoque une augmentation de la porosité à l'extérieur du four, d'où son expansion latérale et sa rupture.

Il semble possible de réaliser des expériences en piston-cylindre 12,7 mm sans contre-pression à 1,0 GPa, en utilisant un four épais. Les avantages du montage utilisé (forte vitesse de trempe §2.4.4, faible gradient §2.3.2.4) sont prometteurs. Cependant deux problèmes doivent être résolus :

- le carbure de tungstène utilisé est beaucoup trop fragile (fracturation à la deuxième expérience). L'ajout d'une contre-pression pourrait limiter la fracturation, mais des expériences sans contre-pression ont été effectuées avec succès dans des conditions similaires (Didier Laporte, com. pers.). Il faut donc probablement changer la qualité du carbure de tungstène.
- il existe une porosité différentielle de part et d'autre du four graphite. Une solution serait de placer des cylindres de pyrex de part et d'autre du four, comme dans les assemblages 19,1 mm (fig. 2.2). Il est aussi possible de diminuer la porosité des cellules de sel ou d'utiliser des anneaux de graphite coulissants afin de compenser les différences de porosité dans le montage (Pickering et al. 1998).

En attendant l'achat de nouveaux cœurs, aucune suite n'a été donnée à l'utilisation d'un piston-cylindre 12,7 mm sans contre-pression dans le laboratoire.

## **2.2. Matériaux de départ.**

### 2.2.1. Choix des matériaux

Deux types de matériaux différents ont été utilisés dans le cadre de ce travail : des mélanges d'oxydes (OCA2, CaHy, CaHyH) et des verres (CaNe, CaNe+2,5H, wh21-liq). L'utilisation de mélanges d'oxydes et de silicates finement broyés est une bonne solution pour les expériences à forte fraction de liquide et haute température. Elle est cependant responsable de l'existence de quelques déséquilibres chimiques (clinopyroxènes non-complètement équilibrés). L'utilisation de verres a été rendue nécessaire pour la composition CaNe en raison de l'impossibilité de synthétiser un oxyde riche en CaO (voir ci-dessous §2.2.2.3.). Pour les compositions CaNe+2,5, CaNe+5, CaNe+10, de l'olivine a été ajoutée au verre CaNe sous forme d'un mélange de fayalite synthétique et d'olivine magnésienne gemme (provenance Birmanie). Toutes les synthèses ont été réalisées dans le four 1-atm 1700°C.

Les poudres sont des mélanges d'oxydes du commerce ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) et de silicates synthétiques ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ). L'eau est ajoutée sous forme d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Les différents oxydes ont été desséchés à l'étuve à 150°C (sauf  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , séché à 110°C) pendant au moins 12 heures, avant d'être pesés dans les proportions calculées, puis broyés et mélangés pendant 20 min environ. Les oxydes simples  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{FeO}$  sont très réactifs et ne peuvent pas être conservés, d'où l'utilisation de silicates. Pour Ca, Na et K, il est possible de trouver dans le commerce les carbonates  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mais l'introduction de ces composés dans les mélanges impose ensuite d'éliminer le  $\text{CO}_2$ .

### 2.2.2. Synthèses de silicates.

#### 2.2.2.1. Synthèse de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ .

Pour tous les matériaux de départ, le sodium a été ajouté sous forme de  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (ab). Les proportions stœchiométriques de carbonates de sodium et d'oxydes d'aluminium et silicium ont été mélangées dans un mortier en agathe. Les poudres ont ensuite été placées dans des creusets en platine, dans un four à 1 atmosphère. La température du four augmente jusqu'à 600°C à raison de 50°C par minute. Le four est maintenu à cette température, qui correspond à la température de décomposition des carbonates, pendant quelques heures puis porté ensuite à 1100°C pendant trois jours. Le produit obtenu est ensuite finement broyé et utilisé dans les mélanges d'oxydes et pour la réalisation des verres. Il ne s'agit probablement pas d'albite, très difficile à cristalliser, mais d'un mélange d'alumine et de silicates de sodium.

#### 2.2.2.2. Synthèse de $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

De façon similaire au sodium, le potassium a été ajouté sous forme de  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (or), synthétisé dans les mêmes conditions que  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Une observation au microscope montre la présence de cristaux de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans un verre silicaté.

#### 2.2.2.3. Synthèse de $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .

Le calcium est ajouté dans les mélanges d'oxydes sous forme de diopside  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (di), synthétisé à partir d'un mélange de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaCO}_3$  finement broyés, décarbonaté à  $1000^\circ\text{C}$ , chauffé à  $1480^\circ\text{C}$  pendant 30 min, rebroyé, rechauffé à  $1480^\circ\text{C}$  pour 30 min. Le verre obtenu est incolore et homogène ; il est broyé et cristallisé à  $1285^\circ\text{C}$  pendant 24 heures (Eckert et al. 1991). Le résultat de la synthèse a été contrôlé par diffraction des rayons X ; tous les pics ont pu être attribués au diopside. La composition CaNe est trop riche en Ca et pauvre en silice pour permettre l'ajout de Ca sous forme diopside. Des essais pour synthétiser à 1 atm de la wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  n'ont pas permis d'obtenir un matériau homogène à cause de la formation concurrente de silicates calciques très hygroscopiques (larnite,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ). La synthèse d'akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  est plus facile mais donne des produits inhomogènes. Devant les difficultés rencontrées, j'ai choisi de synthétiser la composition CaNe sous forme de verre.

#### 2.2.2.4. Synthèse de $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ .

La fayalite  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  est le porteur du fer divalent dans les mélanges d'oxydes. Elle est obtenue à partir d'un mélange de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  finement broyé, chauffé à  $1120^\circ\text{C}$  dans un creuset Pt pré-équilibré en fer, sous une fugacité d'oxygène contrôlée pendant 48 heures. La fugacité d'oxygène doit être comprise entre les tampons QFM et QFI ; une fugacité telle que  $\log f_{\text{O}_2} = -12,50$  a été choisie (Kägi 2000).

### 2.2.3. Préparation des verres

Les trois verres de départ (CaNe, CaNe+2,5H, wh21-liq) ont été préparés selon la même procédure, à partir d'un mélange de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  et  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  séchés à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. Après 10 min de broyage sous alcool dans

un mortier en agate, le mélange est placé dans un creuset en platine pré-équilibré avec un basalte et décarbonaté à 1100°C pendant 2 heures à l'air libre. Le four est alors monté sous atmosphère contrôlée au dessus du liquidus estimé (1390°C pour CaNe, 1350°C pour CaNe+2,5H, 1310°C pour wh21-liq) pour une durée d'une demi-heure. Les 3 synthèses ont été réalisées de façon à obtenir un rapport  $Fe^{3+}/Fe^{total}$  égal à 0,2 ; la fugacité d'oxygène correspondante est calculée à partir de la composition du liquide (Kress et Carmichael 1991) puis convertie en pourcentages de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> dans le flux gazeux (Deines et al. 1974). A la fin de la fusion, le creuset Pt est sorti du four et aussitôt trempé dans un béccher d'eau froide. Le verre est alors détaché du creuset, broyé pendant 10 min et replacé dans le creuset, afin de réaliser une nouvelle fusion de 20 à 30 min. L'utilisation d'une deuxième fusion et un broyage très soigné permettent l'homogénéisation des verres, car les durées choisies pour les fusions ne sont pas suffisantes pour permettre une homogénéisation à grande échelle par diffusion (vérifié sur le verre CaNe+2,5H à partir d'analyses microsonde du verre intermédiaire). Après la seconde fusion, le creuset est trempé et le verre broyé 10 min. Dans le cas des produits de départ hydratés (CaNe+2,5H, wh21-liq), l'eau est ensuite ajoutée sous forme d'hydroxyde d'alumine Al(OH)<sub>3</sub>. Celui-ci est séché à l'étuve à 110°C pendant 24 heures puis mélangé au verre broyé pendant 10 min, en terminant avec très peu d'alcool pour éviter une sédimentation différentielle des particules.

## **2.3. Contrôle des paramètres intensifs (T, P, fO<sub>2</sub>).**

### *2.3.1. Mesure de la pression et de la température.*

Pour les expériences en autoclave à chauffage interne, la pression de gaz (N<sub>2</sub>) appliquée est mesurée à l'aide d'une cellule en manganine. L'incertitude est inférieure à 0,005 GPa (Vielzeuf et Clemens 1992). Pour les expériences en piston-cylindre, la pression est mesurée au niveau du circuit hydraulique à l'aide d'un capteur de pression à jauges métalliques. Le rapport entre pression d'huile et pression solide appliquée à l'assemblage est égal au rapport des surfaces du vérin (qui actionne le piston) et du piston. Les frictions entre le piston et le cœur peuvent être à l'origine de pertes de pression, nécessitant un étalonnage des assemblages expérimentaux. Cependant, de façon générale, l'utilisation de NaCl + Pb comme transmetteur de pression conduit à des frictions négligeables et ne nécessite pas de corrections de pression (Johannes et al. 1971, McDade et al. 2002). Bien que la précision sur les mesures soit

meilleure que 0,01 GPa, la valeur de 0,05 GPa est utilisée comme incertitude, en tenant compte d'éventuelles frictions.

Les mesures de températures sont effectuées à l'aide d'un thermocouple de type C (W<sub>74</sub>Re<sub>26</sub>/W<sub>95</sub>Re<sub>5</sub> - pistons-cylindres) ou de type B (PtRh<sub>6</sub>/PtRh<sub>30</sub> – autoclave et four 1 atm) isolé par une gaine en mullite ou en alumine. Les erreurs sur les mesures des températures peuvent être rapportées à deux causes principales :

- une incertitude liée à l'étalonnage du thermocouple et à l'électronique du régulateur, cette incertitude est probablement faible, de l'ordre de quelques degrés (2-3°C au maximum), le thermocouple WRe utilisé étant calibré.
- des erreurs liées à l'existence de gradients dans les assemblages expérimentaux ; ces erreurs sont étudiées en détail dans le paragraphe 2.3.2. Elles sont faibles en autoclave et four, plus importantes en piston-cylindre. De manière générale, l'existence de gradients va être à l'origine de deux types d'erreurs :
  - une erreur systématique liée à l'écart entre le thermocouple et l'échantillon, qui n'ont a priori aucune raison d'être à la même température. Cette erreur peut être minimisée ou corrigée.
  - une incertitude liée au gradient de température dans la charge expérimentale : si celle-ci est suffisamment grande, la capsule ne sera pas à une température homogène. Le gradient dans les capsules peut atteindre 15°C en piston-cylindre.

Compte tenu de ces erreurs, les incertitudes sur les températures sont estimée à 5°C en four et autoclave et 15°C en piston-cylindre.

### 2.3.2. Structure thermique des assemblages haute-pression.

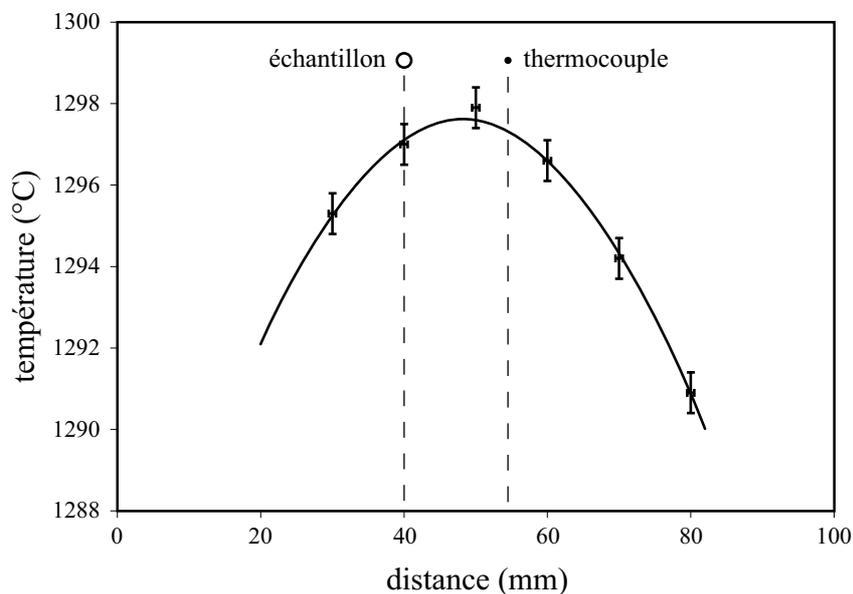


Figure 2.5. Profil de température à 1300 °C dans le four utilisé pour les expériences. L'écart de température entre le thermocouple et l'échantillon est inférieur à 1 °C (mesures Hugues Cabane, 2001).

Dans le cas des fours à 1 atm, le gradient de température au niveau du point chaud est très faible, au maximum quelques degrés par cm (fig. 2.5).

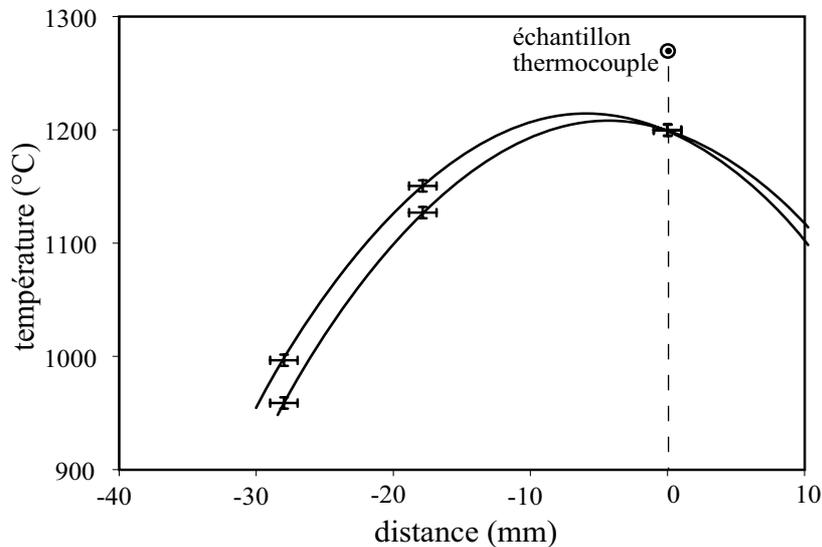


Figure 2.6. Profil de température dans l'autoclave à chauffage interne à 1200 °C – 0,5 GPa. Courbe supérieure début de l'expérience, courbe inférieure fin de l'expérience.

Pour les expériences en autoclave, les gradients de température sont également faibles au niveau du point chaud, ce qui est confirmé par la répartition très homogène des phases. L'existence d'un gradient à grande distance du point chaud a été utilisée pour placer des capsules et réaliser certaines expériences à basse température. La présence de trois thermocouples dans le four permet d'évaluer les gradients, la figure 2.6 montre l'exemple de mesures réalisées à 1200°C – 0,5 GPa. Au niveau du thermocouple supérieur, le gradient de température est de l'ordre de 5 °C par mm. Si la partie de la capsule correspondant à la charge (environ 1 mm de long) est placée exactement au niveau du thermocouple, le gradient de température dans la charge est inférieur à 5 °C.

#### 2.3.2.1. Mesure de gradients dans les assemblages pour piston-cylindres.

Dans les assemblages piston-cylindre, la température est beaucoup moins homogène et la distribution de température est caractérisée par des gradients horizontaux et verticaux. Ces gradients peuvent être minimisés en réduisant le diamètre interne du four en graphite (ce qui a été fait en utilisant des assemblages 12,7 mm avec un four épais) ou en utilisant des fours "en escalier".

Au cours de ma thèse, des mesures de gradient ont été effectuées dans les différents assemblages piston-cylindre afin :

- de mieux connaître la structure thermique des assemblages expérimentaux.
- d'évaluer la précision des mesures de température.
- d'appliquer une correction sur les mesures de température des expériences effectuées lors du stage de DEA (pour lesquelles l'écart entre thermocouple et charge était important)
- de concevoir des montages pour lesquels la température mesurée par le thermocouple est la plus proche possible de celle réellement subie par la charge.

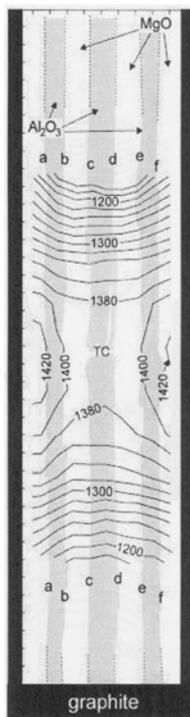


Figure 2.7. Variation de la température à l'intérieur du four pour un montage piston-cylindre 19,1 mm (travaux de Watson et al. 2002).

Des études ont montré que la température est légèrement plus élevée au contact du four qu'au centre (Watson et al. 2002, fig. 2.7) ; le gradient latéral demeure cependant assez faible (l'écart de température à l'intérieur du four est d'environ 30°C à mi-hauteur d'un assemblage de 19,1 mm de diamètre). Ce gradient a peu d'importance pour les capsules de faible diamètre (3 ou 5 mm), toujours parfaitement centrées grâce aux autres pièces de l'assemblage. J'ai cherché à mesurer le gradient le plus important, celui observé le long de l'axe du four, en utilisant un assemblage ne contenant pas de capsule (fig. 2.8).

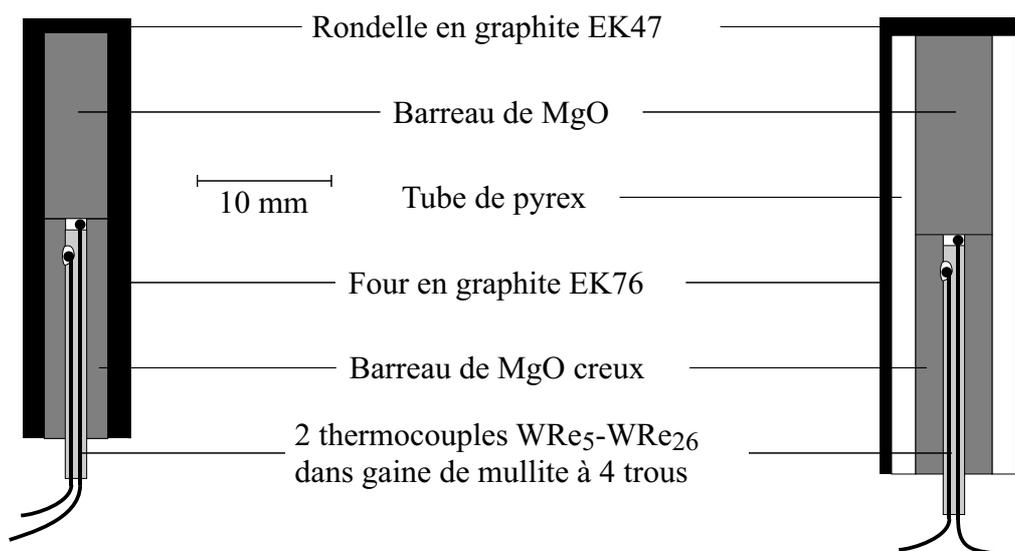


Figure 2.8. Assemblages à deux thermocouples pour la mesure des températures dans les montages 12,7 mm et 19,1 mm.

Le gradient de température est mesuré à l'aide de deux thermocouples placés dans une gaine en mullite à 4 trous et dont les positions relatives ont été repérées précisément. Les études antérieures montrent que le profil de température est approximativement parabolique (Watson et al. 2002). Il faut donc au moins trois points de mesure soit deux expériences avec un thermocouple de référence en commun pour le déterminer. Ces expériences sont extrêmement délicates, l'assemblage interne étant assez fragile (environ 1 échec sur 3 expériences). Trois expériences ont été réalisées pour l'étude de l'assemblage 19,1 mm, trois pour l'étude de l'assemblage 12,7 mm à four épais. Dans la suite, les températures seront données en fonction des distances pré-expérience, de façon à pouvoir comparer avec les distances dans les montages expérimentaux. En fait, des mesures de longueur sur assemblages imprégnés et sciés montrent que le raccourcissement est relativement faible (un peu moins de 10%).

| Expérience | Assemblage         | P (GPa)   | T (°C)     | commentaires        |
|------------|--------------------|-----------|------------|---------------------|
| tc01       | 19,1 mm            | 1,0 - 1,5 | 800 - 1500 |                     |
| tc02       | 19,1 mm            | 1,0       | 800 - 1200 | faux-contact        |
| tc03       | 19,1 mm            | 1,0       | 800 - 1400 |                     |
| tc04       | 12,7 mm four épais | 1,0       | 800 - 1400 |                     |
| tc05       | 12,7 mm four épais | 1,0       | 800 - 1100 | four brisé à 1100°C |
| tc06       | 12,7 mm four épais | 1,0       | 600 - 1400 | four brisé          |

Tableau 2.1. Liste des expériences de mesure de gradient.

### 2.3.2.2. Gradients dans les assemblages 19,1 mm.

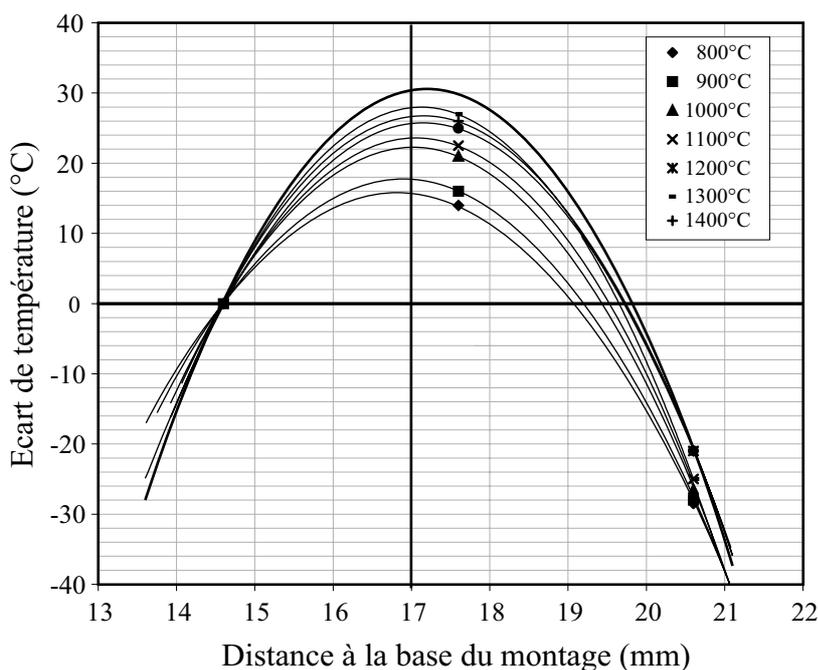


Figure 2.9. Variation de la température en fonction de la position dans un assemblage piston-cylindre 19,1 mm à 1,0 GPa. La courbe en trait gras représente l'enveloppe extrême des mesures à 1400°C, en considérant une incertitude maximum. Les profils à 1300 et 1400 °C sont à prendre avec précaution : sur une des expériences, le gradient était initialement plus faible et est revenu à des valeurs élevées, cohérentes avec les mesures à plus basse température, au bout de quelques heures. Le point de référence ("base du montage") correspond au contact entre le bouchon en inox et la base du four en graphite.

Les profils verticaux déterminés à partir des expériences tc01 et tc03 sont représentés sur la figure 2.9. Le point chaud est à 17 mm de la base du montage, au-milieu de la partie en graphite (four + rondelles supérieures) et semble se déplacer très légèrement avec la température. Les résultats ont été comparés avec des expériences similaires (non-publiées) réalisées dans le laboratoire sur des assemblages légèrement différents, pour des températures de 900-1000 °C (figure 2.10). Les données de la figure 2.9 sont très similaires à celle de D.Vielzeuf (1990, com. pers.) bien que son montage soit légèrement différent (partie interne du four un peu plus courte). Globalement, le gradient de température est estimé à 8-9°C/mm sur les 4 mm entourant le point chaud, pour des températures comprises entre 1000 et 1400°C (modèle "MgO seul").

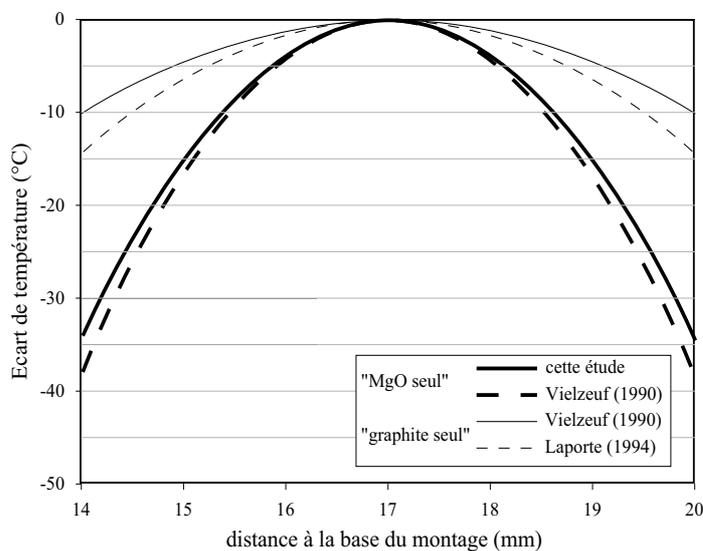


Figure 2.10. Comparaison des profils de température déterminés au LMV dans les assemblages piston-cylindre 19,1 mm, pour une température comprise entre 900 et 1000°C. Les courbes en trait gras représentent des mesures avec des remplissages MgO, les traits fins représentent des mesures avec des assemblages contenant du graphite. Pour toutes ces mesures, les données ont été modélisées par une parabole qui a été translatée, afin que son sommet soit à 17 mm ; ceci afin de pouvoir directement comparer les gradients

Cependant, ces mesures ne prennent pas en compte l'effet de la capsule, en métal (Au, Pt, AuPd) ou en graphite, bons conducteurs de la chaleur, qui devrait égaliser les températures et diminuer les gradients. Une autre série d'expériences est caractérisée par la présence d'un gros cylindre de graphite (ex. environ 8 mm de haut et 8 mm de diamètre) au centre du four (Vielzeuf, 1990, com. pers., Laporte 2004). L'effet est très important et conduit à des gradients beaucoup plus faibles (fig. 2.10), inférieurs à 3°C/mm sur les 4 mm entourant le point chaud (modèle "graphite seul").

L'étude de la variation de composition des olivines dans les expériences de fusion à 0,5 GPa (§ 2.3.2.4) conduit à des gradients d'environ  $20 \pm 10^\circ\text{C}$  sur l'ensemble de la charge. Le modèle thermique d'après les expériences tc01-tc03 prévoit des gradients d'environ 15°C dans la charge, alors que le modèle thermique d'après les expériences contenant du graphite prévoit des gradients inférieurs à 4°C. De plus, en corrigeant la température des expériences réalisées

en DEA (§ 2.3.2.3) avec le modèle "MgO seul", ces expériences sont cohérentes avec les expériences réalisées ensuite dans un montage minimisant les écarts de températures. En conclusion, la structure thermique des assemblages est probablement proche du modèle "MgO seul" étudié ici ; les valeurs données dans le tableau 2.2 sont celles de ce modèle. Sur les nouvelles expériences, les charges sont systématiquement analysées à la base pour s'affranchir des gradients et l'incertitude sur les mesures de températures est estimée à 10°C (décalage thermocouple-capsule + incertitudes de lecture).

| Appareillage            | dT/dx (°C/mm) | ΔTc (°C) | ΔTth (°C)          | δT (°C) |
|-------------------------|---------------|----------|--------------------|---------|
| Four                    | 0,2           | 0,2      | 0,2                | 2       |
| Autoclave               | 5             | 5        | gradient latéral ? | 5       |
| <i>piston-cylindres</i> |               |          |                    |         |
| 12,7 mm (standard)      | 17            | -26      | -17                | 10      |
| 12,7 mm (nouveau)       | 2             | -4       | -3                 | 5       |
| 19,1 mm (DEA)           | 23            | -15      | -29                | 15      |
| 19,1 mm (Pt 5mm)        | 10            | -14      | -2                 | 10      |
| 19,1 mm (Pt 3mm)        | 10            | -15      | 6                  | 10      |
| 19,1 mm (AuPd)          | 6             | 0        | 10                 | 10      |

*Tableau 2.2. Gradients de température dans les différents assemblages utilisés :  
dT/dx : gradient de température autour de l'échantillon (sur 1mm de part et d'autre)  
ΔTc charge : variation de température sur l'ensemble de la charge  
ΔTth : écart de température entre le thermocouple et le centre de la charge  
δT : incertitude sur les mesures de température*

### 2.3.2.3. Corrections des températures pour les expériences réalisées en DEA.

Une série d'expériences antérieures (ak01 – ak16, Médard 2000) a été utilisée dans le diagramme de phases de la composition CaHy (§4.1.4.1). Dans ces expériences, le thermocouple était approximativement situé au niveau du point chaud et les capsules étaient assez éloignées du point chaud. Les températures ont été corrigées (tableau 2.3) à l'aide des profils de températures et des données suivantes :

- la position exacte du thermocouple, fixée à 16,1 mm de la base du montage dans toutes les expériences.
- l'épaisseur de la rondelle de MgO séparant capsule et thermocouple.
- les distances au sein de la capsule (Pt, graphite, hauteur de la charge). Ces distances ont été mesurées sur échantillon et corrigées d'une compression de 10%. Le taux de compression choisi est celui mesuré sur les expériences de mesure de gradient (variation de la longueur totale du four et de la distance entre les deux thermocouples)

| Expérience  | T nominale  | T recalculée | T Ford      |
|-------------|-------------|--------------|-------------|
| ak01        | 1280        | 1214         | 1159        |
| <b>ak02</b> | <b>1400</b> | <b>1383</b>  | <b>1340</b> |
| <b>ak03</b> | <b>1440</b> | <b>1412</b>  | <b>1386</b> |
| <b>ak08</b> | <b>1450</b> | <b>1398</b>  | <b>1386</b> |
| ak09        | 1490        | 1461         |             |
| ak10        | 1530        | 1499         |             |
| ak11        | 1480        | 1444         |             |
| <b>ak12</b> | <b>1450</b> | <b>1421</b>  |             |
| ak13        | 1480        | 1447         |             |
| <b>ak14</b> | <b>1420</b> | <b>1386</b>  | <b>1392</b> |
| ak15        | 1440        | 1406         |             |
| ak16        | 1410        | 1388         |             |
| akh17       | 1300        | 1287         |             |
| akh18       | 1375        | 1356         |             |
| akh19       | 1400        | 1389         |             |
| akh20       | 1325        | 1311         |             |
| akh21       | 1400        | 1386         |             |
| akh22       | 1385        | 1365         |             |
| akh23       | 1425        | 1416         |             |

Tableau 2.3. Correction des températures pour les expériences de Médard (2000). Les températures obtenues à l'aide du géothermomètre de Ford et al. (1983) sont données pour comparaison. Les expériences surlignées sont celles utilisées dans le chapitre 4.

#### **2.3.2.4. Gradients dans les assemblages 12,7 mm.**

Les assemblages 12,7 mm, plus étroits, sont considérés comme moins sensibles aux problèmes de gradients de température, ils sont notamment caractérisés par des gradients latéraux négligeables (Watson et al. 2002). De plus, au vu des résultats sur les assemblages 19,1 mm, la présence de matériaux bon conducteurs (par exemple le graphite) diminue fortement les gradients de température. Afin d'obtenir les gradients les plus faibles possibles, un nouveau montage 12,7 mm comprenant un four en graphite très épais (fig. 2.2) a été testé. Ce montage n'a malheureusement pu être utilisé que pour un nombre limité d'expériences, avant que se produisent des phénomènes de fracturation du four en graphite (§ 2.1.4). Une expérience de mesure de gradient a pu être effectuée sans fracturation du four, par contre les deux suivantes présentaient des fours fracturés. Dans la deuxième expérience, une brusque hausse de l'écart de température entre les deux thermocouples (passage de -7,6°C à -36,5°C) associée à une hausse de la puissance a eu lieu lors du palier de température à 1100°C. La troisième expérience est caractérisée par des écarts de température très importants (-40 à -100°C sur 6 mm autour du point chaud) : la fracturation du four perturbe fortement la structure thermique de l'assemblage. Cependant, les deux premières expériences de mesure de gradient peuvent être utilisées pour évaluer les profils de température dans le cas de fours non fracturés, pour des températures inférieures à 1100 °C (fig. 2.11).

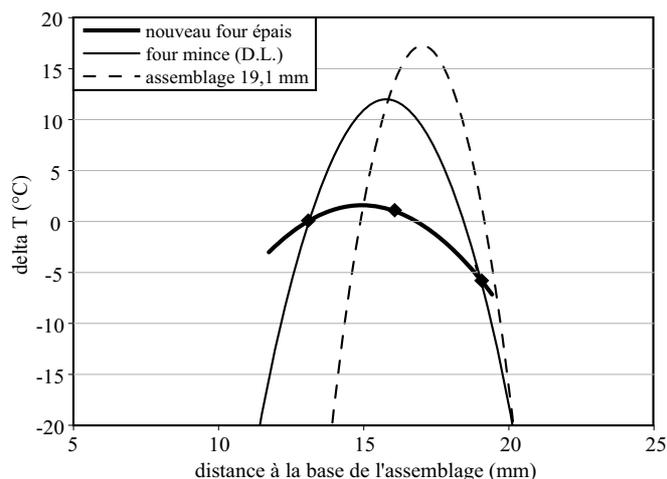


Figure 2.11. Profils de température dans un assemblage piston-cylindre 12,7 mm à 1000°C. Comparaison du nouveau four épais avec l'ancien four mince et les assemblages 19,1 mm. Pour les assemblages 12,7 mm, le point de référence ("base du montage") correspond au contact entre le bouchon en inox et la base du four en graphite. Le gradient mesuré dans les assemblages 19,1 mm a été translaté, afin que le maximum de température soit vers 15 mm.

Comparés aux gradients dans les assemblages 19,1 mm ou aux gradients dans des assemblages 12,7 mm à four mince (D.Laporte, com. pers. 2003), les gradients dans le nouveau montage semblent très faibles. En moyenne, le gradient est d'environ 1°C/mm sur 2 mm aux environs du point chaud, situé vers 15 mm, milieu géométrique de l'ensemble four + rondelles graphite, ce qui se traduirait par environ 4 °C de gradient dans les capsules. Ce montage est bien meilleur en terme d'homogénéité des températures que le montage 19,1 mm et que le montage 12,7 mm avec four mince. Les gradients peuvent être déterminés de façon indirecte dans les expériences de fusion (série wh), pour lesquelles la composition de l'olivine varie rapidement avec le taux de fusion, donc la température (fig. 5.7). La variation de Mg# entre la base et le sommet est en moyenne de  $0,4 \pm 0,4$  ( $2\sigma$ ), ce qui correspond à un écart de température de  $10 \pm 10^\circ\text{C}$  sur 1,5 mm de charge, un peu plus élevé que la valeur mesurée (4°C).

### 2.3.3. Détermination et contrôle de la fugacité d'oxygène.

Pour le calcul des fugacités, la référence utilisée est le tampon QFM (O'Neill 1987), avec un terme de pression ajouté (Huebner 1971).

#### 2.3.3.1. Choix des conteneurs – pertes en fer

Pour les expériences à haute-pression, haute-température, le conteneur utilisé doit assurer une parfaite conservation de la composition de la charge (c'est à dire être totalement inerte et imperméable aux gaz) et être stable à haute température. Malheureusement aucun

matériau connu ne correspond parfaitement à ces critères. Toutes les expériences ont été réalisées au-dessus du point de fusion de l'or, matériau (presque) idéal pour les expériences à "basse" température (jusqu'à 1064°C à 1 atm). Les capsules métalliques (Pt, alliages Au-Pd) sont connues pour former des alliages avec le fer à haute température, ce qui conduit à une diminution de la teneur en fer de l'échantillon (Merrill et Wyllie 1973, Johannes et Bode 1978, Jaques et Green 1980, Kawamoto et Hirose 1994). Le platine s'allie extrêmement facilement avec le fer ; des expériences dans lesquelles le platine est entré en contact avec le liquide par des filons recoupant un conteneur en graphite montrent des pertes supérieures à 50% en 24 heures dans l'ensemble de la charge (Médard 2000). Il ne peut donc pas être utilisé comme conteneur ; il est employé pour les expériences à pression atmosphérique, mais après avoir été "pré-équilibré" (expériences utilisant le même liquide et les mêmes conditions de  $f_{O_2}$  que la vraie expérience, qui a lieu ensuite, Grove 1981).

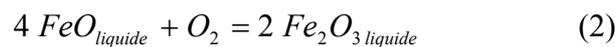
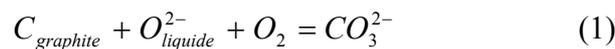
Une alternative est d'utiliser des doubles conteneurs Pt/graphite (fig. 2.3) : le graphite interne empêche le contact du fer avec le platine, tandis que le platine externe limite la circulation des fluides. C'est la configuration "classique" pour les expériences de fusion du manteau. Les inconvénients de cette technique sont liés à la faible fugacité d'oxygène imposée (§2.3.3.3) et à la réactivité du graphite avec les fluides (§3.4).

Une autre possibilité est d'utiliser des capsules en alliages Au-Pd ( $Au_{50}Pd_{50}$ ,  $Au_{75}Pd_{25}$ ,  $Au_{80}Pd_{20}$ ,  $Au_{90}Pd_{10}$ ), qui ont l'avantage de ne pas réagir avec les fluides. Les pertes de fer dans de telles capsules varient entre 0% et 40% pour des expériences d'environ 24 heures (Kawamoto et Hirose 1994, Gaetani et Grove 1998, Kägi 2000, Hirose et Kawamoto 1995). Elles dépendent essentiellement de la composition de l'alliage, de la température, de la  $f_{O_2}$  et de la durée de l'expérience. Les alliages les plus riches en Pd sont le plus susceptibles de s'allier avec le fer : les pertes de fer varient d'un facteur 2 entre l' $Au_{90}Pd_{10}$  et l' $Au_{75}Pd_{25}$  (Kawamoto et Hirose 1994). Les pertes de fer sont également fortement dépendantes de la  $f_{O_2}$  : dans des capsules  $Au_{90}Pd_{10}$ , les pertes varient de 2 % pour une poudre hydratée oxydée à 40 % pour une poudre anhydre préalablement équilibrée en capsule graphite (Kawamoto et Hirose 1994). Une série d'expériences hydratées (bth01 à bth16) a été effectuée en capsules  $Au_{50}Pd_{50}$  pour des durées très courtes comprises entre une demi-heure et une heure (§3.3.2).

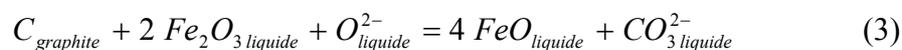
### 2.3.3.2. Fugacité d'oxygène dans des conteneurs graphite : théorie

A haute pression, l'utilisation de conteneurs en graphite permet d'imposer une fugacité d'oxygène maximale donnée par le tampon CCO (Holloway et al. 1992), inférieure à celles des tampons QFM et NNO. Dans le cas de la saturation en fluides, on sera exactement sur le tampon CCO. Cependant, dans le cas d'expériences anhydres ou sous-saturées en fluides, aucun contrôle n'est effectué sur la valeur minimale de la fugacité d'oxygène, bien que certains auteurs supposent que l'on reste dans le champ de stabilité de la wüstite (Takahashi 1980).

Un calcul de la fugacité d'oxygène dans des liquides silicatés en équilibre avec du graphite a été proposé dans le cas de liquides tholéitiques (Holloway et al. 1992). Dans un tel système, la fugacité d'oxygène sera contrôlée par les deux éléments à degré d'oxydation variable : C (graphite, CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dissous) et Fe (composants FeO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le liquide, voire Fe métal). Les deux équilibres rédox fondamentaux sont :



Lors d'une expérience, la fugacité d'oxygène sera contrôlée par la réaction :



La fugacité d'oxygène peut être calculée à partir de l'équilibre (1) ou de l'équilibre (2), les deux calculs convergent par avancement de la réaction (3).

La réaction (1) peut-être divisée en deux étapes :

- l'oxydation du carbone :



la constante d'équilibre K<sub>1</sub> en fonction de P et T est calculée par Holloway et al. (1992)

- la dissolution du CO<sub>2</sub>



c'est un paramètre qui dépend de la composition du liquide, pour les compositions appauvris comme CaHy, j'ai utilisé une constante d'équilibre  $K_{II}$  mesurée sur des basaltes tholeiitiques (Pan et al. 1991). Pour les compositions plus alcalines (CaNe, produits de fusion d'OCA2), j'ai utilisé une composition de leucitite à olivine, riche en CaO (14,34%) et alcalins ( $Na_2O + K_2O = 6,65 \%$ ), en milieu oxydant. Cette composition (Thibault et Holloway 1994) est assez proche des compositions expérimentales étudiées.

Le calcul de la fugacité d'oxygène en fonction de la teneur en  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  du liquide correspond à la réaction (2). Une équation semi-empirique reliant la  $f_{O_2}$  au rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en fonction de la température et de la pression, en tenant compte de l'influence des autres composants du liquide a été proposée par l'équipe de Carmichaël à Berkeley. J'ai utilisée les données les plus récentes (Kress et Carmichael 1991), valables pour des liquides dont les compositions varient de roches basiques très alcalines jusqu'à des andésites.

Pour une composition de liquide donnée, un rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  initial donné, le calcul donne la  $f_{O_2}$  à l'équilibre, le rapport  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  à l'équilibre ainsi que la teneur en  $CO_2$  du liquide final. En effet, tout liquide obtenu en container graphite contiendra un peu de  $CO_2$  à cause de la réaction (3).

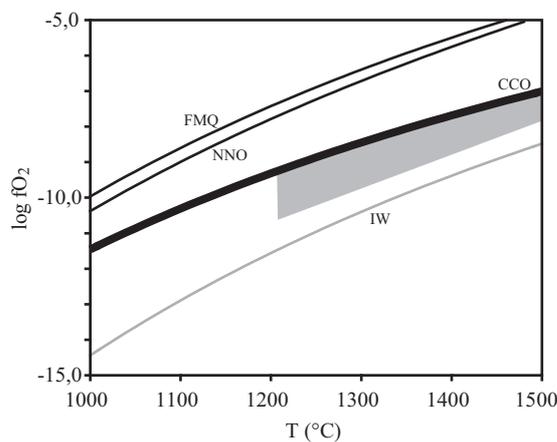


Figure 2.12. Variation de la  $f_{O_2}$  en fonction de la température à 1,0 GPa pour les tampons les plus courants. Données de O'Neill (1987), O'Neill et Pownceby (1993), Jakobsson et Oskarsson (1994), Huebner (1971). Les fugacités expérimentales sont indiquées par le champ grisé.

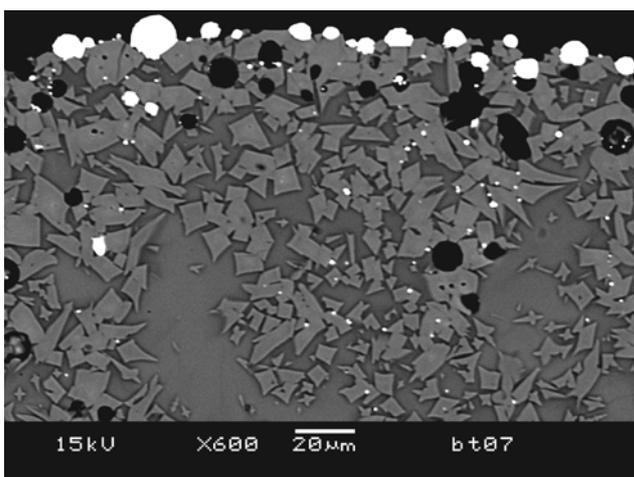
### 2.2.3.3. Fugacité d'oxygène dans des conteneurs graphite : discussion

Les calculs ont été effectués pour chaque composition de départ anhydre (CaHy, CaNe), puis j'ai vérifié que la cristallisation de quelque % d'olivine ou de clinopyroxène changeait très peu le résultat. Tous les matériaux de départ ont un rapport  $Fe^{3+}/Fe^{total} = 0,2$ . Pour la

composition CaHy, l'état d'équilibre vers 1400°C et 1 GPa correspond à un rapport  $Fe^{3+}/Fe^{total} = 0,05$ , une fugacité d'oxygène d'environ QFM-2,5 et une teneur en CO<sub>2</sub> dissous de 0,17-0,20 %. Pour la composition CaNe, l'état d'équilibre entre 1200°C et 1300°C correspond à un rapport  $Fe^{3+}/Fe^{total} = 0,05$ , une fugacité d'oxygène d'environ QFM-2,9 et une teneur en CO<sub>2</sub> dissous de 0,17 %. Les valeurs de fugacité obtenues sont comprises entre 0,7 et 1,2 unités log au-dessus du tampon IW (Fe métal – FeO wüstite, O'Neill et Pownceby 1993, Huebner 1971).

La fugacité d'oxygène dans les expériences sur la composition CaHy est probablement un peu plus faible, car des billes de fer métallique apparaissent dans certaines expériences superliquidus réalisées en DEA (expériences ak11, ak13 et ak15 de Médard 2000), traduisant un équilibre sur le tampon IW. Un autre moyen de vérifier les calculs de fugacité dans les expériences contenant de l'olivine est de calculer le coefficient de distribution du fer et du magnésium entre l'olivine et le liquide (§ 2.4.1). Dans les expériences sur la composition CaHy, les Kd calculés correspondent aux valeurs d'équilibre en considérant que tout le fer est sous forme réduite  $Fe^{2+}$  (contre 5% du fer sous forme oxydée d'après les calculs).

Par contre, pour les expériences sur la composition CaNe, les coefficients de partage olivine / liquide calculés sont en très bon accord avec les Kd attendus (Ulmer 1989), en tenant compte des proportions de  $Fe^{3+}$  estimées, à l'exception de 3 expériences réalisées avec un matériau de départ moins oxydé ( $Fe^{3+}/Fe^{total} = 0,1$ ) qui sont saturées en fluides et présentent de petites billes de fer métal (fig. 2.13). Ces trois expériences ne sont pas prises en compte dans la suite du mémoire.



*Figure 2.13. Expérience de longue durée avec un matériau de départ peu oxydé. La charge est saturée en CO<sub>2</sub> (forme arrondie + bulles) et montre de petites billes de fer métal en périphérie. Expérience bt07 / 0,5 GPa / 1260 °C.*

Dans le cas d'expériences hydratées sous-saturées en eau (cas des expériences de fusion), la fugacité d'oxygène sera comprise entre la fugacité calculée dans le cas anhydre et

la fugacité dans le cas de la saturation en fluides. La fugacité d'oxygène dans le cas anhydre peut être calculée à partir du modèle de Holloway et al. (1992). Dans l'exemple de l'expérience wh33 (1300°C / 1 GPa), l'état d'équilibre est caractérisé par une  $f_{O_2}$  de  $10^{-9,30}$ , soit QFM-2,6. Dans le cas de la saturation en fluides C-O-H, Blundy et al. (1991) ont montré que la présence d'eau a peu d'importance et que la fugacité est pratiquement égale à celle du tampon Graphite-CO-CO<sub>2</sub> (CCO). A 1300°C et 1 GPa, la fugacité d'oxygène du tampon CCO est de  $10^{-8,4}$ , soit QFM-1,7 (Jakobsson et Oskarsson 1994), valeur identique à celle obtenue pour un fluide C-O-H en équilibre avec du graphite (Ulmer et Luth 1991). La fugacité d'oxygène dans les expériences de fusion peut donc être estimée entre QFM-1,5 et QFM-3.

Les calculs effectués avec le modèle d'Holloway et al. (1992) prédisent des teneurs non négligeables en CO<sub>2</sub> dans les expériences anhydres, de l'ordre de 0,15 – 0,2 %. La présence de CO<sub>2</sub> dissous ne peut pas être évitée dans les expériences en capsules graphite, mais les faibles quantités auront peu d'influence sur les relations de phases. De plus, les magmas basaltiques contiennent toujours de faibles quantités de fluides dissous, jusqu'à 0,13 % de CO<sub>2</sub> dans les MORB (Jambon 1994) voire 0,65 % de CO<sub>2</sub> dans les OIB (Jambon 1994, Gerlach et Graeber 1985). La présence de CO<sub>2</sub> se traduit dans les expériences à forte cristallinité et faible vitesse de trempe (par exemple les expériences en autoclaves) par la formation de nombreuses bulles entre les cristaux.

## **2.4. Obtention et préservation des équilibres thermodynamiques.**

### 2.4.1. Equilibre thermodynamique – coefficients de partage.

Un système en équilibre thermodynamique est caractérisé par deux propriétés fondamentales : il est constitué de phases homogènes et le potentiel chimique d'un élément donné est identique dans toutes les phases. Bien que certains phénomènes géologiques soient des phénomènes en déséquilibre, la fusion partielle du manteau est généralement considérée comme un phénomène à l'équilibre, au moins en ce qui concerne les éléments majeurs. En effet, les vitesses d'équilibrage, mesurées en laboratoire (de l'ordre de quelques jours ou heures, Kogiso et Hirschmann 2001, Laporte et al. 2004) sont très rapides et bien supérieures aux vitesses des phénomènes de fusion. Dans des systèmes riches en liquide, l'obtention de l'équilibre est essentiellement contrôlée par deux phénomènes : la diffusion des éléments

chimiques au sein du liquide et l'homogénéisation des phases solides, par diffusion et surtout dissolution-recristallisation. Pour un élément chimique donné, l'égalité des potentiels thermodynamiques se traduit par une relation entre les activités, donc les concentrations de cet élément dans les différentes phases. Cette relation est exprimée sous forme d'un coefficient de partage  $D$  :

$$D_{\text{élément } i}^{phase a / phase b} = X_{\text{élément } i}^{phase a} / X_{\text{élément } i}^{phase b}$$

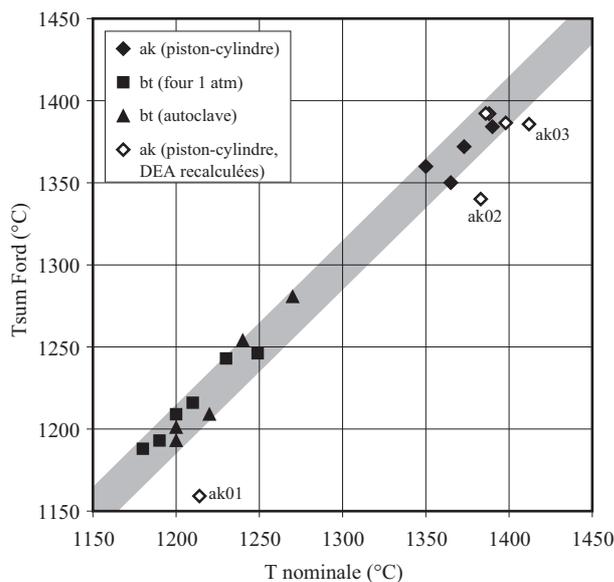


Figure 2.14. Comparaison entre les températures expérimentales et les températures calculées à l'aide du géothermomètre de Ford et al. 1983. La zone grisée correspond à un écart de  $\pm 15$  °C par rapport à la droite 1:1.

Ford et al. (1983) ont déterminé expérimentalement les coefficients de partage du fer, du magnésium et du calcium entre l'olivine et le liquide en fonction de la température, de la pression et de la composition du liquide, avec de très bons coefficients de corrélation pour Mg (0,996) et Fe (0,993). Connaissant la pression, la composition du liquide et celle de l'olivine, leurs équations peuvent être utilisées comme géothermomètres. Ces géothermomètres peuvent servir de test d'équilibre : si l'équilibre thermodynamique est atteint, les deux valeurs de températures obtenues doivent être égales (aux incertitudes près). Ford et al. (1983) ont également proposé de déterminer la température à partir de la saturation en olivine des liquides. En effet, si un liquide de composition connue est saturé en olivine, il est possible de calculer à partir des coefficients de partage les fractions molaires de Fe, Mg, et Ca dans l'olivine. Le remplissage du site octaédrique de l'olivine sera obtenu en faisant varier la température (donc les coefficients de partage et les fractions molaires). C'est un géothermomètre très performant, utilisable même lorsque les cristaux d'olivine ne sont pas équilibrés. Falloon et Danyushevsky (2000) ont montré que ce géothermomètre reproduit les

températures expérimentales avec une très bonne précision ( $\pm 10^\circ\text{C}$  pour les expériences à 1 atm, un peu plus pour les expériences à haute pression). La figure 2.14 montre la bonne corrélation ( $\pm 15^\circ\text{C}$ ) entre températures expérimentales et températures calculées, pour les expériences anhydres.

Une valeur très utilisée en pétrologie est celle du coefficient de distribution du fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et du magnésium entre une phase silicatée (olivine, pyroxène) et le liquide :

$$Kd_{\text{Fe/Mg}}^{\text{olivine/liquide}} = D_{\text{Fe}}^{\text{olivine/liquide}} / D_{\text{Mg}}^{\text{olivine/liquide}} = \frac{(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{olivine}}}{(\text{FeO}/\text{MgO})_{\text{liquide}}}$$

Pour l'olivine, ce coefficient varie peu avec la température (Roeder et Emslie 1970, Ulmer 1989), mais dépend essentiellement de la pression et de la composition du liquide. Ulmer (1989) et Longhi et al. (1978) proposent une variation positive avec la pression. Pour Kushiro et Walter (1998) et Kushiro et Mysen (2002), c'est la composition du liquide qui est le facteur dominant. Dans le cas des expériences de fusion produisant des liquides de nature basaltique, il reste cependant compris entre 0,27 et 0,36 (ex. Hirose et Kushiro 1993, Kogiso et Hirschmann 2001, Wasylenki et al. 2003, Laporte et al. 2004) ; ces variations sont suffisamment faibles pour détecter les écarts à l'équilibre (voir paragraphe suivant).

#### **2.4.2. Déséquilibres à l'échelle des cristaux - diffusion.**

La diffusion d'un composant  $i$  dans un liquide silicaté ou un minéral est décrite par une loi de diffusion de la forme :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i$$

$D_i$  coefficient de diffusion de la particule  $i$

$C_i$  concentration de la particule  $i$

$\Delta$  est l'opérateur dérivée seconde (laplacien)

$\partial/\partial t$  est la dérivée par rapport au temps

Soit à une dimension :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}$$

Une rapide analyse dimensionnelle conduit à la formule :

$$L_i^2 = D_i \cdot T_i$$

$T_i$  : durée caractéristique de diffusion de l'élément  $i$

$L_i$  : longueur caractéristique de diffusion de l'élément  $i$

$D_i$  : coefficient de diffusion de l'élément  $i$

Connaissant les coefficients de diffusion, il est ainsi possible de calculer des durées de rééquilibrage de cristaux ou des longueurs de diffusion.

|                    | Ca                   | Al                   | Mg, Fe               | Na, K            | H, H <sub>2</sub> O* |
|--------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|----------------------|
| liquide basaltique | 10 <sup>-11</sup>    | 10 <sup>-12</sup>    | 10 <sup>-11</sup>    | 10 <sup>-9</sup> | 10 <sup>-10</sup>    |
| Olivine            | 10 <sup>-15</sup>    |                      | 5.10 <sup>-15</sup>  |                  | 10 <sup>-10</sup>    |
| clinopyroxène      | <4.10 <sup>-18</sup> | <4.10 <sup>-18</sup> | <4.10 <sup>-18</sup> |                  |                      |

Tableau 2.4. Coefficients de diffusion à 1300 °C des principaux éléments chimiques dans un liquide basaltique, un cristal d'olivine et un cristal de clinopyroxène. Valeurs en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> d'après Chakraborty (1995), Zhang et Stolper (1991), Gaetani et al. (2002), Freer et al. (1982) et Kohlstedt et Mackwell (1998).

\* les coefficients de diffusion de l'eau et de l'hydrogène sont mesurés ou extrapolés à 1200 °C.

Au vu du tableau 2.4, les vitesses de diffusion dans les minéraux sont très inférieures aux vitesses de diffusion dans les liquides. Ainsi, des minéraux présents dans les matériaux de départ et stables dans les conditions expérimentales vont avoir des difficultés à se rééquilibrer. Ce phénomène est particulièrement net pour les clinopyroxènes ; si la taille des grains est trop importante (supérieure à 10µm), ils ne se rééquilibreront pas entièrement, même avec des durées expérimentales très longues (ex. Falloon et al. 1999, Pickering-Witter et Johnston 2000, Schwab et Johnston 2001). En effet, la durée de rééquilibrage d'un cristal de clinopyroxène de 10µm de diamètre par diffusion est de l'ordre de quelques mois. Ces déséquilibres se traduisent par la présence de cœurs hérités ; ces derniers sont généralement peu abondants et peuvent être négligés. Les expériences effectuées à partir des matériaux de départ CaHy et OCA2, contenant du diopside, montrent parfois quelques clinopyroxènes zonés, avec un cœur de diopside pur. Dans les expériences effectuées en autoclave, les faibles vitesses de montée en température utilisées (environ 10°C/min) sont également responsables de la cristallisation de clinopyroxènes qui seront très difficiles à rééquilibrer (ex. bt26). La solution consiste à porter la charge au-dessus du liquidus pendant quelques minutes afin de dissoudre ces cristaux (voir liste des expériences, §2.6).

Les premières expériences réalisées avec des matériaux de départ contenant de l'olivine (CaNe+2,5, CaNe+5, CaNe+10) renferment des cœurs d'olivine résiduels. Ces dernières n'ont pas le temps de se rééquilibrer entièrement, en raison de la faible durée des expériences (2 à 4 heures). En effet, le rééquilibrage de cristaux d'olivine de 10 µm par diffusion se fait en quelques heures. Cependant, ces cœurs représentent une fraction négligeable de la charge

(<< 1%) et ne changent pas de façon significative la composition totale qui réagit. Dans ces expériences, les analyses d'olivine ont été triées, en regardant leurs teneurs en CaO (négligeables dans le matériau de départ, > 0,5% CaO dans les expériences) et en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (les bordures formées lors de la trempe sont riches en CaO mais également en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Les analyses moyennes ont été testées à l'aide des géothermomètres de Ford et al. (1983), les températures obtenues avec Fe<sup>2+</sup> et Mg convergent à 30°C près. Pour les dernières expériences utilisant ces compositions, les charges ont été portées au-dessus du liquidus pendant quelques minutes au début de l'expérience afin de dissoudre tous les cristaux d'olivine, puis la température est rapidement descendue à la température de consigne.

Dans certaines expériences de fusion, particulièrement dans les expériences à 0,5 GPa et 1175-1200°C, les clinopyroxènes sont très fortement zonés. Ces expériences sont quasiment anhydres et le zonage est attribué à une cristallisation progressive au fur et à mesure du départ de l'eau. En effet, les zones les moins alumineuses ont des compositions similaires aux clinopyroxènes obtenus à plus forts taux de fusion et les zones les plus alumineuses correspondent aux compositions attendues pour les faibles taux de fusion observés. Dans ces expériences, le pourcentage de liquide est faible donc le mécanisme de dissolution-recristallisation est inefficace.

#### 2.4.3. Déséquilibres à l'échelle de la charge expérimentale.

Toutes les expériences en piston-cylindre, renfermant plus de 20% environ de liquide présentent un zonage, avec rassemblement des cristaux vers le haut et du liquide vers le bas (figure 2.15). Ce phénomène n'est pas dû à la gravité car les densités des cristaux dans ces conditions sont supérieures à celles du liquide. Il s'agit du phénomène de migration thermique i.e. la différenciation interne d'un système initialement homogène sous l'effet d'un gradient de température, décrit par Leshner et Walker (1988). D'après ces auteurs, il apparaît même pour de très faibles gradients de température ; ici il est très bien développé pour des gradients de l'ordre de 10 °C.mm<sup>-1</sup>, mais apparaît également pour des gradients plus faibles. Ce phénomène n'est pas gênant, du moins lorsqu'il n'affecte pas l'équilibre thermodynamique. Il peut même être intéressant car en redistribuant les phases, il favorise la réaction du cœur des cristaux. D'autre part, il contribue à la ségrégation des liquides (§ 2.4.6.).

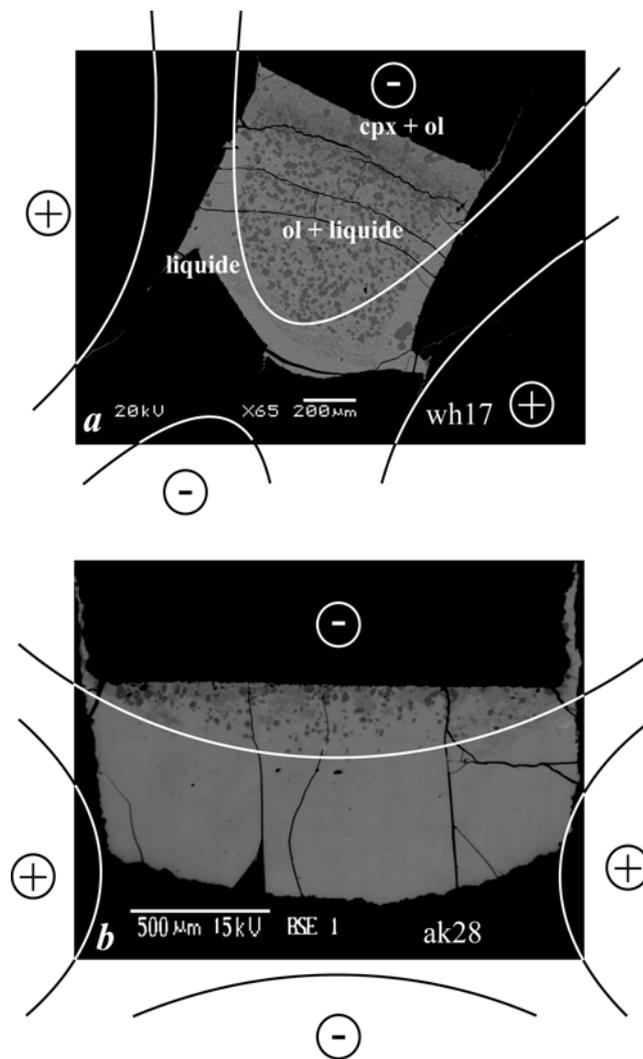


Figure 2.15. Ségrégation des taux liée à un gradient thermique. (a) s une expérience piston-cylindre 12,7 mm, gradient est au maximum de 10-15°C, bablement moins. L'expérience est située niveau de la température de disparition du du résidu, et quelques cristaux de cpx viron 5% de la charge ?) sont rassemblés sommet (partie plus sombre). (b) dans une érience piston-cylindre 19,1 mm, les taux d'olivine et clinopyroxène sont semblés à la cime de la charge pour un dient d'environ 5 °C. Les expériences mettent de déterminer la structure mique de la charge et de localiser les hermes, les signes + et - indiquent les es chaudes et froides, respectivement.

#### 2.4.4. Croissance hors équilibre.

Pour préserver les équilibres de haute température, il faudrait en théorie une trempe instantanée, ce qui est loin d'être le cas dans les dispositifs expérimentaux utilisés (tableau 2.5). Plusieurs mesures de vitesses de trempe ont été réalisées au cours de cette thèse. Dans le cas des pistons-cylindres, les mesures ont été réalisées en reliant le thermocouple à une table traçante qui enregistre la variation de la d.d.p. au cours du temps pendant la durée de la trempe. La pente de la droite de trempe, en mV/s, est convertie en °C/s en utilisant la table d'étalonnage du thermocouple. Pour l'autoclave, la lecture de la température en fonction du temps se fait directement grâce à un programme informatique. Il ressort de ces mesures que le piston-cylindre 12,7 mm est de très loin la meilleure machine pour l'étude des systèmes magmatiques basiques. Par contre, l'autoclave à chauffage interne du L.M.V. est un instrument inadapté pour de telles études.

| appareil                             | nombre de mesures | vitesse de trempe | incertitude | régime transitoire |                   |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------|--------------------|-------------------|
|                                      |                   |                   |             | durée (s)          | vitesse de trempe |
| four trempe rapide                   | 0                 | 1000 °C/s         |             |                    |                   |
| Autoclave                            | 3                 | 2-4 °C/s          |             | -                  | -                 |
| piston-cylindre 19,1 mm              | 4                 | 50 °C/s           | 5 °C/s      | 2-4                | ~30 °C/s          |
| piston-cylindre 12,7 mm (four mince) | 1                 | 145 °C/s          | -           |                    |                   |
| piston-cylindre 12,7 mm (four épais) | 5                 | 175 °C/s          | 10 °C/s     | 0,5                | ~90 °C/s          |

Tableau 2.5. Vitesses de trempe des appareils expérimentaux utilisés au LMV. Pour le four à trempe rapide, les valeurs sont celles estimées par Donaldson 1979 sur un appareil similaire.

Il faut noter que tous les appareils montrent un régime transitoire (figure 2.16) pendant lequel la vitesse de trempe augmente rapidement avant d'atteindre la vitesse maximale. Ce régime est interprété comme correspondant au temps nécessaire à l'arrivée du front de refroidissement (par conduction) au niveau du thermocouple. Presque négligeable pour le piston-cylindre 12,7 mm, ce régime est particulièrement long dans le cas du piston-cylindre 19,1 mm et les premières secondes de trempe ont lieu à une vitesse plus proche de 25-30 °C/s que des 50 °C/s mesurés.

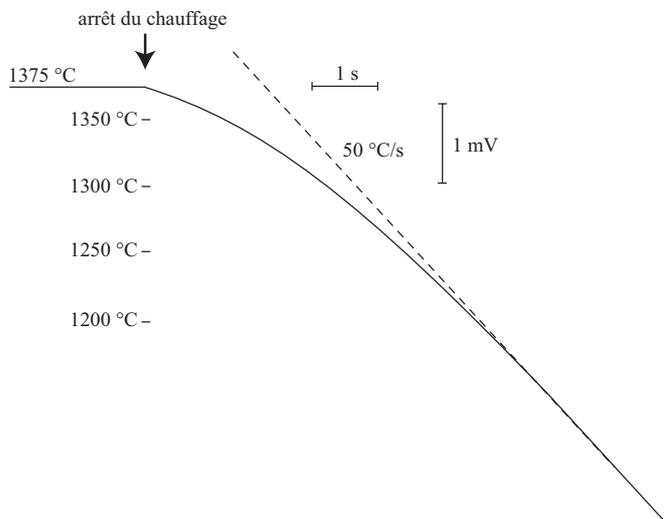


Figure 2.16. Variation de la d.d.p. (en mV) en fonction du temps (en seconde) lors de la trempe d'une expérience piston-cylindre 19,1 mm. La vitesse en fin de trempe est d'environ 50 °C/s, mais la vitesse initiale est nettement plus faible, de l'ordre de 25-30 °C/s au tout début de la trempe.

De telles vitesses ne sont pas suffisantes pour des charges contenant des liquides basiques, car certains minéraux, et tout particulièrement le clinopyroxène, peuvent avoir des vitesses de croissance très importantes. Dans un liquide à composition de diopside (ce qui n'est pas très éloigné des compositions étudiées), Kirkpatrick et al. (1976) ont mesuré des vitesses de l'ordre de 100-200  $\mu\text{m/s}$ . Pour des compositions hydratées, la croissance des dendrites est encore plus rapide, car l'eau diminue la viscosité des liquides. Toutes les expériences réalisées dans le champ de stabilité du clinopyroxène montrent la présence de

surcroissances et de cristaux dendritiques (fig 2.17) ; cette morphologie est caractéristique des vitesses de trempe utilisées ( $>10$  °C/h, Fleet 1975). Même dans le piston-cylindre 12,7 mm, les dendrites ainsi formées peuvent atteindre jusqu'à 50  $\mu\text{m}$ . Pour les vitesses de trempe lentes (autoclave, piston-cylindre 19,1 mm en présence d'eau), la charge peut être entièrement remplie de dendrites pendant la trempe, ce qui empêche l'analyse du liquide. Les dendrites de clinopyroxène nucléent sur les cristaux de clinopyroxène préexistants, sur les parois des capsules ou à partir d'impuretés (graphite, AuPd,...). Leur croissance est favorisée par la composition des liquides étudiés, qui est très proche de compositions de clinopyroxènes. Les cristaux obtenus par ces croissances ultrarapides sont en déséquilibre avec le liquide à partir duquel ils se développent (coefficients de partage tendant vers 1 pour les éléments majeurs, Gamble et Taylor 1980).

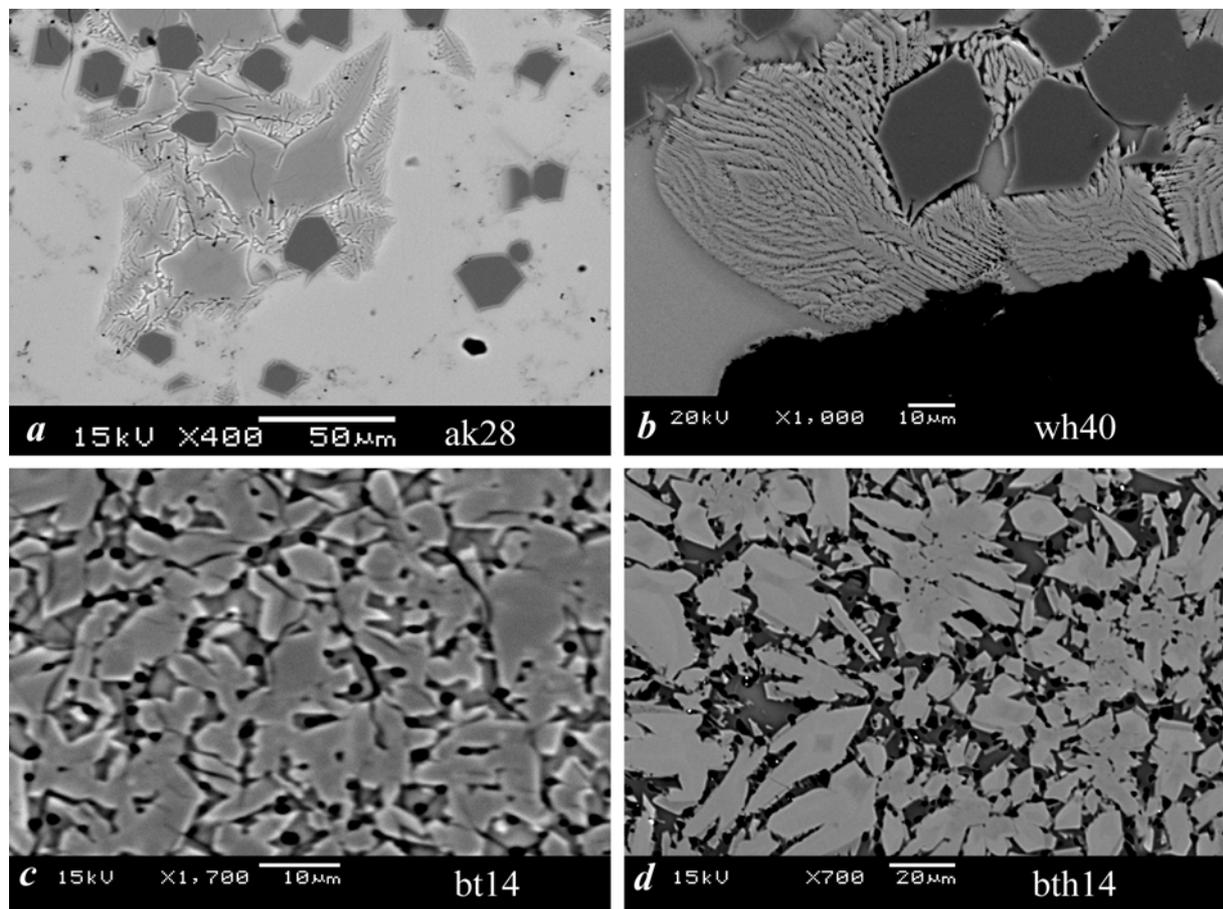


Figure 2.17. Cristaux formés par croissance rapide lors de la trempe (a) dendrites de clinopyroxènes en surcroissance sur des cristaux automorphes (b) grosse dendrite isolée de clinopyroxène "en sapin" ; remarquer également les surcroissances dendritiques sur les cristaux d'olivine (c) charge entièrement cristallisée lors de la trempe en autoclave ; seuls quelques cœurs de clinopyroxènes se sont formés à l'équilibre (d) importante cristallisation de clinopyroxènes dendritiques dans une charge hydratée très proche du liquidus.

Dans les expériences cristallisées à partir d'un verre (série bt), les cristaux de clinopyroxène sont de très petite taille (généralement  $< 5 \mu\text{m}$ ) et les analyses microsonde sont souvent à cheval sur la zone cristallisée pendant la trempe. L'ensemble des analyses réalisées sur cette série d'expériences est présenté en figure 2.18. Les analyses représentent un "mélange" entre un pôle pauvre en aluminium (proche du diopside) et un pôle très riche en aluminium (jusqu'à 16% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit près de 30% de molécule de Tschermack). Pour chaque expérience, seules les analyses les plus pauvres en aluminium ont été conservées, en tolérant une variation arbitraire de  $\pm 0,5\%$  d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit environ 3-4 analyses par expérience. A une exception près, les moyennes de ces analyses sont regroupées dans un intervalle de composition très restreint, ce qui montre que la composition des clinopyroxènes au liquidus varie peu avec la pression. Une variation similaire des compositions de clinopyroxènes, quoique moins importante, a été observée dans les expériences de fusion (série wh) ; le même traitement a été appliqué aux analyses.

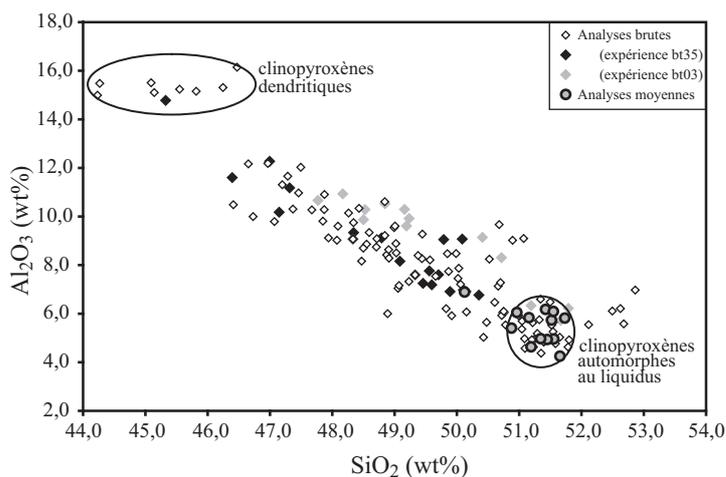


Figure 2.18. Composition des clinopyroxènes des expériences de la série bt. Pour chaque expérience (exemples bt03 et bt35), seules les 3-4 analyses les plus pauvres en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont été sélectionnées.

Dans les expériences renfermant beaucoup d'olivine, des cristaux d'olivine dendritiques ou des surcroissances dendritiques se développent sur les arêtes des cristaux (figure 2.17b) mais ils sont généralement peu développés, les vitesses de croissances étant nettement plus faibles que pour les clinopyroxènes.

#### 2.4.5. Diffusion chimique et analyse des verres.

La croissance rapide liée à la formation des cristaux dendritiques est un mécanisme contrôlé par la diffusion (Faure 2001). La vitesse de croissance étant supérieure à la vitesse de diffusion des éléments (tableau 2.4), il se forme autour des cristaux une bordure de diffusion

dans laquelle la composition du liquide est différente de la composition à l'équilibre (fig. 2.19). Dans le cas des expériences les plus rapidement trempées (piston-cylindre 12,7 mm, fig. 2.19), les teneurs des principaux oxydes atteignent des valeurs stationnaires pour des distances supérieures à 5-10  $\mu\text{m}$  du cristal d'olivine. Pour une durée de trempe de 2 s (soit une baisse de température de 350  $^{\circ}\text{C}$  pour le piston-cylindre 12,7 mm, tableau 2.5), la longueur de diffusion de Ca, Mg, Fe est de l'ordre de 5  $\mu\text{m}$  (tableau 2.4). Il faut cependant faire une exception pour le magnésium, dont la teneur est affectée sur une distance d'au moins 20  $\mu\text{m}$ . Dans l'exemple choisi, le  $K_d$  olivine/liquide varie de 0,278 pour les compositions analysées à 10-15  $\mu\text{m}$  du cristal à 0,289 pour les compositions analysées à distance du cristal. Cette différence pourrait être liée à la grande quantité de magnésium qui rentre dans la structure de l'olivine et non à des coefficients de diffusion différents. En effet, le gradient chimique ("moteur" de la diffusion) est beaucoup plus important pour le magnésium que pour les autres éléments, donc la diffusion sera plus importante pour un coefficient de diffusion identique. En conclusion, l'analyse des compositions des liquides pour des charges fortement cristallisées ( $> 50\%$  de cristaux) est impossible, d'où le développement de techniques de ségrégation (§ 2.4.6.).

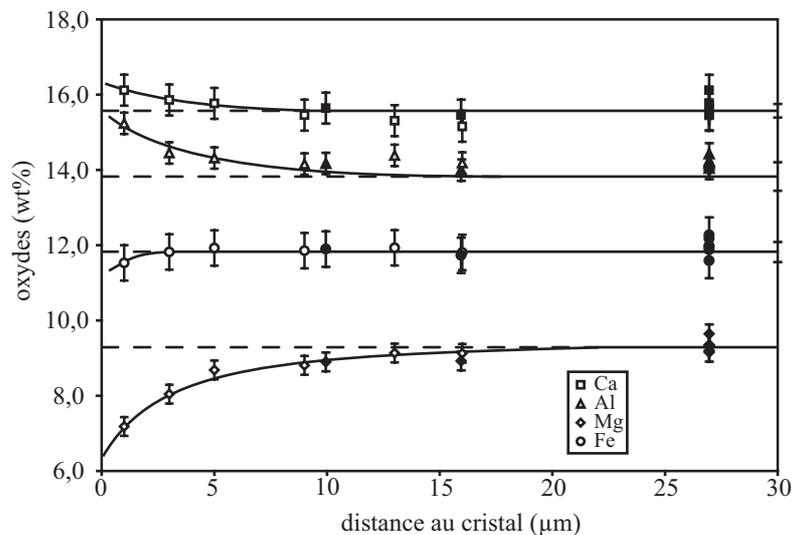


Figure 2.19. Evolution de la composition chimique lors de la croissance des cristaux : variation des teneurs en  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la distance à un cristal d'olivine dans une expérience en piston-cylindre 12,7 mm. Les symboles vides représentent des analyses ponctuelles, les symboles pleins des analyses défocalisées (donc moyennées) à 10  $\mu\text{m}$ . Les traits pointillés représentent les concentrations d'équilibre, mesurées dans des fissures très éloignées des cristaux (moyenne de 6 analyses). Expérience wh08 / 1 GPa / 1300  $^{\circ}\text{C}$ .

Dans le cas d'une trempe particulièrement lente (autoclave), l'effet de la croissance rapide sur la composition des liquides est beaucoup plus important. Un très bon exemple est fourni par les expériences contenant quelques pourcent d'olivine dans du liquide (ex. bt27) ;

en raison des très faibles gradients thermiques, la charge est très homogène et les distances entre cristaux sont au maximum de 40  $\mu\text{m}$ . La teneur en MgO du liquide est de 7,97%, soit un  $K_d$  olivine / liquide de 0,254. Cependant, on observe au sommet de la capsule une zone d'environ 100  $\mu\text{m}$  ne renfermant pas de cristaux. Les analyses de liquides à l'extrémité de cette zone, en bordure de la capsule, montrent une teneur en MgO de 9,32%, soit un  $K_d$  de 0,305, exactement la valeur attendue à 0,25 GPa (Ulmer 1989).

#### 2.4.6. Approche directe et ségrégation des liquides

##### 2.4.6.1. Techniques d'extraction

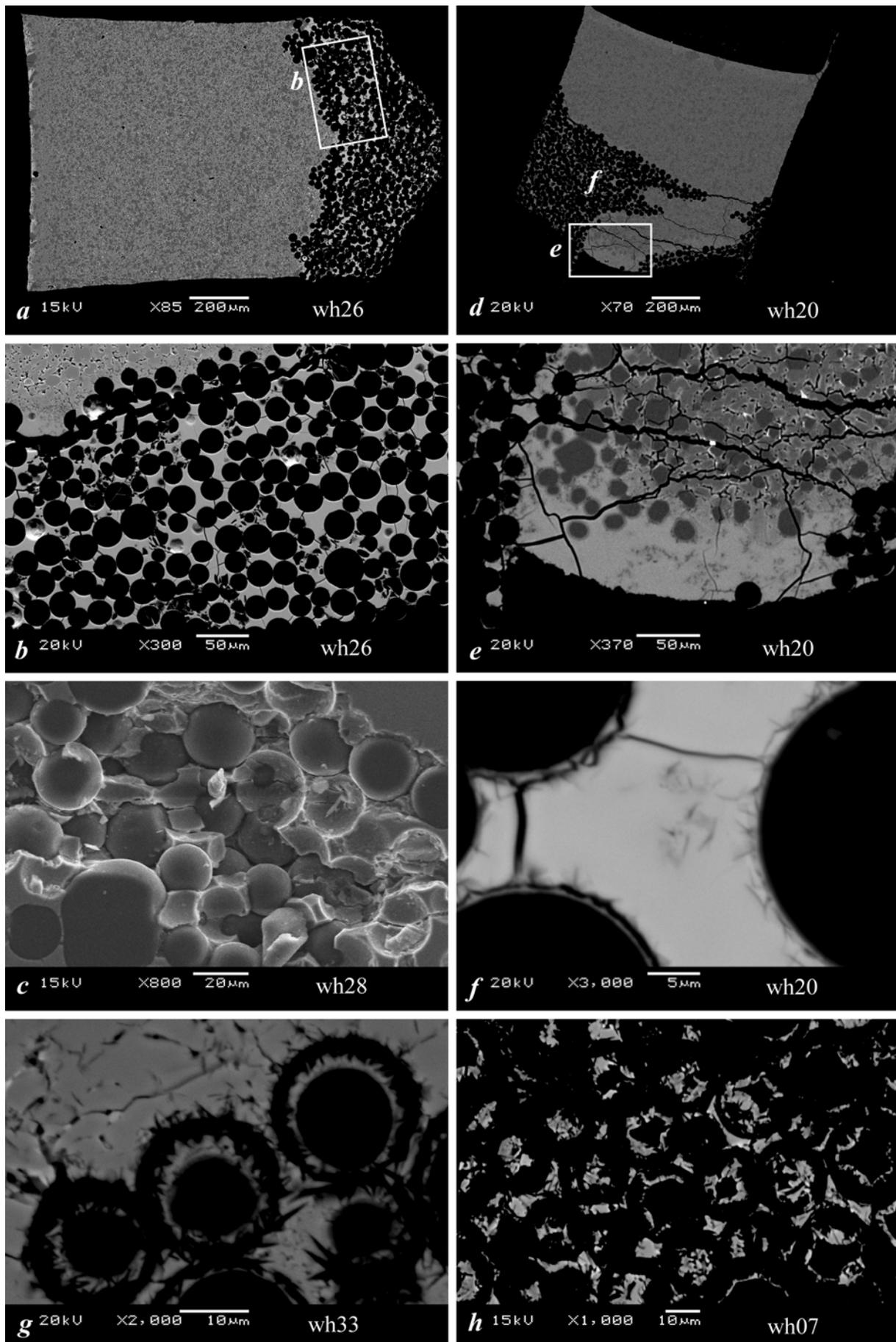
Les changements de composition liés à la trempe sont particulièrement importants dans le cas des expériences de fusion partielle, pour lesquelles les proportions de liquide sont faibles. C'est pour pallier ces problèmes qu'ont été développées différentes techniques de ségrégation : agrégats de diamants (Johnson et Kushiro 1992, Hirose et Kushiro 1993, Baker et Stolper 1994), capsules AuPd déformées (Hirose et Kawamoto 1995), microfissures dans des containers en graphite (Laporte et al. 2004). Ces techniques permettent une séparation physique du liquide et des cristaux : lors de la trempe, les plages de liquide ne sont pas en contact avec les minéraux résiduels et ne sont donc pas affectées par la diffusion. Les critiques apportées à ces techniques portent sur l'équilibre entre le liquide et les phases résiduelles (ex. Falloon et al. 1996, Baker et al. 1996, Wasylenki et al. 1996, Falloon et al. 1997). Par exemple, dans le cas de la technique des agrégats de diamants, la capsule est remplie par la charge dans laquelle on place également un copeau de diamant fritté. Les diamants résistent à la pression et maintiennent au début de l'expérience un très fort gradient de pression qui permet au liquide d'être "pompe" dans les pores entre les grains de diamant, même aux très faibles taux de fusion. Le liquide obtenu au début de l'expérience est en déséquilibre à cause du gradient de pression et il va se rééquilibrer progressivement. L'utilisation de techniques de ségrégation nécessite de démontrer que l'équilibre thermodynamique est bien atteint.

##### 2.4.6.2. Utilisation de sphères de carbone vitreux.

Des études récentes (Wasylenki 1999, Pickering-Witter et Johnston 2000, Schwab et Johnston 2001) ont montré l'intérêt du carbone vitreux comme alternative au diamant pour l'extraction des liquides. Le polissage des charges contenant des agrégats de diamant est en

effet très difficile (ex. Clemente 1994, Médard 2000) ; beaucoup moins dur que le diamant, le carbone vitreux est facile à polir, bien qu'il faille imprégner suffisamment l'échantillon pour éviter son arrachement.

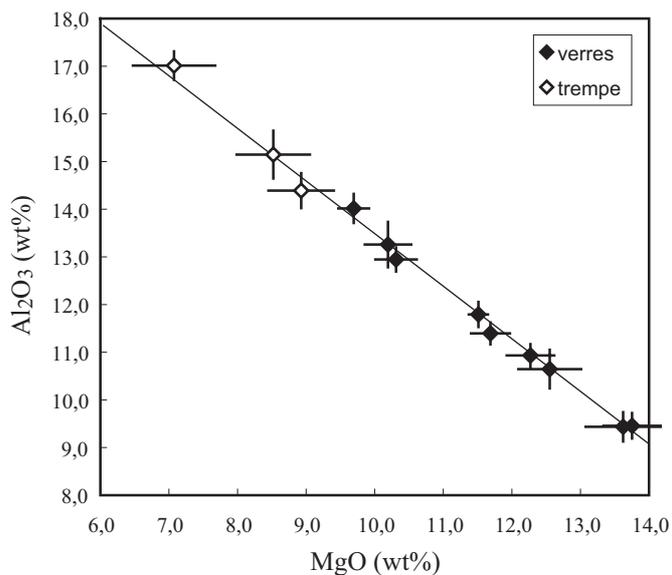
Dans cette étude, j'ai utilisé une combinaison gradients thermiques / sphères de carbone vitreux afin de séparer les liquides. La présence dans toutes les charges de la série wh d'un faible gradient thermique ( $5 \text{ à } 10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) permet la migration du liquide vers la base de la charge (fig. 2.15a, 2.20e). Cette technique a déjà été utilisée dans les expériences à haute pression (ex. Longhi 2002) ; elle introduit un léger déséquilibre au sein de la charge, mais des séries d'analyses réalisées en différents points montrent que le liquide est homogène et que seules les compositions des phases résiduelles montrent de faibles variations en fonction de la position dans la charge. Malheureusement cette technique n'est efficace qu'à très fort taux de fusion ( $> 60\%$ ), et pour les taux de fusion plus faibles, j'ai ajouté des sphères de carbone vitreux, placées au point chaud de la capsule (fig. 2.20a), pour favoriser la ségrégation des liquides. Les sphères de carbone vitreux utilisées sont plus petites ( $20\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$ ) que dans les études précédentes ( $80\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$ , Robinson et al. 1998, Pickering-Witter et Johnston 2000, Schwab et Johnston 2001, Wasylenki et al. 2003, Pertermann et Hirschmann 2003). La ségrégation n'est pas due à une différence de pression, en effet les sphères de carbone vitreux ne sont généralement pas en contact et très peu déformées (fig. 2.20b). En plus du gradient thermique, les énergies interfaciales peuvent jouer un rôle dans la ségrégation (ex. Wasylenki 1999, Pickering-Witter et Johnston 2000), car les liquides silicatés mouillent très bien les sphères de carbone vitreux ; de plus, la petite taille des sphères utilisées augmente l'intensité des tensions d'interface. La plupart des expériences montrent des plages de verre entre les sphères de carbone vitreux suffisamment grandes pour permettre une analyse défocalisée à la microsonde électronique (fig. 2.20b, 2.20f). Dans le cas des expériences présentant à la fois des plages de liquides analysables hors des sphères de carbone vitreux et entre les sphères (fig. 2.20e), les analyses de liquides dans les deux configurations sont indiscernables : les forts taux de fusion et la connectivité importante entre les sphères de carbone vitreux (fig. 2.20b, 2.20c) favorisent une atteinte rapide de l'équilibre chimique. Pour les cations modificateurs du réseau (Ca, Mg, Fe, tableau 2.4), la longueur de diffusion est de 1 mm pour une durée expérimentale de 24 heures, l'épaisseur de la couche de sphères de carbone vitreux étant inférieure à  $500 \text{ }\mu\text{m}$ .



*Figure 2.20. Extraction des liquides à l'aide de sphères de carbone vitreux. (a) vue générale d'une charge expérimentale ; la couche de sphères de carbone représente environ 1/4 de la charge (b) détail de la zone contenant les sphères de carbone ; elles isolent le liquide (entre les sphères) des cristaux (en haut à gauche) (c) l'ensemble sphères + verre se désagrège facilement, probablement à cause de la rétraction thermique du liquide lors de la trempe (d) vue générale d'une autre charge dans laquelle les sphères de carbone vitreux ont été légèrement déplacées lors de la préparation, ce qui permet d'observer les effets du gradient thermique et des sphères de carbone vitreux dans l'extraction des liquides (e) détail de l'expérience précédente, le gradient thermique est ici suffisant pour extraire les liquides sans l'aide des sphères de carbone (f) début de dévitrification des sphères, avec formation de quelques aiguilles de graphite ; les plages de liquides sont encore suffisamment grandes pour l'analyse (g) dévitrification plus avancée, avec formation d'une couronne de graphite en bordure des sphères, le liquide rentre entre la couronne et le reste de la sphère (h) portion d'une zone avec des sphères totalement dévitrifiées ; cette image est approximativement couverte par 4 zones d'analyse en balayage. Toutes les images sont des images MEB en électrons rétrodiffusés, à l'exception de l'image c, en électrons secondaires.*

### 2.4.6.3. Transformation carbone vitreux - graphite

L'utilisation de sphères de carbone vitreux n'est pas forcément compatible avec les expériences hydratées (comme c'est le cas dans nos expériences de fusion) : en effet, le carbone vitreux est réputé absorber l'eau présente dans le matériau de départ (Wasylenki 1999). De plus, dans certaines conditions de température et de pression, l'eau sert de catalyseur pour la transformation du carbone vitreux, métastable, en graphite (fig. 2.20 f-h). Lorsque la réaction est terminée, l'analyse des liquides est impossible, car l'abondance de graphite favorise la nucléation lors de la trempe. Ce phénomène de dévitrification a été observé pour les expériences de longue durée et à forte teneur en eau (donc à faible taux de fusion) à 1 GPa. A 0,5 GPa, les sphères sont toujours stables, même en présence d'eau.



*Figure 2.21. Comparaison des analyses de trempe avec les corrélations oxydes vs oxydes observées pour les analyses de verres. Exemple de la corrélation  $Al_2O_3$  vs  $MgO$  pour toutes les expériences à 1 GPa.*

Dans quelques expériences présentant une dévitrification importante des sphères de carbone vitreux, une analyse défocalisée (sur un rectangle d'environ 50 x 40  $\mu m$ ) de

l'ensemble graphite + cristallisations de trempe permet d'obtenir une approximation de la composition des liquides. L'analyse d'une grande zone permet de moyenniser l'ensemble de la trempe et les analyses obtenues sont remarquablement homogènes une fois normalisées à 100%. Environ 10% des analyses qui s'écartent de façon importante de la valeur moyenne sont éliminées, mais cela change très peu cette valeur. Les analyses obtenues sont dans la continuité des corrélations oxydes vs oxydes déterminées pour les autres expériences (fig. 2.21) et les Kd olivine / trempe mesurés ont des valeurs cohérentes (0,27-0,30) avec les valeurs attendues (proches de 0,3, voir § 2.4.1).

## **2.5. Analyse des charges expérimentales.**

### 2.5.1. Etude des charges en lumière réfléchie et au MEB.

Après l'expérience, les montages sont défaits, et après contrôle de la position et de l'état d'oxydation du thermocouple, les capsules sont extraites et pressées dans une résine Epoxy (Specifix™ de Struers). Dans la plupart des cas, après un début de polissage une goutte d'une deuxième résine acrylique a été rajoutée. Le dépôt de la goutte est suivi d'une imprégnation sous vide ; la résine consolide la charge et évite l'arrachement de morceaux lors du polissage (notamment les sphères de carbone vitreux).

Le microscope optique par réflexion est utilisé pour contrôler l'état de surface des charges lors du polissage et pour étudier l'aspect de la capsule : zonage, présence de verre, cumulats, cristallisations de trempe. Il permet également une première identification des phases présentes et de leurs relations. La charge est ensuite "métallisée", i.e. recouverte d'une fine couche de graphite, pour la rendre conductrice et permettre l'étude au microscope électronique et à la microsonde. Un microscope électronique Jeol JSM 5910-SV a été utilisé pour la plupart des images présentées dans cette thèse, quelques unes ont été réalisées grâce à une microsonde Cameca SX 100.

### 2.5.2. Analyse des éléments majeurs à la microsonde électronique.

Les analyses d'éléments majeurs ont été réalisées à l'aide de la microsonde électronique Cameca SX 100 du Laboratoire Magma et Volcans. La tension d'accélération est de 15kV et le courant du faisceau de 15 nA pour les phases minérales et 8 nA pour les verres. La taille du

faisceau est de 1  $\mu\text{m}$  environ pour les phases minérales et de 5 à 10  $\mu\text{m}$  pour les verres. Quelques analyses ont également été réalisées en mode balayage, sur une surface rectangulaire de 20-50  $\mu\text{m}$  de côté. La durée de comptage est de 10 s pour chaque élément, le bruit de fond est mesuré pendant une période équivalente. Quatre spectromètres fonctionnent simultanément ; les alcalins sont mesurés en premier pour minimiser les pertes. Les minéraux suivants sont utilisés pour l'étalonnage : albite (Na, Si), olivine (Mg), orthose (K), wollastonite (Ca),  $\text{MnTiO}_3$  (Ti),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Fe),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Al),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Cr).

### 2.5.3. Traitement des données : normalisations, bilans de masses.

Après sélection des analyses, il reste en moyenne quatre à cinq analyses pour chaque phase minérale. L'étape de sélection consiste à éliminer les analyses à l'évidence non-significatives : bordures de trempe analysées par erreur, analyse à cheval sur deux minéraux. Le nombre d'analyses éliminées est généralement très faible à nul, excepté quelques cas particuliers : analyse des clinopyroxènes (paragraphe 2.4.4), analyse de liquides affectés par la trempe (paragraphe 2.4.5). Pour le calcul des incertitudes, plusieurs choix sont possibles. En toute rigueur, l'incertitude sur les analyses est la combinaison d'une incertitude analytique (propre à la microsonde électronique) et d'une dispersion des analyses (par exemple due à des variations de composition dans la charge). La plupart des articles sur la fusion du manteau ne tiennent compte que de la dispersion à  $1\sigma$  des analyses ; je n'ai pas utilisé cette valeur pour deux raisons. Premièrement, on peut s'interroger sur la valeur d'un écart-type calculé pour un très faible nombre de valeurs (moins de 5 par exemple). Deuxièmement, utiliser une valeur de  $1\sigma$  garanti une probabilité de seulement 64% pour que la valeur vraie soit dans l'intervalle de confiance de la mesure. J'ai donc utilisé deux types de calculs d'incertitude : lorsque le nombre d'analyses est suffisant ( $> 5$ ), j'utilise une dispersion à  $2\sigma$ , lorsque le nombre d'analyses est plus faible, j'utilise une incertitude analytique calculée selon la méthode d'Anczy et al. 1978. Dans tous les cas, lorsque l'incertitude est inférieure à la limite de détection, elle est remplacée par cette limite de détection (Anczy et al. 1978)

A partir de ces analyses obtenues à la microsonde, les formules structurales des minéraux sont calculées pour vérifier le remplissage des sites. Des bilans de masses de chaque expérience ont été effectués grâce à un logiciel développé par Ariel Provost (Albarède et Provost 1977).

## 2.6. Liste des expériences.

Toutes les expériences réalisées lors de la thèse sont répertoriées dans les 4 tableaux ci-dessous. Pour chaque tableau, les expériences en grisé n'ont pas été prises en compte dans le mémoire en raison de problèmes expérimentaux.

| N°  | P (GPa) | T (°C) | T corrigée | durée   | Phases       | Remarques                    |
|---|---------|--------|------------|---------|--------------|------------------------------|
| Expériences anhydres (DEA, Médard 2000)                 |         |        |            |         |              |                              |
| ak01  | 1,02    | 1280   | 1214       | 24,0 h  | Cpx+Ol+Pl+Sp | important gradient thermique |
| ak02  | 1,00    | 1400   | 1383       | 70,2 h  | Cpx+Ol+AlCpx |                              |
| ak03  | 1,00    | 1440   | 1412       | 24,5 h  | Ol           |                              |
| ak08  | 1,50    | 1450   | 1398       | 15,2 h  | Cpx+Ol+AlCpx | olivine rare                 |
| ak09  | 1,51    | 1490   | 1461       | 14,5 h  | Cpx+ AlCpx   | important gradient thermique |
| ak10  | 1,51    | 1530   | 1499       | 4,7 h   |              | billes de Fe métal           |
| ak11  | 1,01    | 1480   | 1444       | 4,8 h   |              | billes de Fe métal           |
| ak12  | 1,21    | 1450   | 1421       | 3,9 h   | AlCpx        |                              |
| ak13  | 1,21    | 1480   | 1447       | 5,0 h   | AlCpx        | billes de Fe métal           |
| ak14  | 1,21    | 1420   | 1386       | 3,5 h   | Cpx+Ol+AlCpx |                              |
| ak15  | 0,74    | 1440   | 1406       | 2,0 h   |              |                              |
| ak16  | 0,71    | 1410   | 1388       | 4,6 h   | AlCpx+Oltr   |                              |
| Expériences anhydres (thèse)                            |         |        |            |         |              |                              |
| ak24  | 1,01    | 1410   |            | 232 min | AlCpx        |                              |
| ak26  | 0,70    | 1375   |            | 360 min | AlCpx+Oltr   |                              |
| ak27  | 0,70    | 1350   |            | 158 min | Ol+Cpx+AlCpx |                              |
| ak28  | 0,70    | 1365   |            | 364 min | Ol+Cpx+AlCpx |                              |
| ak29  | 1,01    | 1390   |            | 360 min | Ol+Cpx+AlCpx |                              |
| ak30  | 0,70    | 1373   |            | 239 min | Ol           |                              |
| ak31  | 1,50    | 1450   |            | 360 min | AlCpx        |                              |
| ak32  | 1,50    | 1425   |            | 4,0 h   | AlCpx        |                              |
| ak34  | 1,51    | 1420   |            | 5,0 h   | Cpx+AlCpx    |                              |
| ak35  | 0,0001  | 1330   |            | 4,0 h   |              | four 1 atm                   |
| ak36  | 0,0001  | 1320   |            | 4,0 h   | Ol           | four 1 atm                   |
| Expériences hydratées (+ 2,5 % H <sub>2</sub> O, thèse) |         |        |            |         |              |                              |
| akh17   | 1,25    | 1300   | 1287       | 6,2 h   | Cpx+Ol+AlCpx | pas de verre analysable      |
| akh18   | 1,27    | 1375   | 1356       | 5,0 h   | Cpx+AlCpx    | pas de verre analysable      |
| akh19   | 1,25    | 1400   | 1389       | 4,0 h   | Cpx+Ol+AlCpx | pas de verre analysable      |
| akh20   | 0,75    | 1325   | 1311       | 4,0 h   | Cpx+Ol+AlCpx |                              |
| akh21   | 1,01    | 1400   | 1386       | 162 min | AlCpx        |                              |
| akh22   | 1,01    | 1375   | 1365       | 62 min  | Cpx+Ol+AlCpx |                              |
| akh23   | 1,25    | 1425   | 1416       | 100 min | AlCpx        | pas de verre analysable      |
| akh25   | 1,01    | 1350   |            | 45 min  | Cpx+Ol+AlCpx |                              |
| akh33   | 1,02    | 1350   |            | 3,9 h   | Cpx+AlCpx    | PC 12,7mm + pyrophyllite     |

Tableau 2.6. Expériences de cristallisation anhydres et hydratées sur la composition CaHy (liquide ultracalcique appauvri à hypersthène normatif). Les températures ont été corrigées en suivant la méthode décrite au paragraphe 2.3.2.3. Abréviations utilisées pour les noms de phases : Ol = olivine, Cpx = clinopyroxène, AlCpx = clinopyroxène alumineux formé lors de la trempe, Oltr = olivine formée lors de la trempe, Pl = plagioclase, Sp = spinelle ; le liquide est toujours présent. Sauf mention contraire, les expériences ont été effectuées en piston cylindre 19,1 mm.

| N°   | Charge   | P (GPa) | T (°C) | Durée (min) | appareil | protocole | assemblage | Problèmes                |
|------|----------|---------|--------|-------------|----------|-----------|------------|--------------------------|
| bt01 | CaNe     | 0,70    | 1250   | 241         | PC ½"    | direct    | Cpx+Sp     |                          |
| bt02 | CaNe     | 0,69    | 1300   | 279         | PC ½"    | direct    |            |                          |
| bt03 | CaNe     | 0,70    | 1275   | 244         | PC ½"    | direct    | Cpx        |                          |
| bt04 | CaNe     | 0,50    | 1285   | 6690        | BBL      | direct    |            | billes de fer (§2.2.3.4) |
| bt05 | CaNe     | 0,50    | 1220   | 6690        | BBL      | direct    | (Cpx)      |                          |
| bt06 | CaNe     | 0,50    | 1104   | 6690        | BBL      | direct    |            | échantillon perdu        |
| bt07 | CaNe     | 0,50    | 1260   | 6690        | BBL      | direct    | Cpx        | billes de fer (§2.2.3.4) |
| bt08 | CaNe     | 0,50    | 1173   | 3600        | BBL      | direct    | Cpx+Pl+Sp  |                          |
| bt09 | CaNe     | 0,0001  | 1220   | 242         | four     | fusion    |            |                          |
| bt10 | CaNe     | 0,0001  | 1210   | 243         | four     | fusion    | Sp         |                          |
| bt11 | CaNe     | 0,0001  | 1200   | 240         | four     | fusion    | Ol+Sp      |                          |
| bt12 | CaNe     | 0,0001  | 1190   | 140         | four     | fusion    | Ol+Cpx+Pl  |                          |
| bt13 | CaNe     | 0,0001  | 1181   | 360         | four     | fusion    | Ol+Cpx+Pl  |                          |
| bt14 | CaNe     | 0,50    | 1250   | 199         | BBL      | direct    | Cpx        | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt15 | CaNe+5   | 0,50    | 1250   | 199         | BBL      | direct    | Cpx+Ol     | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt16 | CaNe+10  | 0,50    | 1250   | 199         | BBL      | direct    | Cpx+Ol     | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt17 | CaNe     | 0,50    | 1192   | 199         | BBL      | direct    | Cpx        |                          |
| bt18 | CaNe     | 0,51    | 1257   | 237         | BBL      | direct    | Cpx        |                          |
| bt19 | CaNe+2,5 | 0,51    | 1270   | 237         | BBL      | direct    | Ol         |                          |
| bt20 | CaNe+5   | 0,51    | 1270   | 237         | BBL      | direct    | Ol+Cpx     |                          |
| bt21 | CaNe     | 0,51    | 1270   | 237         | BBL      | direct    |            |                          |
| bt22 | CaNe     | 0,25    | 1239   | 120         | BBL      | direct    |            |                          |
| bt23 | CaNe+2,5 | 0,25    | 1239   | 120         | BBL      | direct    | Ol         |                          |
| bt24 | CaNe+5   | 0,25    | 1239   | 120         | BBL      | direct    | Ol         |                          |
| bt25 | CaNe     | 0,25    | 1089   | 120         | BBL      | direct    |            | métastable (§2.4.2)      |
| bt26 | CaNe     | 0,25    | 1220   | 120         | BBL      | direct    |            | métastable (§2.4.2)      |
| bt27 | CaNe+2,5 | 0,25    | 1220   | 120         | BBL      | direct    | Ol         |                          |
| bt28 | CaNe     | 0,25    | 1213   | 120         | BBL      | direct    | Cpx        | billes de fer (§2.2.3.4) |
| bt29 | CaNe     | 0,25    | 1220   | 139         | BBL      | cryst     |            |                          |
| bt30 | CaNe     | 0,25    | 1200   | 159         | BBL      | cryst     | Ol+Cpx+Pl  | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt31 | CaNe+2,5 | 0,25    | 1200   | 159         | BBL      | cryst     | Ol+Cpx+Pl  | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt32 | CaNe+2,5 | 0,70    | 1285   | 249         | BBL      | direct    | Cpx        | billes de fer (§2.2.3.4) |
| bt33 | CaNe+5   | 0,70    | 1285   | 249         | BBL      | direct    | Ol+Cpx     | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt34 | CaNe+2,5 | 0,70    | 1285   | 178         | BBL      | direct    | Cpx        | billes de fer (§2.2.3.4) |
| bt35 | CaNe     | 0,70    | 1285   | 178         | BBL      | direct    | Cpx        | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt36 | CaNe+2,5 | 0,70    | 1285   | 240         | PC ½"    | direct    | Cpx        |                          |
| bt37 | CaNe+2,5 | 0,0001  | 1240   | 239         | four     | fusion    |            |                          |
| bt38 | CaNe+2,5 | 0,70    | 1300   | 178         | PC ½"    | direct    |            |                          |
| bt39 | CaNe+2,5 | 0,0001  | 1230   | 242         | four     | fusion    | Ol+Sp      |                          |
| bt40 | CaNe+2,5 | 0,50    | 1250   | 265         | BBL      | direct    | Ol+Cpx     | crystallisée (§2.4.4)    |
| bt41 | CaNe+2,5 | 0,0001  | 1210   | 240         | four     | fusion    | Ol+Sp      |                          |
| bt42 | CaNe     | 0,25    | 1220   | 243         | BBL      | cryst     | Cpx        |                          |
| bt43 | CaNe+2,5 | 0,25    | 1220   | 243         | BBL      | direct    | Cpx+Ol     | métastable (§2.4.2)      |
| bt44 | CaNe+5   | 0,0001  | 1260   | 245         | four     | fusion    |            |                          |
| bt45 | CaNe+5   | 0,0001  | 1249   | 278         | four     | fusion    | Ol         |                          |

**Tableau 2.7. Expériences de cristallisation anhydres sur la composition CaNe (liquide ultracalcique d'arc à néphéline normative). Mêmes abréviations que pour le tableau A2.1 ; le liquide est toujours présent. Les problèmes expérimentaux sont décrits dans le chapitre 2 ; la colonne "protocole" se réfère au protocole de chauffage de l'expérience :**

- *direct* : montée en rampe jusqu'à la température de consigne puis palier de la durée indiquée
- *fusion* : montée en rampe au delà du liquidus puis descente brutale à la température de consigne et palier de la durée indiquée
- *cryst* : montée en rampe au-delà du liquidus puis descente progressive jusqu'à la température de consigne, étalée sur toute la durée de l'expérience

| N°   | P (GPa) | T (°C) | Tcorr | grad. | durée (h) | appareil  | piège | pyr | problèmes                 |
|------|---------|--------|-------|-------|-----------|-----------|-------|-----|---------------------------|
| wh06 | 1,01    | 1200   | 1194  | 18    | 80,2      | PC 19,1mm | f     |     | pas de verres analysables |
| wh07 | 1,01    | 1200   | 1196  | 15    | 72,3      | PC 19,1mm | scv   |     | analyse de la trempe      |
| wh08 | 1,00    | 1300   |       |       | 55,1      | PC 12,7mm | f     |     |                           |
| wh09 | 1,00    | 1250   |       |       | 73,0      | PC 12,7mm | scv   |     | capsule fracturée         |
| wh10 | 1,00    | 1350   |       |       | 27,0      | PC 12,7mm | scv   |     | capsule fracturée         |
| wh11 | 0,50    | 1285   |       |       | 111,5     | autoclave | scv   |     | billes de Fe métallique   |
| wh12 | 0,50    | 1220   |       |       | 111,5     | autoclave | scv   |     | pertes de fer             |
| wh13 | 0,50    | 1105   |       |       | 111,5     | autoclave | scv   |     | pas d'équilibre           |
| wh14 | 0,50    | 1260   |       |       | 60,0      | autoclave | scv   |     |                           |
| wh15 | 0,50    | 1173   |       |       | 60,0      | autoclave | scv   |     |                           |
| wh16 | 1,01    | 1350   |       |       | 6,0       | PC 12,7mm | scv   |     | capsule brisée            |
| wh17 | 1,01    | 1350   |       |       | 6,0       | PC 12,7mm |       |     |                           |
| wh18 | 1,00    | 1325   |       |       | 9,0       | PC 12,7mm |       |     |                           |
| wh19 | 1,00    | 1275   |       |       | 24,9      | PC 12,7mm | scv   |     |                           |
| wh20 | 1,00    | 1300   |       |       | 11,5      | PC 12,7mm | scv   |     |                           |
| wh21 | 1,01    | 1250   |       |       | 24,0      | PC 12,7mm | scv   |     | analyse de la trempe      |
| Rev1 | 1,00    | 1250   |       |       | 12,3      | PC 12,7mm |       | X   | pas de verres analysables |
| Rev2 | 1,00    | 1250   |       |       | 6,0       | PC 12,7mm |       | X   |                           |
| wh22 | 1,00    | 1250   | 1250  | 14    | 28,5      | PC 19,1mm | scv   | X   |                           |
| wh23 | 0,50    | 1275   | 1267  | 24    | 19,7      | PC 19,1mm | scv   | X   | déséquilibre              |
| wh24 | 1,00    | 1225   |       |       | 47,3      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh25 | 0,50    | 1200   |       |       | 40,2      | PC 12,7mm | scv   | X   | capsule fracturée         |
| wh26 | 0,50    | 1250   | 1242  | 23    | 21,8      | PC 19,1mm | scv   | X   |                           |
| wh27 | 1,00    | 1225   |       |       | 49,9      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh28 | 0,50    | 1200   | 1194  | 19    | 47,0      | PC 19,1mm | scv   | X   |                           |
| wh29 | 1,00    | 1300   |       |       |           | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh30 | 1,00    | 1300   |       |       | 9,5       | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh31 | 1,00    | 1350   |       |       | 6,0       | PC 12,7mm |       | X   |                           |
| wh32 | 1,00    | 1300   |       |       | 15,3      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh33 | 1,00    | 1300   |       |       | 12,0      | PC 12,7mm | scv   | X   |                           |
| wh34 | 0,99    | 1225   |       |       | 12,0      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh35 | 1,00    | 1225   |       |       | 24,0      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh36 | 0,50    | 1200   | 1194  | 19    | 24,4      | PC 19,1mm | scv   | X   |                           |
| wh37 | 1,00    | 1225   |       |       | 24,0      | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh38 | 1,00    | 1225   |       |       | 8,5       | PC 12,7mm | scv   | X   | four fracturé             |
| wh39 | 1,00    | 1225   | 1206  | 16    | 12,0      | PC 19,1mm | scv   | X   | analyse de la trempe      |
| wh40 | 0,50    | 1300   | 1294  | 19    | 6,0       | PC 19,1mm |       | X   |                           |
| wh41 | 0,50    | 945    |       |       |           | PC 12,7mm | scv   | X   | (presse 1000 t)           |
| wh42 | 0,50    | 1200   |       |       | 6,0       | autoclave | scv   |     | analyse de la trempe      |
| wh44 | 0,50    | 1175   | 1169  |       | 10,3      | PC 19,1mm | scv   | X   |                           |

**Tableau 2.8. Expériences de fusion sur la composition OCA2. Tcorr indique la température corrigée à partir des mesures de gradient, grad. le gradient dans la capsule estimé à l'aide des mêmes mesures, pour les expériences caractérisées par un fort gradient. En fait le gradient réel est probablement plus faible, en raison de l'égalisation des températures liée à la capsule. La colonne piège indique la technique utilisée pour séparer les liquides : scv, sphères de carbone vitreux, f, microfracturation du conteneur graphite. La colonne "pyr." indique les expériences réalisées avec de la pyrophyllite entourant la capsule. Le matériau de départ contient 1,0 % H<sub>2</sub>O sous forme d'Al(OH)<sub>3</sub>.**

| N°    | P(GPa) | T(°C) | t (min) | pyr. | rampe | consigne | descente | palier | observations                |
|-------|--------|-------|---------|------|-------|----------|----------|--------|-----------------------------|
| bth1  | 0,71   | 1220  | 70      | X    | 50    | 1250     | 300      | 64     | liquide                     |
| bth2  | 0,71   | 1190  | 70      | X    | 50    | 1220     | 300      | 64     | gros cristaux squelettiques |
| bth3  | 0,71   | 1200  | 70      | X    | 100   | 1200     |          | 70     | dendrites                   |
| bth4  | 0,71   | 1200  | 70      | X    | 50    | 1240     | 20       | 10     | peu de gros cristaux        |
| bth5  | 0,71   | 1210  | 80      | X    | 50    | 1220     | 10       | 20     | rare dendrites              |
| bth6  | 0,71   | 1200  | 60      | X    | 100   | 1200     |          | 60     | échantillon graphitisé      |
| bth7  | 0,71   | 1200  | 60      | X    | 100   | 1200     |          | 60     | très cristallisé            |
| bth8  | 0,71   | 1200  | 60      | X    | 100   | 1200     |          | 60     | peu de cristaux             |
| bth9  | 0,71   | 1210  | 60      |      | 100   | 1210     |          | 60     | gros cristaux + trempe      |
| bth10 | 0,51   | 1200  | 60      |      | 200   | 1200     |          | 60     | entièrement cristallisée    |
| bth11 | 0,51   | 1220  | 30      |      | 200   | 1220     |          | 30     | gros cristaux + trempe      |
| bth12 | 0,71   | 1220  | 30      |      | 200   | 1220     |          | 30     | gros cristaux + trempe      |
| bth13 | 0,71   | 1220  | 35      |      | 200   | 1220     |          | 35     | entièrement cristallisée    |
| bth14 | 0,71   | 1230  | 30      |      | 50    | 1250     | 40       |        | entièrement cristallisée    |
| bth16 | 0,71   | 1280  | 30      |      | 100   | 1280     |          | 30     | dendrites de trempe         |

Tableau 2.9. Expériences de cristallisation hydratées sur la composition CaNe+2,5 (liquide ultracalcique d'arc à néphéline normative). La colonne "pyr." indique les expériences réalisées en présence de pyrophyllite dans l'assemblage, ayant perdu environ 50 % du fer. Les protocoles expérimentaux utilisés sont décrits de la façon suivante : une rampe ascendante (valeur en °C / min) jusqu'à une température de consigne (en °C) puis une rampe en descente (en °C / min) jusqu'au palier à la température de consigne (en °C).

# Chapitre 3

## Expérimentation en présence d'eau

L'étude des relations de phases et de la fusion partielle à haute température en présence d'eau a été et reste un challenge important pour les expérimentateurs. En effet, l'existence d'un gradient entre les charges expérimentales hydratées et les assemblages haute-pression généralement anhydres entraîne la diffusion de l'eau hors de la charge. Réaliser des expériences sur des compositions hydratées nécessite donc d'une part d'essayer de contrôler l'évolution des teneurs en eau lors des expériences, d'autre part de mesurer les teneurs en eau dans les charges. Ce chapitre décrit les analyses d'eau effectuées sur les expériences réalisées au cours de cette thèse : expériences de fusion partielle et expériences visant à étudier des relations de phases en conditions hydratées. Il décrit également les mécanismes responsables des pertes (ou gains) en eau et les différentes techniques employées, en piston-cylindre, pour réduire ces pertes. Dans la dernière partie, les pertes en eau sont discutées pour les différentes séries d'expériences hydratées : akh, bth, wh.

## **3.1. Détermination des teneurs en eau des verres**

### 3.1.1. Analyse de l'hydrogène par sonde ionique

#### 3.1.1.1. Principe

La microsonde électronique est un outil très performant pour l'analyse in situ des principaux éléments chimiques, mais son utilisation est limitée au niveau des éléments légers (les éléments plus légers que le carbone ne sont pas analysables en routine). L'analyse de l'eau (de l'hydrogène) est donc impossible. La spectrométrie de masse d'ion secondaire (SIMS) est dans ce cas une bonne alternative (ex. Deloule et al. 1995, Ottolini et al. 1995, Hauri et al. 2002). Dans cette technique, l'échantillon est soumis à un faisceau d'ions primaires (ici des ions  $^{16}\text{O}^-$ ) qui éjecte les atomes des couches supérieures de l'échantillon. Durant l'éjection, certains atomes ou groupements atomiques sont ionisés : ce sont les ions secondaires. Ces ions, représentatifs de la composition de l'échantillon, sont ensuite accélérés et analysés à l'aide d'un spectromètre de masse. Pour éviter l'apparition de charges sur les échantillons, ceux-ci sont préalablement recouverts d'une fine (environ 40 nm) couche conductrice d'or. Dans le cas de l'hydrogène, plusieurs précautions sont prises afin de réduire le bruit de fond : l'échantillon est dégazé une nuit avant l'analyse pour limiter l'hydrogène adsorbé ; le faisceau d'ions primaires est filtré, afin de garder uniquement des ions  $^{16}\text{O}^-$  ; enfin le faisceau secondaire est également filtré en énergie : les ions les moins énergétiques (dont les ions formés à partir de l'hydrogène adsorbé) sont éliminés, et seuls les ions d'énergie supérieure à environ 75 eV sont conservés.

Dix charges expérimentales, dont huit expériences de fusion, ont été analysées par Luisa Ottolini à l'aide d'une sonde ionique CAMECA IMS 4f, au Centro di Studio per la Cristallografia e la Cristallografia de Pavie. L'intensité du faisceau d'ions primaires était dans une gamme de 2,6-3 nA, ce qui correspond à un diamètre du faisceau d'environ 10  $\mu\text{m}$ .

#### 3.1.1.2. Etalonnage - incertitudes

Les concentrations en eau sont déterminées à partir des rapports  $^1\text{H}^+ / ^{30}\text{Si}^+$ , à l'aide d'un double processus d'étalonnage. Pour une composition chimique donnée, les rapports  $^1\text{H}^+ / ^{30}\text{Si}^+$  mesurés sont proportionnels aux rapports  $^1\text{H} / ^{30}\text{Si}$  dans l'échantillon (fig. 3.1). Le

rapport  $(^1\text{H}^+ / ^{30}\text{Si}^+) / (^1\text{H} / ^{30}\text{Si})$ , appelé rendement d'ionisation par rapport au silicium, est déterminé à partir de l'analyse d'une composition de référence proche des compositions analysées. La référence utilisée est ici une amphibole standard dont la teneur en eau a été déterminée par la méthode de Karl Fischer (échantillon DL-5, Ottolini et al. 1995). La valeur du rendement d'ionisation par rapport au silicium a été vérifiée sur une autre amphibole de référence, Z2081. Le rapport  $^1\text{H} / ^{30}\text{Si}$  permet ensuite de calculer la teneur en H, donc en  $\text{H}_2\text{O}$ , à partir de la teneur en Si ( $\text{SiO}_2$ ), mesurée à la microsonde électronique, utilisée comme étalon interne. L'incertitude sur les mesures (intégrant justesse et reproductibilité) est estimée à environ 15% relatifs.

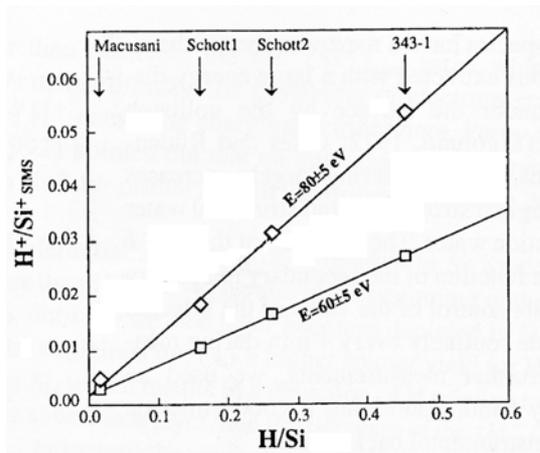


Figure 3.1. Evolution du rapport  $(^1\text{H}^+ / ^{30}\text{Si}^+)$  analysé par le spectromètre de masse en fonction du rapport  $(^1\text{H} / ^{30}\text{Si})$  dans l'échantillon, pour des verres rhyolitiques, d'après Deloule et al. (1995). La pente de la droite est le rendement d'ionisation par rapport au silicium ("relative-to-Si ion yield" –  $IY(\text{H})$ ). Cette valeur est fonction de la composition de la phase analysée (ex. Ottolini et Hawthorne 2001) et des conditions analytiques. Elle doit donc être déterminée lors de chaque séance analytique, par l'analyse d'un standard dont la composition est proche de celle des échantillons analysés.

### 3.1.2. Etalonnage des analyses par microsonde électronique

#### 3.1.2.1. Corrélation teneur en eau / somme des oxydes

Plusieurs auteurs (ex. Devine et al. 1995, King et al. 2002, Pichavant et al. 2002) ont déterminé les teneurs en eau des liquides silicatés à partir de la différence à 100 des sommes des oxydes des analyses microsonde. En effet, si H est le seul élément léger présent, la différence à 100 devrait être égale à la teneur en  $\text{H}_2\text{O}$ . Cependant, la somme des oxydes d'une analyse microsonde dépend de nombreux paramètres, tels que l'état de surface de l'échantillon, la qualité de la métallisation et du vide, l'analyse des étalons,... De plus, l'ensemble des incertitudes sur les différents oxydes est accumulé sur la somme. Afin de tester cette méthode, j'ai analysé à l'aide de la microsonde électronique 11 échantillons expérimentaux préalablement analysés par sonde ionique : 8 échantillons analysés à Pavie (§ 3.1.1), 2 échantillons analysés au CRPG à Nancy (Laporte et al. 2004) et un verre anhydre synthétisé à 1 atm. A l'exception de ce dernier, tous les échantillons sont des verres hydratés produits en piston-cylindre dans des capsules Pt / graphite. Ils ont été métallisés en même

temps et analysés pendant la même session EM30, à raison de 5 analyses de verre par échantillon ; les résultats sont présentés sur la figure 3.2.

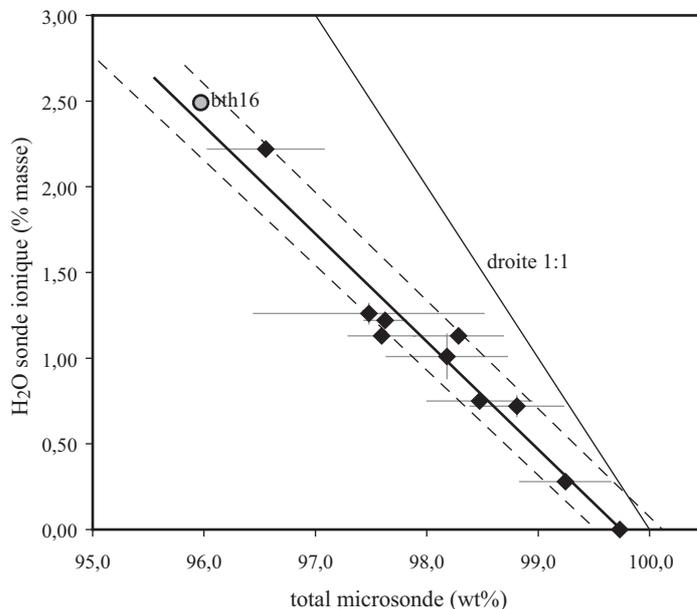


Figure 3.2. Corrélation entre les teneurs en H<sub>2</sub>O des verres (déterminées par sonde ionique) et les sommes des oxydes analysés par microsonde électronique. Tous les verres ont été analysés dans des conditions identiques, pendant la même session, avec un courant de 8 nA et un faisceau défocalisé à 5 μm. Les barres d'erreur correspondent à une dispersion à 1σ en abscisse et à l'écart maximum en ordonnée. Sont également représentées les corrélations obtenues sur 4-5 échantillons lors de 2 autres séances analytiques (lignes pointillées) et les résultats des analyses sur l'expérience bth16.

La différence à 100 est systématiquement plus élevée que la teneur en eau mesurée par sonde ionique. Cependant, bien que la pente ne soit pas égale à 1, il existe une bonne corrélation (coefficient de corrélation 0,93) entre les teneurs en eau des verres et les sommes des analyses microsonde. Deux explications sont possibles : la présence de CO<sub>2</sub> ou des effets liés à l'analyse. Les expériences ayant toutes été réalisées dans des conditions similaires en capsules graphite, le reste de la différence à 100 peut représenter d'autres éléments volatils, par exemple du CO<sub>2</sub> ; dans ce cas le CO<sub>2</sub> constituerait un peu moins de 40% des fluides dissous. Cette première hypothèse sera discutée dans le paragraphe 3.4. Une deuxième hypothèse est de considérer que la présence d'eau a un effet sur l'émission des rayons X ; elle peut par exemple se traduire par une absorption plus importante, à cause des atomes d'oxygènes présents dans H<sub>2</sub>O. Dans ce cas, la correction des effets de matrice (PAP) n'est pas correctement effectuée, car il y a plus d'atomes d'oxygène que calculé (cf. Annexe 1). Dans l'expérience bth16, réalisée en capsule AuPd donc sans CO<sub>2</sub>, avec une durée de 30 min et une teneur initiale en eau de 2,5 %, les analyses de verres ont une somme de 96,0 ± 0,6 (1σ). Cette valeur est très en dessous de 100 - 2,5 = 97,5 et exactement dans la corrélation de la figure 3.2, ce qui semble favoriser l'hypothèse d'effets analytiques.

### 3.1.2.2. Estimation des teneurs en eau des verres

Quels que soient les phénomènes responsables de l'écart entre teneur en eau et différence à 100 mesurée à la microsonde, la corrélation de la figure 3.2 permet d'estimer les teneurs en eau des verres à l'aide des totaux microsonde. Cinq échantillons de verre ont été sélectionnés pour servir d'étalons selon les critères suivants : présence de grandes plages de verre sans inclusions de minéraux ni de graphite, homogénéité des analyses d'eau à la sonde ionique, répartition régulière des concentrations en H<sub>2</sub>O sur tout le spectre étudié. Ces échantillons ont été réanalysés lors d'une autre séance (EM41), en même temps que les expériences de fusion pour lesquelles aucune analyse par sonde ionique n'était disponible. Les droites d'étalonnage pour les deux sessions sont reportées sur la figure 3.3 (coefficients de corrélation 0,986 pour la séance EM30 et 0,976 pour la séance EM41) et les résultats dans le tableau 3.1. Lors d'une troisième séance (EM45), seul l'échantillon le plus riche en eau (wh21-Rev2) a été analysé comme étalon, avec certaines expériences de cristallisation hydratées. Un maximum de précautions a été pris afin d'assurer des conditions identiques, notamment un polissage et une métallisation de tous les échantillons et étalons avant chaque séance. La précision sur la détermination des teneurs en eau est estimée à 25% relatifs (tableau 3.1), en accord avec les observations de Pichavant et al. (2002).

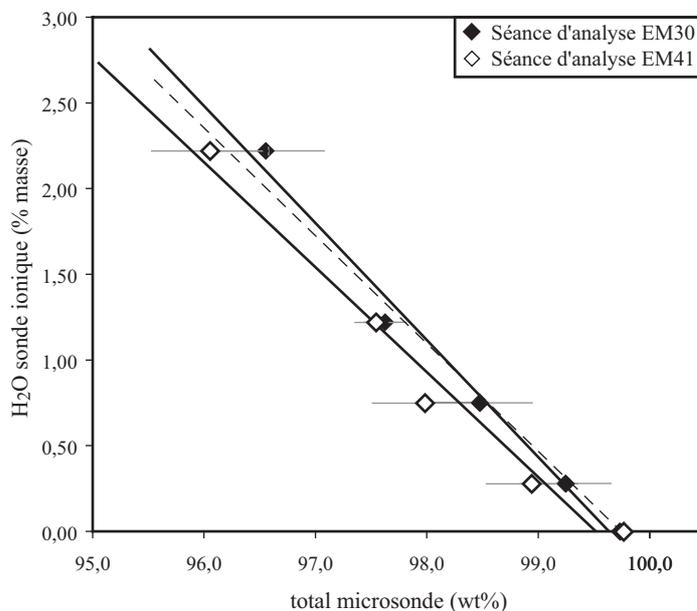


Figure 3.3. Droites d'étalonnage pour la détermination des teneurs en eau des verres à la microsonde, pour les séances EM30 et EM41. La droite en pointillés représente la corrélation obtenue avec toutes les données de la séance EM30 (fig. 3.2).

|                | sonde ionique     |             | microsonde électronique |                     |            |                   |            | H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> (%) |                   |
|----------------|-------------------|-------------|-------------------------|---------------------|------------|-------------------|------------|-----------------------------------|-------------------|
|                | H <sub>2</sub> O( |             | EM30                    |                     | éca        | EM41              |            |                                   | EM45              |
|                | 1                 |             | H <sub>2</sub> O(%)     | H <sub>2</sub> O(%) |            | H <sub>2</sub> O( | éca        |                                   | H <sub>2</sub> O( |
| <b>BAT</b>     | <b>anhydre</b>    |             | <b>0,01</b>             | <b>-0,07</b>        |            | <b>-0,15</b>      |            |                                   | <b>0,00</b>       |
| Rev2-2g        | 1,13              | 0,02        | 1,35                    | 1,39                | 23         |                   |            |                                   | 1,80              |
| <b>Rev2-8b</b> | <b>0,28</b>       | <b>0,02</b> | <b>0,31</b>             | <b>0,27</b>         | <b>4 %</b> | <b>0,35</b>       | <b>26</b>  |                                   | <b>0,00</b>       |
| <b>wh31</b>    | <b>1,22</b>       | <b>0,01</b> | <b>1,33</b>             | <b>1,37</b>         | <b>13</b>  | <b>1,21</b>       | <b>1 %</b> |                                   | <b>1,26</b>       |
| <b>wh17</b>    | <b>0,75</b>       | <b>0,02</b> | <b>0,80</b>             | <b>0,79</b>         | <b>6 %</b> | <b>0,94</b>       | <b>25</b>  |                                   | <b>1,27</b>       |
| wh18           | 1,01              | 0,13        | 0,98                    | 0,99                | 2 %        |                   |            |                                   | 1,48              |
| wh33           | 1,26              | 0,06        | 1,42                    | 1,47                | 17         |                   |            |                                   | 1,54              |
| wh20           | 0,72              | 0,06        | 0,59                    | 0,56                | 22         |                   |            |                                   | 1,73              |
| wh19           |                   |             |                         |                     |            | 0,95              |            |                                   | 2,10              |
| <b>wh21Re</b>  | <b>2,22</b>       | <b>0,02</b> | <b>2,00</b>             | <b>2,10</b>         | <b>5 %</b> | <b>2,12</b>       | <b>5 %</b> | <b>2,17</b>                       | <b>2,50</b>       |
| wh24           |                   |             |                         |                     |            | 2,11              |            |                                   | 2,23              |
| wh27           |                   |             |                         |                     |            | 1,65              |            |                                   | 2,42              |
| wh08           | 0,05              | 0,01        |                         |                     |            |                   |            |                                   | 2,78              |
| wh40           | 1,13              | 0,02        | 0,92                    | 0,92                | 18         |                   |            |                                   | 1,28              |
| wh14           |                   |             | 0,23                    | 0,18                |            |                   |            |                                   | 1,90              |
| wh26           |                   |             | 1,10                    | 1,12                |            |                   |            |                                   | 2,16              |
| wh12           |                   |             |                         |                     |            | 0,57              |            |                                   | 2,42              |
| wh28           |                   |             |                         |                     |            | 0,84              |            |                                   | 5,08              |
| wh15           |                   |             |                         |                     |            | 0,76              |            |                                   | 4,03              |
| wh44           |                   |             |                         |                     |            | 1,01              |            |                                   | 4,00              |
| wh36           |                   |             |                         |                     |            | 1,24              |            |                                   | 5,38              |
| akh21          | 0,70              | 0,02        |                         |                     |            |                   |            |                                   | 2,50              |
| akh33          |                   |             |                         |                     |            |                   |            | 0,83                              | 2,50              |
| bth01          |                   |             |                         |                     |            |                   |            | 3,01                              | 2,50              |
| bth16          |                   |             |                         |                     |            |                   |            | 2,32                              | 2,50              |

Tableau 3.1. Détermination des teneurs en eau des verres à la microsonde et à la sonde ionique : comparaison des différentes sessions analytiques. Les verres utilisés comme standards sont indiqués en gras. L'incertitude sur les analyses par sonde ionique est de 10% relatifs, celle sur les déterminations par microsonde électronique de 25% relatifs. Pour la séance EM30, la colonne 1 donne les valeurs calculées en prenant en compte l'ensemble de la corrélation de la figure 3.2, la colonne 2 les valeurs calculées en ne prenant en compte que les 5 étalons (corrélation de la figure 3.3). Pour la séance EM45, j'ai utilisé la corrélation de la séance EM30. Les colonnes "écart" donnent la différence entre la teneur en eau mesurée à la sonde ionique et la teneur en eau estimée à l'aide de la microsonde, exprimée en pourcentage. L'analyse de ces colonnes permet de proposer une incertitude d'environ 25% pour la détermination des teneurs en eau à l'aide de la microsonde électronique. H<sub>2</sub>O<sub>i</sub> est la teneur en eau attendue en l'absence de diffusion à travers la capsule, calculée à partir du taux de fusion et de la teneur en eau du matériau de départ.

## 3.2. Mécanisme des pertes en eau

### 3.2.1. Généralités

Dans une expérience piston-cylindre, l'assemblage qui entoure la capsule est généralement anhydre, variable selon les expérimentateurs :  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , pyrex, BN,... Dans le cas d'expériences sur des compositions de départ hydratées, il existe donc un gradient de potentiel chimique en eau entre l'extérieur (anhydre) et l'intérieur (hydraté) de la capsule. Ce gradient va entraîner la diffusion de l'eau vers l'extérieur de la capsule et donc des problèmes de pertes en eau.

Dans des capsules métalliques, les pertes en eau sont contrôlées par la succession de phénomènes suivants :

- la diffusion de l'eau (sous forme moléculaire  $\text{H}_2\text{O}$ , ionique  $\text{OH}^-$ ,...) dans les liquides silicatés de la charge expérimentale.
- la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  (ou  $\text{H}_2 + \text{OH}^-$ ).
- la diffusion de l'hydrogène  $\text{H}_2$  à travers la capsule métallique.

La décomposition de l'eau est un phénomène extrêmement rapide : à 600 °C, pour une teneur de 1% d'eau, l'état d'équilibre entre espèces hydrogénées dans un liquide rhyolitique est obtenu en 3-6 minutes (Zhang et al. 1995). La vitesse d'équilibrage augmente très rapidement avec la température (Zhang et al. 1995), pour des expériences à 1200-1350 °C, la décomposition de l'eau est probablement quasi-instantanée et ne constitue pas un facteur limitant. Les pertes en eau sont donc contrôlées par la diffusion de l'eau dans les liquides silicatés et la diffusion de l'hydrogène à travers la capsule métallique. La diffusion dépend essentiellement de deux paramètres :

- le gradient chimique, i.e. la différence de potentiel chimique de  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2$  entre l'assemblage expérimental et la charge, moteur de la diffusion.
- les coefficients de diffusion  $D$ , qui vont déterminer les vitesses de diffusion.

### 3.2.2. Diffusion de l'eau dans les liquides silicatés

En première approximation, le liquide silicaté présent dans la charge expérimentale peut-être assimilé à une sphère de liquide, dont le rayon  $a$  est égal au rayon interne de la capsule. En coordonnées sphériques ( $r, \varphi$ ), et en considérant un milieu parfaitement isotrope, l'équation de diffusion (§ 1.2.4) s'écrit :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \left( \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)$$

Supposons que la concentration de l'eau dans le liquide est initialement uniforme et égale à  $C_0$ , et que la concentration à l'interface liquide / conteneur est fixée à la valeur  $C_1$  (cette valeur dépendant des étapes suivantes du processus). En l'absence de capsule, et si la fugacité d'hydrogène (ou la concentration en eau) est nulle dans l'assemblage expérimental,  $C_1 = 0$ . La solution de cette équation différentielle est donnée par Crank (1979) :

$$C(r, t) = C_1 + \frac{2a}{\pi r} (C_1 - C_0) \sum_1^{\infty} \left[ (-1)^n \sin\left(\frac{n\pi r}{a}\right) \exp\left(-\frac{Dn^2 t \pi^2}{a^2}\right) \right]$$

La concentration moyenne dans la capsule est obtenue en intégrant  $C(r, t)$  par rapport à  $r$  :

$$C(t) = C_1 + \frac{6}{\pi^2} (C_0 - C_1) \sum_1^{\infty} \left[ \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2 t \pi^2}{a^2}\right) \right]$$

Le coefficient de diffusion de l'eau dans les liquides silicatés,  $D$ , dépend de la température, de la pression, de la teneur en eau et de la composition du liquide (Watson 1994). Les expériences ont été réalisées sur des liquides basaltiques, pour lesquels les seules données de diffusion sont celles de Zhang et al. (1991), cependant pour des teneurs en eau très faibles (0,4% H<sub>2</sub>O). A 1300 °C,  $D = 2,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et en extrapolant à 1200 °C,  $D = 1,3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Pour une capsule de 1,6 mm de diamètre interne, avec une concentration initiale en eau de 2,5 %, il faut 15 minutes pour diviser la concentration en eau par 10 à 1200 °C ; à 1300 °C, il suffit de 8 minutes. De plus, le coefficient de diffusion utilisé a été mesuré pour une teneur en eau de 0,4 %; comme il augmente avec la teneur en eau, les pertes seront encore plus élevées en prenant un coefficient de diffusion pour 2,5% d'eau. Bien sûr, les pertes moyennes

seront diminuées en augmentant la taille de l'échantillon, mais avec une capsule de 5 mm de diamètre à 1200 °C, 90% de l'eau aura diffusé en seulement 2 heures.

Pour permettre une comparaison avec les autres mécanismes, il est intéressant de raisonner en terme de flux. Soit une capsule de 1,6 mm de diamètre interne contenant 2,5% d'eau, le volume de la capsule est de  $\frac{4}{3} \pi (0,8 \cdot 10^{-3})^3 = 2,14 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3$ , soit avec une densité de 3, une masse de  $6,43 \cdot 10^{-6} \text{ kg}$  et une masse d'eau de  $1,61 \cdot 10^{-7} \text{ kg}$ . A 1200 °C, la concentration est divisée par 10 en 15 min, soit un flux d'eau de  $(1,61 \cdot 10^{-7} \times 0,9)/(15 \times 60) = 1,6 \cdot 10^{-10} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . Si la diffusion dans les liquides est le facteur limitant, le flux d'eau vers l'extérieur de la capsule est de  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ .

### 3.2.3. Diffusion de l'hydrogène dans les métaux précieux

La diffusion de l'hydrogène à travers les capsules métalliques peut être évaluée à l'aide du même modèle que précédemment, en prenant cette fois-ci une sphère creuse de diamètre interne  $a$  et de diamètre externe  $b$ . Si les concentrations à l'intérieur et à l'extérieur de la capsule sont constantes et égales respectivement à  $C_i$  et  $C_e$ , la concentration en hydrogène dans le métal à une distance  $r$  du centre de la capsule en état stationnaire sera donnée par :

$$C(r) = \left( aC_i(b-r) + bC_e \frac{r-a}{r(b-a)} \right) \quad (\text{Crank 1979})$$

Le flux total traversant la capsule au bout d'un temps  $t$  est donné par :

$$Q(t) = 4\pi D t a b \left( \frac{C_e - C_i}{(b-a)} \right) \quad (\text{Crank 1979})$$

Il faut cependant tenir compte de l'adsorption de l'hydrogène sur la membrane, donnée par l'équation (Chou 1986):

$$\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{gas}) = \text{H} (\text{membrane}) \quad K_s = \frac{C_i}{f_{\text{H}_2}^{1/2}} \quad \text{ou} \quad C_i = \frac{K_s}{f_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

soit :

$$Q(t) = 4\pi D t a b K_s \left( \frac{f_{H_e}^{1/2} - f_{H_i}^{1/2}}{(b-a)} \right)$$

Le produit  $D \times K_s$  est le coefficient de perméabilité du métal pour l'hydrogène,  $\kappa$  :

$$Q(t) = 4\pi \kappa t a b \left( \frac{f_{H_e}^{1/2} - f_{H_i}^{1/2}}{(b-a)} \right)$$

En dehors des dimensions de l'échantillon, deux paramètres essentiels contrôlent la diffusion de l'eau :

- le coefficient de perméabilité de l'hydrogène dans le métal
- le gradient de fugacité d'hydrogène

Les seules données de perméabilité disponibles sont celles de Chou (1986) pour des températures de 450-800 °C et une pression de 0,2 GPa. Pour les températures les plus élevées étudiées, il y a un à deux ordres de grandeur entre la perméabilité de Au et celle de Pt.

Soit la même capsule qu'au paragraphe précédent ( $a = 0,80$  mm,  $b = 1,00$  mm) à 1200 °C et 1,0 GPa. L'extrapolation des données de perméabilité de l'or (Chou 1986) pour une température de 1200 °C, en considérant que l'effet de la pression est négligeable conduit à des perméabilités de  $5,6 \cdot 10^{-13}$  kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1/2</sup>.  $f_{H_2}$  peut être calculée à partir de  $f_{O_2}$  (sur le tampon CCO, Jakobsson et Oskarsson 1990),  $f_{H_2O}$  (Saxena et Fei 1987) et  $K_w$ , constante de dissociation de l'eau, calculée à partir de l'enthalpie libre de formation de l'eau (Robie et al. 1979). Pour une capsule contenant de l'eau pure, le flux d'hydrogène serait de  $9,6 \cdot 10^{-7}$  mg.s<sup>-1</sup>. Or les charges étudiées sont souvent très loin de la saturation en fluides, pour une  $f_{H_2O} = 0,1 f_{H_2O}^o$ , le flux d'hydrogène serait de  $3,0 \cdot 10^{-7}$  mg.s<sup>-1</sup>, très inférieur aux flux par diffusion dans le liquide (§ 3.2.3). Bien sûr, le coefficient de perméabilité choisi est celui de l'or ; pour le platine (2 ordres de grandeur supérieur ? – Chou 1986), les flux seront du même ordre de grandeur que ceux par diffusion dans le liquide. Le choix de la capsule métallique est donc extrêmement important. L'or est de loin le meilleur métal pour maintenir l'eau à l'intérieur des capsules, malheureusement il n'est pas utilisable dans nos expériences en raison

de son point de fusion trop faible. Dans les conditions expérimentales étudiées, les métaux possédant les plus faibles perméabilités sont les alliages AuPd les plus riches en Au possible.

#### 3.2.4. Influence du gradient de fugacité d' $H_2$

Au vu des résultats des paragraphes 3.2.2 et 3.2.3, deux techniques peuvent être utilisées pour réduire les pertes en eau : soit diminuer la durée des expériences, soit diminuer le gradient entre l'intérieur et l'extérieur de la capsule. La première solution n'est applicable que dans le cas d'expériences qui s'équilibrent rapidement (par exemple des expériences contenant une grande proportion de liquide, §3.3.1), mais est inapplicable pour des expériences à taux de fusion modéré à faible.

La diffusion de l'hydrogène dans la capsule métallique dépend de la fugacité d'hydrogène qui est reliée aux fugacités d'oxygène et d'eau par la relation :

$$f_{H_2} = \frac{f_{H_2O}}{f_{O_2}^{1/2} K_w} \quad \text{où } K_w \text{ est la constante de dissociation de l'eau}$$

Pour une teneur en eau donnée, il est possible de diminuer la fugacité d'hydrogène à l'intérieur de la capsule en augmentant la fugacité d'oxygène : ainsi des expériences en milieu oxydant poseront moins de problèmes de pertes en eau. D'autre part, en augmentant la teneur en eau à l'extérieur de la capsule, il sera possible d'augmenter la  $f_{H_2}$  donc de diminuer les gradients. Plusieurs variantes de cette solution ont été décrites : doubles capsules, composé hydraté (talc, pyrophyllite,...) dans le montage...

Freda et al. (2001) ont étudié l'effet de la pyrophyllite sur les pertes en eau à 1200 °C à partir d'un verre rhyolitique contenu dans une capsule AuPd. En plaçant environ 10 mg de pyrophyllite ( $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ ) autour de la capsule, les pertes d'eau peuvent être fortement réduites, voire supprimées pour une teneur en eau d'environ 2%. Des gains en eau sont même observés en partant d'un verre anhydre. Il est également possible d'utiliser d'autres minéraux hydratés, comme le talc (LaTourrette et al. 1995). L'utilisation de cellules en talc (à la place de NaCl) peut même conduire à des gains en eau (ex. Pichavant et al. 2002).

L'utilisation de deux capsules en AuPd (ex. Gaetani et Grove 1998, Müntener et al. 2001, Kągi 2000) permet également de limiter la diffusion de l'eau. Dans la version de Kągi (2000), la zone située entre capsule interne et capsule externe est remplie par le même matériau de départ que celui contenu dans la capsule interne. La diffusion entre capsules interne et externe est ralentie, tant que l'eau de la capsule externe n'a pas diffusé vers l'extérieur, car le gradient entre les deux capsules est faible. Dans la version de Gaetani et Grove (1998), les capsules interne et externe sont séparées par du graphite.

### **3.3. Description des expériences**

#### *3.3.1. Expériences en capsules AuPd (série bth)*

Les expériences de cristallisation d'un liquide ultracalcique alcalin d'arc hydraté ( $\text{CaNe}+2,5 + 2,5 \% \text{H}_2\text{O}$ , série bth) ont été réalisées dans des capsules  $\text{Au}_{50}\text{Pd}_{50}$ , en utilisant deux configurations expérimentales différentes : pour les premières expériences (ex. bth01), les capsules sont entourées d'un cylindre de pyrophyllite d'environ 100 mg (fig. 3.4b), pour les dernières expériences (bth16) les capsules sont uniquement entourées de MgO. Je décrirai dans la suite les expériences bth01 et bth16, qui sont des expériences superliquidus ; les mêmes observations peuvent cependant être réalisées sur les autres expériences.

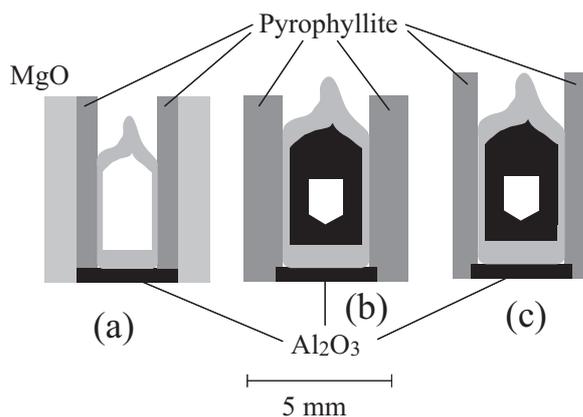
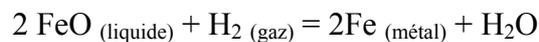
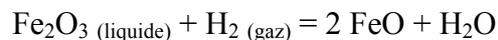


Figure 3.4. Utilisation de pyrophyllite dans les expériences hydratées. (a) piston-cylindre 19,1 mm et capsules AuPd (b) piston-cylindre 19,1 mm et capsules Pt / graphite (c) piston-cylindre 12,7 mm et capsules Pt / graphite.

En l'absence de pyrophyllite (bth16) et pour des durées expérimentales courtes (30 min), le verre obtenu est homogène et renferme environ 2,3 % d'eau (tableau 3.1) pour une teneur nominale de 2,5 %. Au vu des incertitudes sur la détermination des teneurs en eau à la microsonde électronique, les pertes peuvent être considérées comme nulles. Aucune perte de fer n'est observée, la teneur en fer est identique à celle du matériau de départ. Pour des

expériences hydratées de très courte durée (par exemple des expériences très riches en liquide rapidement équilibrées), l'utilisation de capsules AuPd non-présaturées en Fe est donc une bonne solution.

En présence de pyrophyllite (expérience bth01), la teneur en eau semble légèrement plus élevée (3,0 % H<sub>2</sub>O, tableau 3.1). Pour cette série d'expériences, les sommes des oxydes des verres analysés à la microsonde électronique sont systématiquement plus basses que dans le cas des expériences sans pyrophyllite. Les pertes de fer sont dramatiques, au bout d'une heure elles sont comprises entre 50 et 60 % du fer initial. Il semble peu probable que les différences entre les deux séries soient liées à la durée (1 heure au lieu de 30 minutes), et l'explication la plus raisonnable est liée à la  $f_{O_2}$ . En effet, les pertes de fer à partir de capsules AuPd sont très dépendantes de la  $f_{O_2}$  (§ 2.3.3.1). Dans cette série d'expériences, la quantité de pyrophyllite est importante par rapport aux dimensions de la capsule. L'assemblage piston-cylindre étant un milieu réducteur, l'eau peut facilement être décomposée en H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, l'hydrogène diffuse vers l'intérieur de la capsule, et diminue la  $f_{O_2}$  selon les réactions :



La faible fugacité d'oxygène favorise les pertes en fer et la teneur en eau à l'intérieur de la capsule augmente. L'observation post-expérience de l'entourage de la capsule montre que le verre (ou composé cryptocristallin) formé à partir de la pyrophyllite est homogène et hydraté loin de la capsule (somme des oxydes faibles) et renferme des cristaux de corindon à proximité de la capsule, probablement par suite de la diminution de la teneur en eau.

L'utilisation de composés hydratés (pyrophyllite, talc) pour réduire les pertes en eau à partir de capsules AuPd est donc à déconseiller dans le cas de liquides basaltiques (les liquides utilisés par Freda et al. (2001) étaient rhyolitiques et très pauvres en fer) à moins de connaître exactement la quantité nécessaire pour assurer un équilibre parfait en terme de fugacité d'hydrogène entre l'intérieur et l'extérieur de la capsule ou d'utiliser des matériaux de départ très oxydés.

### 3.3.2. Expériences en capsules Pt/graphite (séries akh et wh)

Trois appareils différents ont été utilisés pour réaliser des expériences en capsules Pt / graphite : autoclave, piston-cylindre 19,1 mm, piston-cylindre 12,7 mm. La figure 3.5 montre l'évolution des teneurs en eau en fonction du temps pour les expériences réalisées en piston-cylindre 12,7 mm, avec des capsules de diamètre externe 3 mm, pour une teneur en eau initiale de 1% en masse et des températures comprises entre 1250 et 1350 °C. Dans un assemblage en MgO, les pertes en eau sont importantes ; les plus grosses pertes sont enregistrées dans les premières heures et les expériences deviennent quasiment anhydres au-delà d'environ 50 heures. En utilisant un assemblage en pyrophyllite (fig. 3.4c), soit environ 100 – 200 mg de pyrophyllite entourant la capsule, les pertes sont fortement réduites et ne dépassent pas 20-25% (ce qui reste dans la précision analytique des estimations des teneurs en eau à la microsonde électronique). Il est hors du sujet de cette thèse de discuter en détail des pertes d'eau, cependant quelques informations peuvent être tirées de ces expériences :

- les pertes dépendent de la teneur en eau : une expérience contenant 2,5 % H<sub>2</sub>O (akh21) montre des pertes en eau de 70% au bout de 3-4 heures avec un remplissage MgO alors qu'en 6 heures, les pertes en eau d'expériences contenant 1% d'eau sont de 30-40 %, pour des températures proches de 1300°C. Un gain en eau peut par contre être observé dans les expériences nominalemeent anhydres (Laporte et al. 2004).
- les pertes en eau sont beaucoup plus importantes à basse pression (0,5 GPa), probablement à cause de la diminution de solubilité de l'eau, ou peut-être d'un comportement différent de l'assemblage piston-cylindre. La présence de pyrophyllite ne suffit pas à réduire les pertes de façon significative à 0,5 GPa.

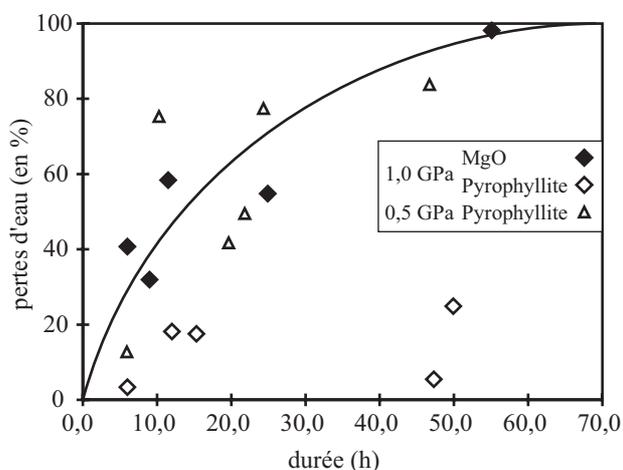
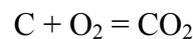


Figure 3.5. Pertes en eau dans les assemblages piston-cylindre, en fonction du temps. Les losanges représentent les expériences en piston-cylindre 12,7 mm à 1,0 GPa, avec un assemblage en MgO (symboles pleins) ou en pyrophyllite (symbole vide). Les triangles vides représentent les expériences en piston-cylindre 19,1 mm à 0,5 GPa. Les teneurs totales en eau sont calculées à partir des teneurs en eau des liquides (tableau 3.1) et du taux de fusion déterminé par bilan de masse.

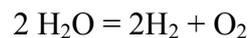
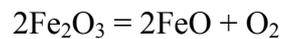
### **3.4. Fluides dans les capsules graphite – teneurs en CO<sub>2</sub> des verres**

Dans les conditions expérimentales utilisées pour les expériences de fusion (série wh), la fugacité d'oxygène est comprise entre le tampon CCO ( $\log f_{O_2} = -8,4 = \text{QFM} - 1,7$  à 1,0 GPa et 1300 °C) et la fugacité calculée dans le cas anhydre ( $\log f_{O_2} = -9,3 = \text{QFM} - 2,6$  pour l'expérience wh33 à 1,0 GPa et 1300 °C, voir §2.2.3.3). Dans ces conditions, les espèces fluides stables sont essentiellement par ordre décroissant d'abondance : H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> (Jakobsson et Oskarsson 1994). La solubilité de CH<sub>4</sub> dans les liquides basaltiques est très faible (Holloway et Jakobsson 1986). Celle de CO est également très faible aux pressions étudiées, et le carbone dans les liquides basaltiques est exclusivement dissous sous forme d'ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ex. Fine et Stolper 1985, Pawley et al. 1992). Enfin, bien que la solubilité de l'hydrogène soit très mal connue, les teneurs en H<sub>2</sub> dans la phase fluide sont inférieures à 5%. Les fluides dissous dans les liquides expérimentaux sont donc essentiellement composés d'H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

Initialement, les liquides expérimentaux ne contiennent que de l'eau en solution, pour dissoudre du CO<sub>2</sub>, il faudra oxyder le graphite selon :



Cette réaction devra être couplée à une réaction de réduction, les deux possibilités sont :



Soit l'exemple de l'expérience wh33 à 1300°C et 1GPa ; la conversion de tout le Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> génère 0,50 % de CO<sub>2</sub> dissous. En fait, le calcul par stoechiométrie conduit à un rapport Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>total</sup> dans le clinopyroxène de 0,28, donc tout le fer n'a pas été transformé en Fe<sup>3+</sup>. Le modèle d'Holloway et al. 1992 prédit un rapport Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>total</sup> dans le liquide de 0,05 – 0,06 et une teneur en CO<sub>2</sub> de 0,38 %. La figure 3.6 est similaire à la figure 3.2, elle permet de comparer les teneurs en eau avec les totaux microsonde, en tenant compte du CO<sub>2</sub> qui serait généré par réduction de tout le Fe<sup>3+</sup> de la charge. Les points sont proches de la droite 1:1 : l'écart entre teneur en eau et différence à 100 des totaux microsonde pourrait être expliqué par la dissolution de CO<sub>2</sub> liée à la réduction du fer. Les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous varient avec le taux de fusion, de 0,4 % aux forts taux de fusion à 1,0 % aux faibles taux de fusion. L'étude de la solubilité du CO<sub>2</sub> à 1,0 GPa montre que pour de telles concentrations, le liquide n'est pas saturé en CO<sub>2</sub> (fig. 3.7).

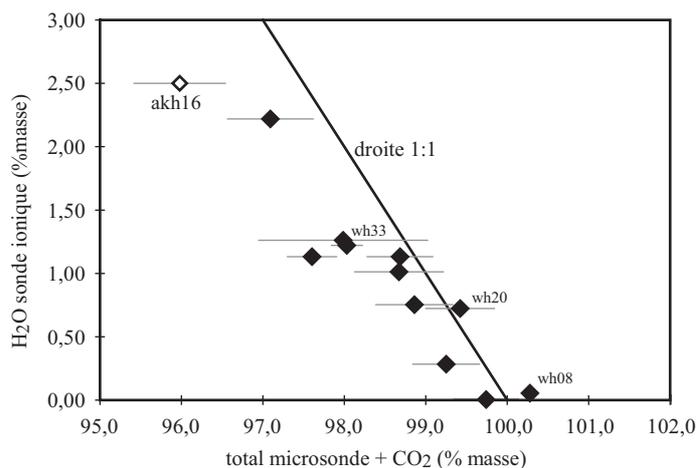


Figure 3.6. Corrélation entre les teneurs en H<sub>2</sub>O des verres (déterminées par sonde ionique) et les sommes des oxydes analysés par microsonde électronique, auxquelles sont ajoutées les teneurs en CO<sub>2</sub> obtenues par réduction de tout le Fe<sup>3+</sup> initialement contenu dans la charge en Fe<sup>2+</sup>. Tous les verres sauf wh08 ont été analysés dans des conditions identiques, pendant la même session, avec un courant de 8 nA et un faisceau défocalisé à 5 μm. Les barres d'erreur correspondent à une dispersion à 1σ en abscisse et à l'écart maximum en ordonnée. Sont également représentés les résultats des analyses sur l'expérience bth16.

Il est également possible d'obtenir du CO<sub>2</sub> par réduction de l'eau dissoute pour former de l'hydrogène. Ce processus peut être testé sur les expériences wh33 et wh08, deux expériences à 1 GPa et 1300 °C, avec les mêmes matériaux de départ mais présentant des pertes en eau variables. L'expérience wh33 n'a pratiquement pas perdu d'eau, la quantité de CO<sub>2</sub> généré par réduction de l'eau perdue en hydrogène serait de 0,17%. Par contre, l'expérience wh08 est presque anhydre (0,05 % H<sub>2</sub>O dans le liquide, tableau 3.1). La réduction de toute l'eau en hydrogène produirait 1,97 % de CO<sub>2</sub>. Les cristaux de clinopyroxène ne contiennent pas de Fe<sup>3+</sup> et le Kd olivine / liquide correspond à la valeur attendue de 0,3 si le liquide contient seulement 3% de Fe<sup>3+</sup>. Le fer est donc presque totalement réduit, ce qui se traduit par une teneur en CO<sub>2</sub> de 0,97 %. Or la moyenne d'environ 15 analyses microsondes effectuées sur les verres de cette expérience a une somme des oxydes de 99,3 %. Il est donc exclu qu'ils contiennent 0,97 + 1,97 = 2,94 % de CO<sub>2</sub>. De plus une telle teneur est légèrement supérieure à la solubilité du CO<sub>2</sub> dans ces conditions (fig. 3.7), et aucun indice de saturation en fluides n'a été observé dans cette expérience. Un raisonnement identique peut être effectué sur les expériences réalisées en autoclaves à chauffage interne, qui sont presque totalement déshydratées. Il est ainsi possible que l'eau ne soit pas réduite et passe directement dans le graphite sous forme moléculaire. Cette hypothèse est en accord avec la large prédominance, pour les conditions expérimentales étudiées, de l'eau par rapport à l'hydrogène dans la phase fluide (ex. Jakobsson et Oskarsson 1994)

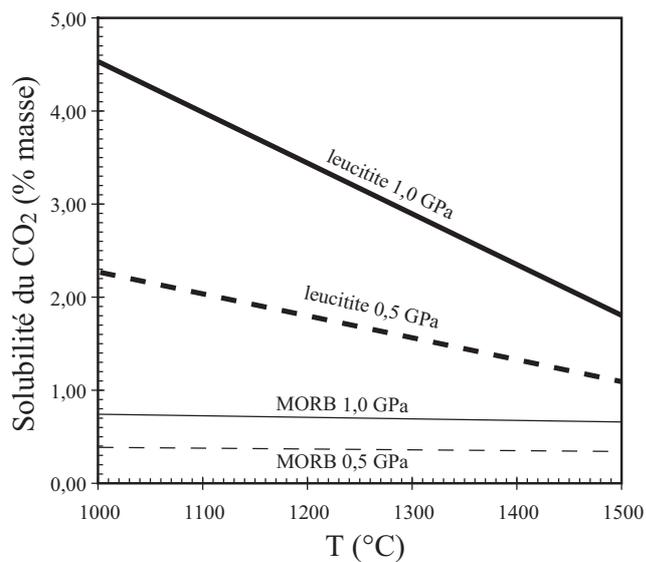


Figure 3.7. Solubilité du CO<sub>2</sub> à 1,0 GPa en fonction de la température, pour deux compositions basaltiques : un MORB (Pan et al. 1991) et une leucitite (Thibault et Holloway 1994). Les compositions étudiées sont assez proches de la leucitite, bien qu'un peu moins riches en alcalins.

Le CO<sub>2</sub> serait ainsi uniquement produit par réduction du Fe<sup>3+</sup> dans le liquide, ce qui conduit à des teneurs au maximum comprises entre 0,4 et 1,0 % de CO<sub>2</sub> selon le taux de fusion. A basse pression, de telles teneurs ont un effet mineur sur les relations de phases et la composition des liquides (ex. Wendlandt et Mysen 1980, Schmidt et al. 2004) ; elles se traduisent par une légère augmentation de la solubilité de l'olivine. L'influence du CO<sub>2</sub> dans les expériences sera donc négligée dans la suite du mémoire.

# Chapitre 4

## Relations de phases des liquides ultracalciques

Ce chapitre aborde l'étude des liquides ultracalciques à l'aide de l'approche expérimentale inverse, appliquée à deux compositions de liquides ultracalciques, l'une à hypersthène normatif (CaHy), l'autre à néphéline normative (CaNe), utilisées comme deux pôles extrêmes de l'ensemble des liquides ultracalciques. La composition CaHy correspond au liquide parent de la série ankaramitique d'Epi, aux Vanuatu (Barsdell et Berry 1990) ; elle est très proche des inclusions vitreuses de la région de Theystareykir, en Islande (Sigurdsson et al. 2000). La composition CaNe est modélisée sur les liquides les plus primitifs et les plus calciques observés en inclusions dans les basaltes de l'île de Batan (Schiano et al. 2000). Les relations de phases ont été étudiées en conditions anhydres (partie 4.1), puis en conditions hydratées (partie 4.2). La dernière partie (4.3) est une discussion sur l'origine des liquides ultracalciques appauvris observés dans les rides médio-océaniques, arcs, bassins arrière-arc et îles océaniques.

## **4.1. Conditions d'équilibre des liquides ultracalciques**

Liquidus surfaces of ultracalcic primitive melts: formation conditions and sources.

**Etienne Médard<sup>1</sup>, Max W. Schmidt<sup>2</sup>, Pierre Schiano<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS, OPGC, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>Institut für Mineralogie und Petrographie, ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich, Switzerland

*Article publié dans "Contributions to Mineralogy and Petrology"*

*(DOI : 10.1007/s00410-004-0591-1)*

*Le texte original est disponible à l'adresse suivante :*

*<http://springerlink.metapress.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1007/s00410-004-0591-1>*

*(lien vers la version définitive corrigée)*

#### 4.1.1. Abstract

CaO-rich, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-poor ultracalcic primitive melts occur at mid-ocean-ridges, back-arc basins, ocean islands and volcanic arcs. They are subdivided into a "nepheline-normative" alkaline-rich, silica-poor group uniquely found in arcs and in "hypersthene-normative" fairly refractory melts which occur in all of the above environments. The high CaO contents (to 19.0 wt%) and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (to 1.8) exclude an origin from fertile lherzolites at volatile-absent conditions. Experimental investigation of the liquidus of a hypersthene-normative and a nepheline-normative ultracalcic melt results in quite distinct pressure-temperature conditions of multiple saturation: whereas the hypersthene-normative liquid saturates in olivine+clinopyroxene at 1.2 GPa and 1410 °C, this occurs at 0.2 GPa and 1220 °C for the nepheline-normative ultracalcic liquid. Our results in combination with melting experiments from the literature suggest that hypersthene-normative melts result from melting of a refractory olivine + clinopyroxene ± orthopyroxene source at elevated mantle temperatures. Contrasting, nepheline-normative ultracalcic melts form from wehrlitic cumulates in the arc crust; to account for the high alkaline and low silica contents, and the relatively low temperatures, source wehrlites must have contained amphibole.

#### 4.1.2. Introduction

Partial melting of lherzolites is thought to be the dominant process by which primary basaltic to picritic magmas form (e.g., Jaques and Green 1980; BVSP 1981). Studies of mantle xenoliths and orogenic peridotites as well as isotope modelling have revealed that at least the uppermost part of the mantle contains modally variable lherzolites to harzburgites and, less frequent, wehrlites and olivine-free pyroxenites (Hirschmann and Stolper 1996 and references therein). Such heterogeneities melt at different temperatures and cause different primary melt compositions during partial mantle melting. Before such heterogeneous melts may gain the surface they potentially evolve and mix with the volumetrically dominant melts from lherzolites. The original signature of melts from non-lherzolic sources is thus often diluted by melts of dominantly peridotitic mantle and might even remain undetectable, not only in their major element composition but also when examining trace element signatures (e.g. Pertermann and Hirschmann 2003). Therefore, the role of mantle heterogeneities in the chemistry of erupted basalts remains a matter of debate.

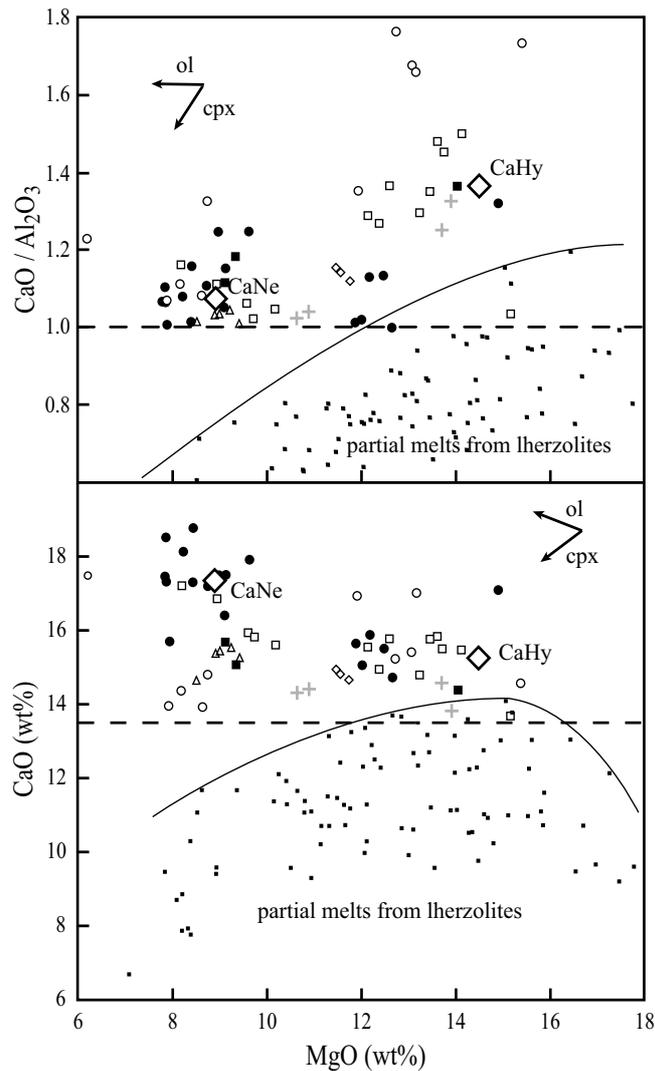


Figure 4.1. CaO vs MgO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs MgO plots for ultracalcic melt inclusions and whole-rocks. Nepheline-normative: ● arc melt inclusions (Schiano et al. 2000, de Hoog et al. 2001, Della-Pasqua and Varne 1997); ■ arc lavas (compilation in Schiano et al. 2000). Hypersthene normative: ○ inclusions from Lau Basin (Kamenetsky et al. 1997); □ inclusions from Iceland (Sigurdsson et al. 2000, Slater et al. 2001); ◇ inclusions from 43°N MAR (Kamenetsky et al. 1998); △ glass from Iceland (Trønnes 1990); + lavas from the Vanuatu arc (Barsdell and Berry 1990). Arrows show the effect of clinopyroxene and olivine fractionation. Experimental partial melts of lherzolite at 0.5-2.0 GPa are also shown for comparison (e.g., Falloon and Green 1988, Hirose and Kushiro 1993, Kushiro 1996, Baker and Stolper 1994 corrected by Hirschmann et al. 1998, Schwab and Johnston 2001, Wasylenki et al. 2003, Laporte et al. 2004). CaHy and CaNe are the two investigated compositions.

Ultracalcic primitive magmas are characterized by high CaO-contents (13.5 to ~19.0 wt%) and high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (1.0 to ~1.8). They cannot be formed from fertile peridotites (Della-Pasqua and Varne 1997, Schiano et al. 2000, Kogiso and Hirschmann 2001, Schmidt et al. 2004) as they strongly contrast with experimental melts of lherzolitic lithologies under anhydrous or hydrous conditions (e.g., Falloon and Green 1988; Baker and Stolper 1994; Hirose and Kawamoto 1995; fig. 4.1). Ultracalcic melts have been documented as whole-rock samples and melt inclusions in many geodynamic settings including mid-ocean-ridges, back-arc basins, oceanic islands and volcanic arcs (see Schiano et al. 2000 and references therein, Sigurdsson et al. 2000). Ultracalcic liquids preserved as quench glass inclusions are commonly MgO-rich and are often hosted in primitive phenocrysts (for example olivine Fo<sub>87.6</sub>-Fo<sub>92.1</sub>, Kamenetsky et al. 1997; Schiano et al. 2000). Ultracalcic lavas commonly contain phenocrysts with compositions characteristic for primitive mantle (e.g., olivine up to Fo<sub>92.2</sub>, Barsdell and Berry 1990) suggesting either a primitive character or a simple and

limited fractionation history of these magmas. Thus, the genesis of ultracalcic melts has been attributed to: (1) melting of carbonated or (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O)-fluxed lherzolites (Della-Pasqua and Varne 1997; Green et al. 2004), (2) interactions between picritic melts and clinopyroxene-rich lithologies (Trønnes 1990; Kamenetsky et al. 1998), (3) melting of pyroxenitic or wehrlitic lithologies (Barsdell and Berry 1990; Schiano et al. 2000; Kogiso and Hirschmann 2001) or (4) melting of depleted lherzolites (Kogiso and Hirschmann 2001; Schmidt et al. 2004).

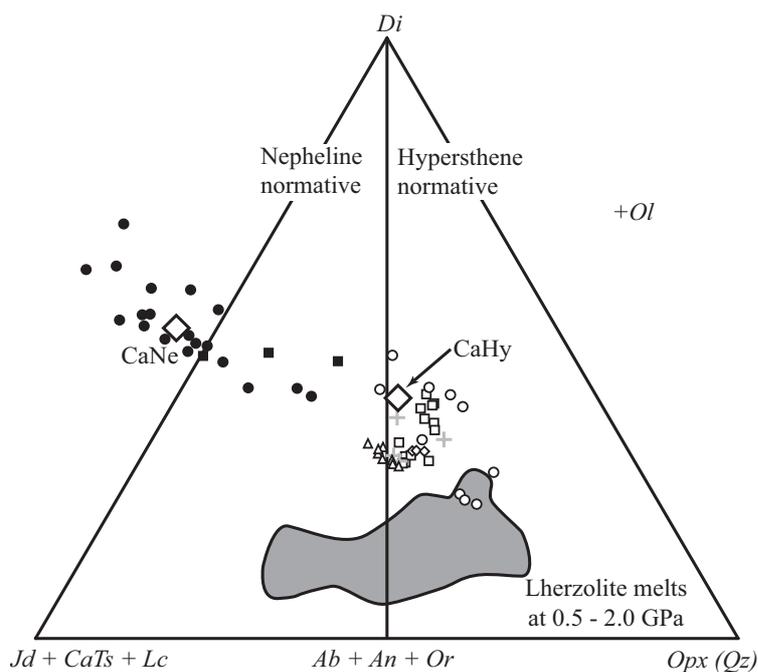


Figure 4.2. Ternary diagram comparing data for ultracalcic inclusions and whole-rocks with liquids produced by experiments on lherzolites. Molecular normative projection from Ol onto the Di-Qz-Jd+CaTs+Lc face of the "basalt tetrahedron", after Falloon and Green (1988). Same symbols as figure 1. Field of experimental lherzolite melts at 0.5-2.0 GPa from Falloon and Green (1988), Hirose and Kushiro (1993), Kushiro (1996), Baker and Stolper (1994) corrected by Hirschmann et al. (1998), Schwab and Johnston (2001), Wasylenki et al. (2003), Laporte et al. (2004) and Hirose and Kushiro (1993).

In this study, the term "ultracalcic melts" is employed for melts with Mg-numbers ( $Mg\# = 100 \frac{Mg}{Mg + Fe}$ ) greater than 60, more than 13.5 wt% CaO, and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios higher than 1.0. Mainly based on their silica versus alkali contents, two distinct populations of ultracalcic magmas may be defined (fig. 4.2, see also Kogiso and Hirschmann 2001): a silica-poor (typically 44-47 wt%) and alkali-rich ( $\geq 3.0$  wt%) *nepheline-normative* population exclusively found in arc settings (Schiano et al. 2000); and a silica-rich (typically 48-53 wt%), alkali-poor ( $\leq 2.2$  wt%) *hypersthene-normative* population found at mid-ocean ridges (Kamenetsky et al. 1998), ocean islands (Sigurdsson et al. 2000), back-arc basins (Kamenetsky et al. 1997). Hypersthene-normative ultracalcic lavas have also been found in island-arc settings (Barsdell and Berry 1990). It should be noted that any of the definitions of "ultracalcic" exclusively based on major elements also classifies melilitites and nephelinites mainly occurring in intraplate settings (e.g., Dunworth and Wilson 1998) as ultracalcic melts.

A number of studies have shown that such magmas may be derived as small melt fractions from garnet lherzolite at 2.5 – 3.5 GPa with  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  dissolved in the melt (e.g., Brey and Green 1977). The expansion of the garnet and orthopyroxene saturation volume due to the solubility of  $\text{CO}_2$  at such high-pressure conditions is responsible for generation of Ca-rich, Al- and Si-poor melts. However, these conditions and residual phases result in a highly enriched trace element signature clearly distinct from the ultracalcic melts investigated and intended here (Kamenetsky et al. 1998; Schiano et al. 2000). In the following, the term "ultracalcic melts" will thus only refer to the two types defined above, excluding melilitites and nephelinites, whose study is beyond the scope of this paper.

Most ultracalcic melts are preserved as glasses in the form of melt inclusions inside phenocrysts in basalts. Although it is not the purpose of this study to discuss the principal significance of melt inclusions, it should be pointed out, that, when carefully homogenized and corrected for host olivine contamination, melt inclusions in olivines provide a window into magma generation processes such as partial melting, magma differentiation and mixing, and melt/wall-rock interactions. In the particular case of ultracalcic melt inclusions hosted in olivine which in turn is contained in melts with less extreme Ca-contents, any post-entrapment reaction with the host phase and diffusive re-equilibration process should lower CaO-contents (e.g., Gaetani et al. 2002), such that the present day composition would represent a less extreme melt chemistry. In the absence of post-entrapment reequilibration processes, it still remains uncertain whether ultracalcic melts reflect microscale processes documented in melt inclusions, or macroscale processes recorded in lavas and melt inclusions, or both. Both types of processes could be investigated by means of high-pressure equilibrium studies. Furthermore, ultracalcic magmas erupted as whole-rocks in various plate boundary settings (e.g., Schiano et al. 2000) have similar compositional arrays as melt inclusions (figs. 4.1, 4.2)

The aim of this study is to determine liquidus temperatures for ultracalcic liquids under volatile-absent conditions, secondly, whether such liquids have been in equilibrium with mantle lithologies, and third, pressure conditions of their eventual equilibration with their source. For this purpose, high-pressure, high-temperature experiments were performed on two model ultracalcic compositions, i.e. a hypersthene-normative and a nepheline-normative composition, following the inverse experimental approach (BVSP 1981). In such an approach, the phase relationships of a near-primary liquid are investigated as functions of temperature and pressure.

### 4.1.3. Experimental techniques

#### 4.1.3.1. Starting materials

Table 4.1. Composition of starting materials (wt%)

|                                | hypersthene-normative |                  |                      | nepheline-normative |                       |                     |                    |
|--------------------------------|-----------------------|------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
|                                | CaHy <sup>a</sup>     | Epi <sup>b</sup> | Iceland <sup>b</sup> | CaNe <sup>a</sup>   | CaNe+2,5 <sup>a</sup> | CaNe+5 <sup>a</sup> | Batan <sup>b</sup> |
| SiO <sub>2</sub>               | 49.65 (39)            | 49.17            | 50.25                | 45.63 (61)          | 45.61 (36)            | 45.42 (54)          | 45.29              |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.40 (15)             |                  | 0.40                 | 0.70 (08)           | 0.65 (12)             | 0.65 (10)           | 0.68               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.18 (23)            | 11.02            | 10.20                | 16.42 (38)          | 16.10 (37)            | 15.59 (31)          | 16.72              |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                       |                  | 1.40                 | 0.09 (07)           | 0.09 (09)             | 0.07 (08)           |                    |
| FeO                            | 7.59 (16)             | 8.74             | 7.27                 | 7.34 (40)           | 7.32 (33)             | 7.51 (29)           | 7.18               |
| MgO                            | 14.53 (42)            | 14.56            | 13.95                | 8.79 (30)           | 9.64 (28)             | 10.48 (26)          | 8.42               |
| CaO                            | 15.25 (42)            | 14.81            | 15.31                | 17.48 (55)          | 17.27 (34)            | 17.03 (32)          | 18.11              |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.12 (17)             | 1.02             | 1.19                 | 2.61 (14)           | 2.48 (17)             | 2.43 (15)           | 2.61               |
| K <sub>2</sub> O               | 0.28 (07)             | 0.29             | 0.02                 | 0.94 (08)           | 0.84 (09)             | 0.82 (16)           | 0.99               |

<sup>a</sup> Mean analysis of melts in superliquidus experiments; the numbers in parenthesis are  $2\sigma$  standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> Representative ultracalcic melts: Epi, Western Epi parental magma (Barsdell and Berry 1990); Iceland, melt inclusion in spinel from Borgarhraun (Sigurdsson et al. 2000); Batan, mean composition of melt inclusions in B7 olivine (Schiano et al. 2000)

Fluid-absent liquidus experiments were performed on two extreme compositions of the ultracalcic array: a primitive hypersthene-normative ultracalcic liquid (composition CaHy; Sigurdsson et al. 2000; Barsdell and Berry 1990; figs. 4.1 and 4.2, Table 4.1) and a primitive nepheline-normative ultracalcic liquid (composition CaNe; Schiano et al. 2000). The CaHy starting material was mixed from analytical grade oxides, synthetic feldspars, diopside, and fayalite. CaNe is a glass made from oxides and carbonates fused in a 1-atmosphere quench-furnace at controlled oxygen fugacity conditions. The  $fO_2$  was adjusted such that the resulting  $Fe^{3+}/Fe^{total}$ -ratio was 0.2. Phase relations of the nepheline-normative ultracalcic liquid were further investigated on two compositions with 2.5 or 5 wt% olivine added (CaNe+2.5 and CaNe+5). For this purpose, natural gem quality olivine from Burma ( $FO_{90.9}$ ) and synthetic fayalite were mixed such that the added bulk olivine had a  $FO_{88.9}$  composition. All starting materials were ground under ethanol to fine powders ( $<15 \mu m$ ) and dried for at least 6 hours at  $140^\circ C$  before loading.

#### 4.1.3.2. Experimental methods

Table 4.2. Experimental run data

| exp.   | P (GPa) | T(°C)                    | time (h) | glass    | olivine  | cpx      | plagio   | spinel   | r <sup>2</sup>    |
|--|---------|--------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| <b><u>CaHy starting composition:</u></b>     |         |                          |          |          |          |          |          |          |                   |
| ak27   | 0.70    | 1350                     | 2.6      | 0.88 (3) | 0.05 (2) | 0.07 (3) |          |          | 0.50              |
| ak28   | 0.70    | 1365                     | 6.1      | 0.92 (3) | 0.04 (1) | 0.05 (3) |          |          | 0.09              |
| ak30   | 0.70    | 1373                     | 4.0      | 0.98 (1) | 0.02 (1) |          |          |          | 0.37              |
| ak26   | 0.70    | 1375                     | 4.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| ak02   | 1.00    | <sup>a</sup> 1383 (1400) | 70.2     | 0.75 (2) | 0.03 (1) | 0.22 (2) |          |          | 0.17              |
| ak29   | 1.01    | 1390                     | 6.0      | 0.92 (3) | 0.01 (1) | 0.07 (3) |          |          | 0.02              |
| ak03   | 1.00    | <sup>a</sup> 1412 (1440) | 24.5     | 0.98 (1) | 0.02 (1) |          |          |          | 0.06              |
| ak24   | 1.00    | 1410                     | 3.9      | 1        |          |          |          |          |                   |
| ak14   | 1.21    | <sup>a</sup> 1386 (1420) | 3.5      | 0.85 (3) | 0.00 (1) | 0.15 (3) |          |          | 0.01              |
| ak12   | 1.20    | <sup>a</sup> 1421 (1450) | 3.9      | 1        |          |          |          |          |                   |
| ak08   | 1.50    | <sup>a</sup> 1398 (1450) | 15.2     | 0.60 (3) | 0.00 (1) | 0.40 (2) |          |          | 0.12              |
| ak34   | 1.50    | 1420                     | 5.0      | 0.84 (3) |          | 0.16 (3) |          |          | 0.63              |
| ak31   | 1.50    | 1450                     | 6.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| <b><u>CaNe starting composition:</u></b>     |         |                          |          |          |          |          |          |          |                   |
| bt13   | 0.0001  | 1180                     | 6.0      | 0.72 (5) | 0.03 (1) | 0.14 (3) | 0.12 (3) |          | 0.07              |
| bt12   | 0.0001  | 1190                     | 2.3      | 0.96 (5) | 0.02 (1) | 0.02 (1) | 0.00 (3) |          | 0.12              |
| bt11   | 0.0001  | 1200                     | 4.0      | 0.99 (1) | 0.01 (1) |          |          | 0.00 (1) | 0.48              |
| bt10   | 0.0001  | 1210                     | 4.1      | 1.00 (1) |          |          |          | 0.00 (1) |                   |
| bt09   | 0.0001  | 1220                     | 4.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt30   | 0.250   | 1200                     | 2.0      | 0.75 (5) | 0.01 (2) | 0.19 (3) | 0.06 (4) |          | <sup>b</sup> 0.99 |
| bt42   | 0.250   | 1220                     | 4.0      | 1.00 (1) |          | 0.00 (1) |          |          | 0.12              |
| bt29   | 0.250   | 1220                     | 2.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt22   | 0.250   | 1240                     | 2.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt08   | 0.500   | 1175                     | 60.0     | x        |          | x        | x        | x        |                   |
| bt17   | 0.500   | 1190                     | 3.3      | x        |          | x        |          |          |                   |
| bt05   | 0.500   | 1220                     | 111.5    | x        |          | x        |          |          |                   |
| bt14   | 0.500   | 1250                     | 3.3      | x        |          | x        |          |          |                   |
| bt18   | 0.500   | 1257                     | 4.0      | 0.97 (3) |          | 0.03 (3) |          |          | 0.09              |
| bt21   | 0.500   | 1270                     | 4.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt01   | 0.70    | 1250                     | 4.0      | 0.74 (3) |          | 0.26 (3) |          | 0.00 (1) | <sup>b</sup> 1.58 |
| bt03   | 0.70    | 1275                     | 4.1      | 0.90 (3) |          | 0.10 (3) |          |          | 0.57              |
| bt35   | 0.700   | 1285                     | 3.0      | x        |          | x        |          |          |                   |
| bt02   | 0.70    | 1300                     | 4.7      | 1        |          |          |          |          |                   |
| <b><u>CaNe+2.5 starting composition:</u></b> |         |                          |          |          |          |          |          |          |                   |
| bt39   | 0.0001  | 1230                     | 4.0      | 1.00 (1) | 0.00 (1) |          |          | 0.00 (1) | 0.85              |
| bt37   | 0.0001  | 1240                     | 4.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt31   | 0.250   | 1200                     | 2.0      | 0.68 (1) | 0.04 (1) | 0.19 (3) | 0.09 (3) |          | 0.56              |
| bt27   | 0.250   | 1220                     | 2.0      | 0.96 (1) | 0.04 (1) |          |          |          | 0.55              |
| bt23   | 0.250   | 1240                     | 2.0      | 0.98 (1) | 0.02 (1) |          |          |          | 0.38              |
| bt40   | 0.500   | 1250                     | 4.4      | x        | x        | x        |          |          |                   |
| bt19   | 0.500   | 1270                     | 4.0      | 1.00 (1) | 0.00 (1) |          |          |          | 0.32              |
| bt36   | 0.70    | 1285                     | 4.0      | 0.84 (3) |          | 0.16 (3) |          |          | <sup>b</sup> 1.78 |
| bt38   | 0.70    | 1300                     | 3.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| <b><u>CaNe+5 starting composition:</u></b>   |         |                          |          |          |          |          |          |          |                   |
| bt45   | 0.0001  | 1240                     | 4.0      | 0.99 (1) | 0.01 (1) |          |          |          | <sup>c</sup> 1.53 |
| bt44   | 0.0001  | 1250                     | 4.0      | 1        |          |          |          |          |                   |
| bt24   | 0.250   | 1240                     | 2.0      | 0.95 (1) | 0.05 (1) |          |          |          | 0.18              |
| bt15   | 0.500   | 1250                     | 3.0      | x        | x        | x        |          |          |                   |
| bt20   | 0.500   | 1270                     | 4.0      | x        | x        | x        |          |          |                   |
| bt33   | 0.700   | 1285                     | 4.0      | x        | x        | x        |          |          |                   |

<sup>a</sup> These temperatures are corrected for a temperature difference between thermocouple and sample. The numbers in parentheses are the initial uncorrected temperatures.

<sup>b</sup>  $r^2 \geq 1$  indicate that melts have been quench-modified, in experiments with a large amount of crystals.

<sup>c</sup> This experiment suffered ~10% iron loss

x glasses are not measurable, thus mass balance calculations cannot be performed.

Depending on pressure, anhydrous experiments were performed either in a 1-atm CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas-mixing quench furnace; to 0.7 GPa in an internally heated pressure vessel; and from 0.7 to 1.5 GPa in single-stage piston-cylinder apparatus with 19.1 or 12.7 mm bores. 1-atmosphere experiments were performed using the Pt-wire loop technique. For high-pressure experiments, double capsules composed of an inner graphite container and an outer platinum capsule were employed. Piston-cylinder experiments were performed with NaCl-Pyrex-graphite-MgO assemblies. Temperature was measured using either a W<sub>74</sub>Re<sub>26</sub>/W<sub>95</sub>Re<sub>5</sub> (piston cylinder) or a Pt<sub>90</sub>Rh<sub>10</sub>/Pt<sub>70</sub>Rh<sub>30</sub> thermocouple (internally heated pressure vessel and 1-atm furnace) and was maintained within 1°C of the setpoint value. In some of the early experiments (experiments ak02 to ak14, Table 4.2), temperatures were corrected for a slight temperature difference between charge and thermocouple, caused by a larger-than-normal distance between the two. This correction has been calibrated by determining the axial thermal profile of the assembly through two-thermocouple experiments. Overall, the thermal gradient in the capsule is less than 15°C in piston cylinder experiments, and almost negligible in the internally heated pressure-vessel and the one-atmosphere furnace experiments. The temperature accuracy is thought to be at least within ± 15 °C. For piston-cylinder experiments, a pressure correction was found to be not necessary and an uncertainty of 0.05 GPa is assumed on the nominal pressure (Vielzeuf and Clemens 1992). For internally heated pressure-vessel experiments, pressure uncertainties do not exceed 5 MPa. Most run durations were 2 to 24 hours, initially longer run times have subsequently been shortened to the minimum time necessary for equilibration (see below).

#### 4.1.3.3. Oxygen fugacity

The presence of graphite in high-pressure experiments delimits oxygen fugacities to maximum values of the graphite-CO buffer without placing a lower limit on  $f_{O_2}$  (Holloway et al. 1992). The first experiments at low pressure (0.25 GPa), long run durations (4 days) and with relatively reduced starting material ( $Fe^{3+}/Fe^{total} = 0.1$ ), have resulted in iron droplets within the silicate liquid. This implies an oxygen fugacity at the iron-wüstite buffer, and in order to maintain oxygen fugacities realistic for mantle melting processes, we used shorter run times and slightly oxidized starting materials: all subsequent starting materials had  $Fe^{3+}/Fe^{total}$  ratios of 0.2.

Experimental  $f_{O_2}$  and  $CO_2$  contents of the glass were estimated employing the model of Holloway et al. (1992). At the experimental conditions, CaHy glasses should have a  $Fe^{3+}/Fe^{tot}$  of 0.04-0.05, a  $CO_2$  content of 0.18 wt%, and a  $f_{O_2}$  near QFM-2.5 (QFM from O'Neill 1987). However, calculated Fe/Mg olivine-liquid distribution coefficients are in accordance to the predicted value of 0.32 at 1.0 GPa (Ulmer 1989) when assuming all Fe as divalent (Table 4.3). This suggests that at 1400°C, almost all of the initial  $Fe^{3+}$  is reduced to  $Fe^{2+}$  within 4 hours run duration. As metallic iron was not observed, oxygen fugacities are still above the IW oxygen buffer (near QFM-3.7, O'Neill and Pownceby 1993).

Experiments with the CaNe, CaNe+2.5 and CaNe+5 starting materials were performed at lower temperatures and pressures than with the hypersthene-normative starting material. For these experimental melts, the model of Holloway et al. (1992) in combination with  $CO_2$  solubility data for Ca-rich nepheline-normative liquids (Thibault and Holloway 1994), results in  $Fe^{3+}/Fe^{tot}$  ratios of ~0.05,  $CO_2$  contents of 0.17 wt%, and an  $f_{O_2}$  near QFM-2.9. Fe/Mg olivine-liquid distribution coefficients calculated with the estimated  $Fe^{3+}/Fe^{tot}$  coincide to the predicted values of 0.30-0.31 within uncertainty (Ulmer 1989; Table 4.4). In order to assure the internal consistency of the experimental set, oxygen fugacities in the 1-atm experiments were held at QFM-2.0.

The dissolved  $CO_2$  in the experimental melts cannot be avoided in experiments making use of graphite capsules. However, the relatively low calculated  $CO_2$  concentrations will have little influence on phase relations. It should be noted that, according to Jambon (1994) and Gerlach and Graeber (1985), primitive MORB and Kilauean magmas have 0.13 and 0.65 wt%  $CO_2$ , respectively.

#### 4.1.3.4. Analytical conditions

Compositions of crystalline phases and glasses were determined with a Cameca SX100 electron microprobe at the Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand. For crystalline phases, a 15 kV accelerating voltage and a 15 nA beam current were employed, counting times were 10 s and the electron beam was focussed. For glass analyses, the beam current was lowered to 8 nA and the beam was spread to 10  $\mu m$  diameter. Uncertainties given in parentheses after the mean value in Tables 4.3 and 4.4 are  $2\sigma$  absolute errors for electron microprobe analyses (Ancy et al. 1978), given in terms of the last unit cited. For all

experiments, phase proportions were calculated by mass balance, following Albarède and Provost (1977).

#### 4.1.3.5. Attainment of equilibrium

Equilibration in the oxide-mix starting material (Table 4.2) was tested with a few long experiments that yielded phase compositions coherent with their next nearest neighbours in P-T space. In the oxide-mix, two phases were present both in the starting material (pure diopside and fayalite) and run products (clinopyroxene and olivine), nevertheless, olivines resulted unzoned and only one experiment (ak14) contained a few single clinopyroxenes with 5  $\mu\text{m}$  diameter Ca- and Mg-rich cores easily distinguished from equilibrium rims. In the glassy starting material, all phases crystallized anew, and direct approach to run temperature and overstepping of the liquidus with subsequent equilibration at run temperature yielded identical results. Rare residual olivine cores were observed in olivine addition experiments (CaNe+2.5 and CaNe+5 starting materials). With the exception of the few residual clinopyroxene and olivine cores, there is no evidence for diffusional reequilibration and generally the starting materials had to react completely (e.g. fayalite dissolved in the melt which precipitated olivines with  $X_{\text{Mg}}$  ranging from 0.87 to 0.91 in the different experiments).

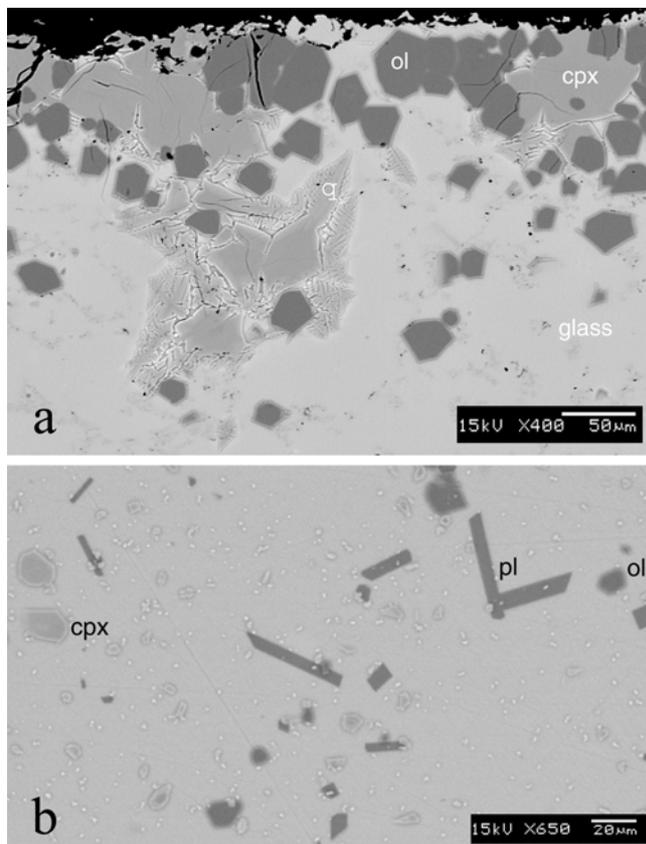


Figure 4.3. SEM backscattered electron images of experimental products, (a) CaHy 1365 °C, 0.7 GPa, (b) CaNe, 1190 °C, 1 atm, showing equilibrium clinopyroxene (cpx), olivine (ol) and plagioclase (pl) phenocrysts. Quench clinopyroxene (q) appears in most of the experiments. The clear zoning in the right image is due to a slight thermal gradient ( $\sim 5$  °C).

Crystals show idiomorphic equilibrium textures (fig.4.3), with the exception of some easily identifiable quench growth rims and dendritic quench crystals. Crystallisation of large amounts of aluminous quench clinopyroxenes (enriched in Ca-Tschermaks component) occurs in some internally heated pressure vessel experiments as a consequence of the low quench rate in this apparatus. In these experiments, clinopyroxene analyses were carefully sorted to exclude quench-related compositions. To control chemical equilibration, olivine-liquid Fe-Mg distribution coefficients were calculated when possible. With the exception of bt30 and bt31, they agree within error to the predicted values (Ulmer 1989). In the experiment bt30, only one olivine crystal is observable and the liquid is probably affected by some quench modification related to the high proportion of solids. The corresponding olivine composition and calculated  $K_d$  value (0.24) are reported in table 4.4, but the calculated phase proportions in this experiment are deemed as unreliable.

#### 4.1.4. Liquidus conditions and mineralogy

For all of the investigated bulk compositions, olivine is the low pressure and clinopyroxene the high pressure liquidus phase (figs. 4.4 and 4.5). Multiple saturation in olivine + orthopyroxene  $\pm$  clinopyroxene, which is expected for equilibrium with a residual peridotite mineralogy, does not occur at or near the liquidus.

##### **4.1.4.1. Hypersthene-normative ultracalcic composition**

For the hypersthene normative composition CaHy, olivine is the low-pressure liquidus phase and is replaced by clinopyroxene at higher pressures. Multiple saturation in olivine + clinopyroxene occurs on the liquidus at 1.2 GPa and 1410 °C (fig.4.4a). Orthopyroxene is never observed in our experiments.

The Mg# of liquidus olivines vary between 90.9 and 89.6 near the multiple saturation point (Table 4.3). These values are compatible with a peridotitic mantle source (BVSP 1981; Baker and Stolper 1994). However, equilibrium olivines are richer in Ca (~0.5 wt% CaO) than typical mantle olivines (BVSP 1981) or olivines from lherzolite partial melting experiments (e.g. Baker and Stolper 1994, Schwab and Johnston 2001). The high Ca contents in our experimental olivines probably reflect the ultracalcic nature of the liquid. As Ca partition coefficients between olivine and melt correlate positively with CaO contents of the melt (Libourel 1999), Ca content in olivine increases rapidly with increasing CaO content of

the equilibrium liquid. Similar high CaO contents in olivines have also been measured in olivine from partial melting experiments on wehrlites (Pickering-Witter and Johnston 2000, Kogiso and Hirschmann 2001, Schwab and Johnston 2001).

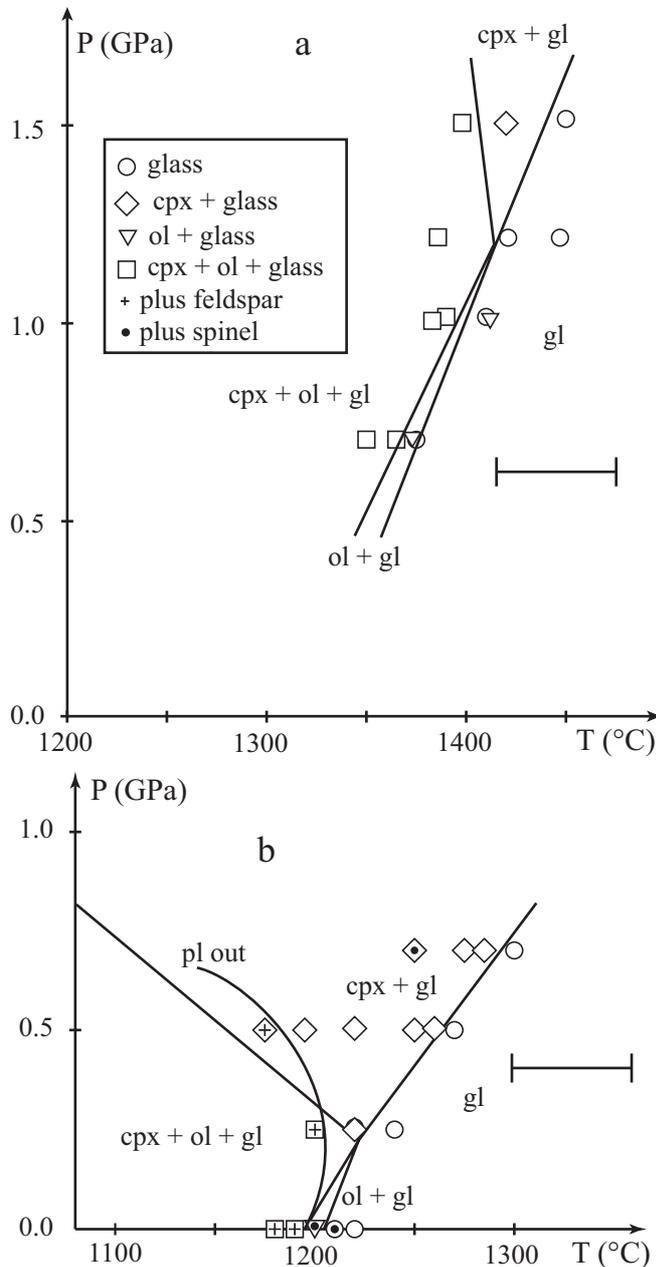


Figure 4.4. Experimentally determined liquidus surfaces for two model ultracalcic primitive liquids: (a) CaHy is silica-rich and hypersthene normative; (b) CaNe is silica-poor and nepheline-normative. CaHy is multiply saturated in olivine and clinopyroxene at 1.2 GPa – 1410 °C; CaNe is multiply saturated in olivine and clinopyroxene at pressures near 0.2 GPa and 1220 °C.

Liquidus clinopyroxenes (Mg# 91.7 – 93.3, Table 4.3) are alkali-poor relative to typical mantle clinopyroxenes (BVSP 1981; Baker and Stolper 1994). Alumina contents (1.9-4.0 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) are low (compare Baker and Stolper 1994, Wasylenki et al. 2003) and compatible with a refractory source. The liquidus clinopyroxenes contain 0.72-0.81 Ca per formula unit (pfu), whereas clinopyroxenes on the two pyroxene solvus have 0.60 - 0.65 Ca pfu between 1.0 and 2.0 GPa at 1400 °C (Brey and Huth 1984). CaHy pyroxenes are thus 'far' from

orthopyroxene saturation, even at the higher pressures investigated. It has been shown that the addition of H<sub>2</sub>O or CO<sub>2</sub> to a basic magma increases orthopyroxene stability (Pichavant et al. 2002, Brey and Green 1977), however, experiments on a bulk composition similar to CaHy at 1.5 and 2 GPa under H<sub>2</sub>O- and CO<sub>2</sub>-bearing conditions failed to stabilize orthopyroxene and shows only clinopyroxene as a liquidus phase (Schmidt et al. 2004).

Summarizing, the multiple-saturation experiments demonstrate that the melt composition CaHy is not in equilibrium with a lherzolitic mantle residue and thus either represents a derivative melt or a melt from a non-lherzolitic lithology.

#### 4.1.4.2. Nepheline-normative ultracalcic composition

For the nepheline-normative composition CaNe, olivine is the liquidus phase only at pressures  $\leq 0.2$  GPa (fig. 4.4b), and clinopyroxene at pressures above 0.2 GPa. Multiple saturation in olivine + clinopyroxene occurs at a much lower pressure (0.2 GPa) and temperature (1220 °C) than for the hypersthene-normative composition CaHy. Orthopyroxene is never present at our experimental conditions. Ca-rich (An<sub>88</sub>-An<sub>80</sub>) plagioclase is observed slightly below the liquidus at low pressures (0-0.2 GPa) but its stability field retracts away from the liquidus at higher pressure (fig. 4.4b).

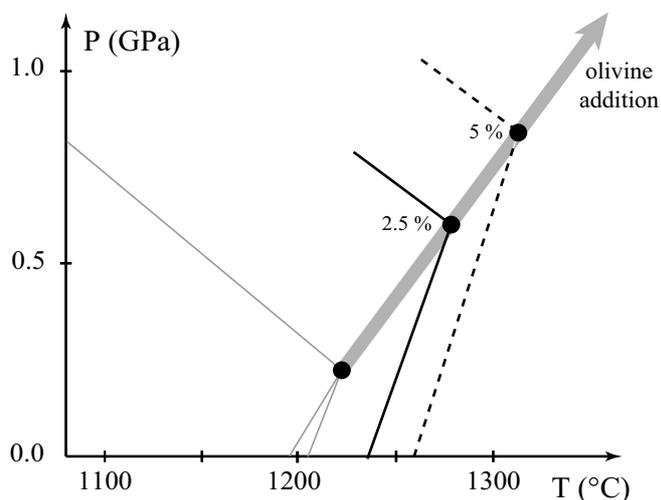


Figure 4.5. Effect of olivine addition on the phase relations of a silica-poor nepheline-normative ultracalcic composition (CaNe). Light lines: CaNe composition (compare to fig. 4b); full lines: CaNe + 2.5wt% olivine added; dotted lines: CaNe + 5wt% olivine added. With addition of olivine, the multiple saturation point migrates from 0.25 GPa - 1220 °C to 0.6 GPa - 1275 °C, and probably to ~0.8 GPa - 1310°C.

The experiments on the nepheline normative composition CaNe indicate that olivine-saturation is restricted to low pressures. The pressure range where olivine appears on the liquidus can be extended towards higher pressures by olivine addition which may be justified by incomplete correction for host mineral crystallisation or by supposing that the CaNe-liquid underwent some olivine fractionation. Addition of 2.5 wt% equilibrium olivine (Fo<sub>88.9</sub>) is

sufficient to increase the pressure of multiple saturation in olivine + clinopyroxene to 0.6 GPa at 1275 °C (fig. 4.5); phase compositions are similar to those from experiments on the CaNe starting material, and orthopyroxene remains absent. Olivine addition of 5 wt% was also tentatively tested, and the few experiments performed (Table 4.2, fig. 4.5) suggest a further increase of the liquidus temperature at low pressures which then would result in a shift of the multiple saturation point to pressures higher than 0.6 GPa.

Liquidus olivines have lower Mg# (Mg# 89.2 for CaNe, Mg# 89.2-90.2 for CaNe+2.5, Mg# 89.1-90.3 for CaNe+5) than for CaHy, nevertheless, such values remain consistent with a mantle origin. Equilibrium olivines are more Ca-rich (up to 1.04 wt% CaO) than for CaHy composition. Such high CaO contents in olivine are related to the high Ca-content of the magma. However, we are not aware of such high Ca contents in olivine from melting experiments on lherzolithic lithologies. It should be noted that reported analyses of olivines hosting CaNe-like ultracalcic melt inclusions are generally not CaO-rich. However, there is no evidence from published data that olivine crystals near the inclusions are not CaO-rich; in fact, De Hoog et al. (2001) reported an analysis of host olivine CaO contents as high as 0.93 wt%. At present, this problem remains unsolved, and a systematic study of olivine host compositions in the immediate vicinity of ultracalcic melt inclusions is required.

Clinopyroxenes near the multiple saturation point have lower Mg (Mg# 90.0-91.5, table 4.4) and higher Al contents than in CaHy. These values would still be compatible with a mantle source, however, the experimentally produced Ca-rich clinopyroxenes (table 4.4, 0.89-0.93 Ca p.f.u.) are more than 0.2 Ca pfu from the two-pyroxene solvus (Brey and Huth 1984), suggesting that ultracalcic nepheline-normative melts are even further from orthopyroxene saturation than ultracalcic hypersthene-normative melts.

The role of spinel is difficult to assess in our experiments as spinel stability is strongly dependant on oxygen fugacities (Gust and Perfit 1987) and the oxygen fugacities imposed by the use of graphite capsules at such high temperatures are probably more reducing than during natural mantle melting processes. Cr-poor spinel is a liquidus phase in the one-atmosphere experiments, whereas almost Cr-free spinel occasionally occurs in some high-pressure experiments. Nevertheless it could not be excluded that higher oxygen fugacity will result in spinel being a liquidus or near-liquidus phase at high pressures.

#### 4.1.5. Discussion: origin of ultracalcic melts

The contrasting P-T conditions of multiple saturation obtained for the hypersthene- and the nepheline-normative ultracalcic melts, together with their different chemical characteristics, suggest that they originate from different materials at quite distinct P-T conditions. The hypersthene normative CaHy melt appears to originate from a depleted source at mantle conditions and has a high liquidus temperature, whereas CaNe is a relatively alkali rich composition with lower CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio and liquidus temperature. From a compositional point of view, liquidus temperature differences (>100°C at 0.7 GPa) between the two compositions result from the fact that CaNe is poorer in MgO than CaHy (8.8 wt % versus 14.5 wt%, table 4.1), and from the alkali-rich nature of the CaNe melt, which is also likely to play a significant role (Soulard et al. 1992).

Our multiple saturation points have been derived from two extreme bulk compositions to obtain extreme conditions. Most of the ultracalcic melts are intermediate between common basalts and our extreme bulk compositions. They could have formation conditions intermediate between the extremes and typical basalt-forming temperatures and pressures or may be viewed as mixtures between extreme ultracalcic and basaltic melts (e.g. Schiano et al. 2000).

#### 4.1.5.1. Origin of the hypersthene-normative ultracalcic melts

There are two distinct ways for generating high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melts: melting of CaO-rich (cpx-rich) sources at high melt fractions (Kogiso and Hirschmann 2001, Schwab and Johnston 2001) or melting of refractory clinopyroxene-poor sources at low melt fractions (Kogiso and Hirschmann 2001; Schmidt et al. 2004). Clinopyroxene assimilation has been proposed for ultracalcic hypersthene-normative lavas (the Vanuatu "ankaramites" of Schmidt et al. 2004), however this requires unrealistic amounts of assimilant (Barsdell and Berry 1990). Two hypotheses for the origin of hypersthene-normative ultracalcic melts have thus to be discussed: first, the investigated composition CaHy represents the parental magma of the hypersthene-normative suite and these magmas origin from an olivine + clinopyroxene dominant source leaving a wehrlitic residue, or second, the composition CaHy is already fractionated and the parental melt originates from a mantle composition (lherzolite or clinopyroxene-bearing harzburgite) at even higher temperatures.

The liquidus phases of the hypersthene-normative composition CaHy suggest an olivine + clinopyroxene residue at 1.2 GPa, 1410 °C. Melting of olivine + clinopyroxene – dominant starting materials has been investigated by Kogiso and Hirschmann (2001; O1Cpx1) and

Schwab and Johnston (2001; INT-B), the later starting material containing 7 wt% orthopyroxene. As for lherzolite melting, CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and CaO contents of partial melts were found to increase strongly with melt fraction (at 1.0 GPa, fig. 4.6). However, the studied wehrlitic compositions are more clinopyroxene-rich than a lherzolite and clinopyroxenes are more Ca-rich, such that higher CaO contents and higher CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios could be reached in partial melts. The experimental melts of Kogiso and Hirschmann (2001) become ultracalcic at high temperatures ( $\geq 1350$  °C) and at high degrees of melting ( $\geq 30$  %) but remain nepheline-normative. Schwab and Johnston (2001) have obtained hypersthene-normative ultracalcic melts at similar melting temperatures ( $\sim 1360$  °C at 1.0 GPa) and significantly lower melt fractions (down to 12 wt%). The comparatively lower melt fractions are a consequence of a higher olivine content of Schwab and Johnston's starting material (50 wt% vs 25 wt% in Kogiso and Hirschmann's experiments).

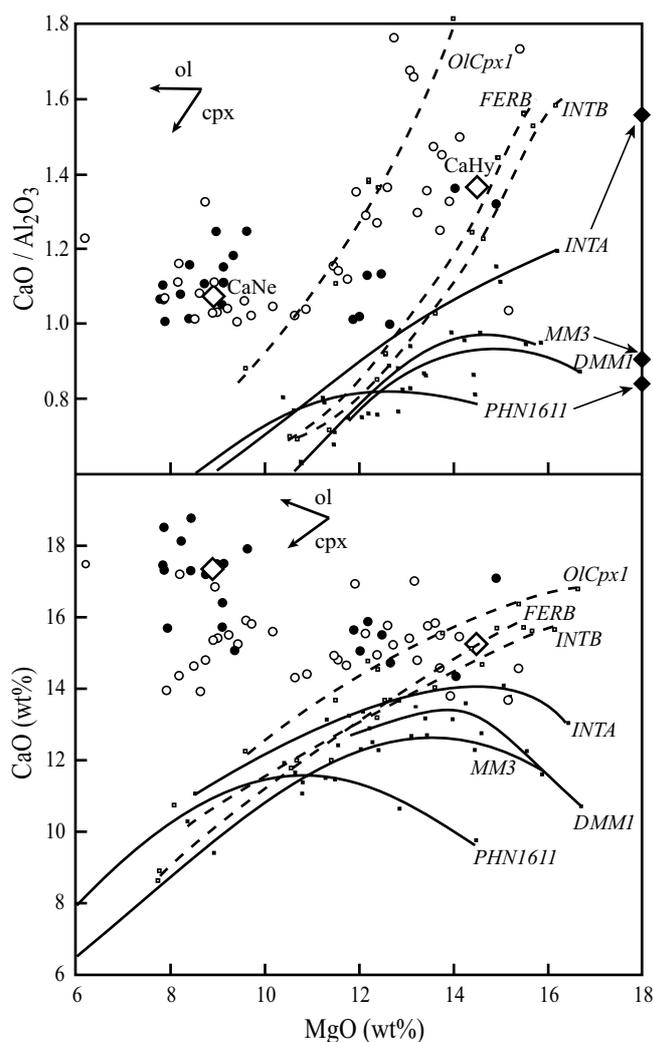


Figure 4.6. CaO vs MgO and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vs MgO plots showing the evolution of experimental partial melts from lherzolites (●) and wehrlites (○), together with hypersthene-normative ultracalcic melt inclusions and whole rocks (○) and nepheline-normative ultracalcic melt inclusions and whole rocks (●). Experimental melting trends at 1.0 GPa are from Baker and Stolper (1994) corrected by Hirschmann et al. (1998) – MM3, Kushiro (1996) – PHN1611, Schwab and Johnston (2001) – INTA and INTB, Kogiso and Hirschmann (2001) – OICpx1, Pickering-Witter and Johnston (2000) – FERB, and Wasylenki et al. (2003) – DMM1. Bulk CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the lherzolites are plotted to the right of the diagram; bulk CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the wehrlites are out of scale (1.7 for FERB, 3.1 for OICpx1, 3.4 for INTB).

During clinopyroxene - melting, minor pyroxene components hypersthene, jadeite, and Ca-Tschermaks will be concentrated in the liquid phase relative to a residual diopside-rich clinopyroxene, as shown by experimental phase relations for clinopyroxene binary systems (diopside-CaTschermack: Schairer and Yoder 1969; diopside-jadeite: Bell and Davis 1969; diopside-hypersthene: Kushiro 1969). The strong partitioning of these components into melts at the lowest experimental temperatures controls the nepheline- or hypersthene-normative character of the first partial melts that form. For Schwab and Johnston's (2001) experiments, the hypersthene-normative character of the melts (fig. 4.7) is due to initially 7 wt% of orthopyroxene in INT-B starting material. Kogiso and Hirschmann (2001) obtained slightly nepheline-normative ultracalcic melts (fig. 4.7) from a slightly nepheline-normative starting material (jadeite + CaTschermak enriched; 0.84 wt% Na<sub>2</sub>O and 5.58 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). With increasing temperature, melt compositions then follow an olivine-clinopyroxene cotectic and become ultracalcic along this cotectic.

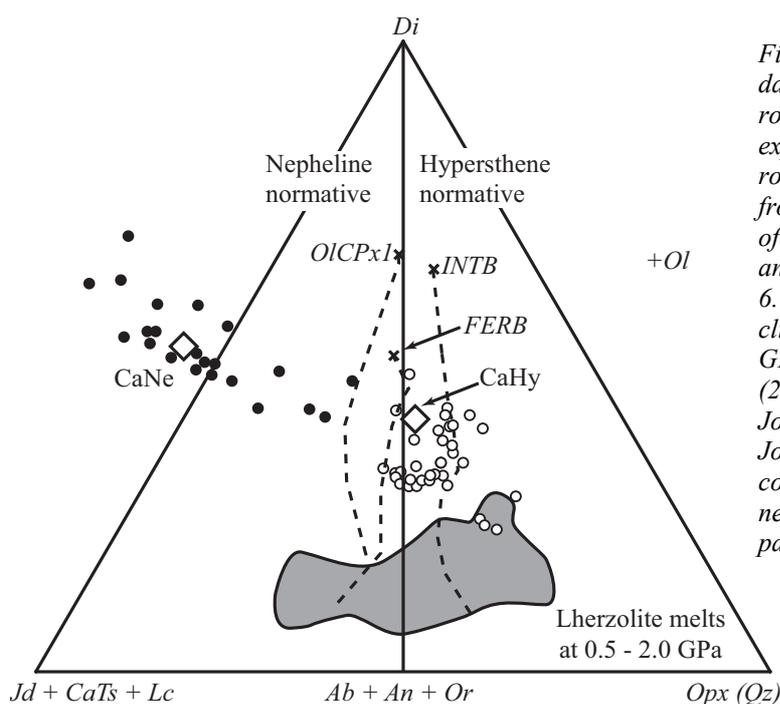


Figure 4.7. Ternary diagram comparing data for ultracalcic inclusions and whole-rocks with liquids produced by melting experiments on olivine+clinopyroxene rich rocks. Molecular normative projection from Ol onto the Di-Qz-Jd+CaTs+Lc face of the "basalt tetrahedron", after Falloon and Green (1988). Same symbols as figure 6. Experimental melting trends of olivine + clinopyroxene - dominant rocks at 1.0 GPa are from: Kogiso and Hirschmann (2001 - OICpx1), Pickering-Witter and Johnston (2000 - FERB) and Schwab and Johnston (2001 - FERB). Source composition controls the hypersthene- or nepheline- normative character of the partial melts.

An alternative to a wehrlitic source is possible, if the CaHy composition is not a primary but a derivative melt. In this case, previous olivine fractionation may have shifted the melt composition away from the olivine + two pyroxenes saturation surface, as suggested by Schmidt et al. (2004). If CaHy is a derivative melt, multiple saturation of the parental magma of this hypersthene-normative ultracalcic melt would then occur at even higher temperatures

and pressures (e.g. Falloon et al. 1999) than for CaHy (1410°C – 1.2 GPa). Hirschmann et al. (1999) have shown that high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios characterise alkali-poor, refractory peridotite sources. Schwab and Johnston (2001) have reported a maximum CaO content of 13.9 wt% (at a CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 1.15) produced by melting of a depleted model lherzolite (INT-A) at clinopyroxene exhaustion (1.0 GPa). Such a CaO content and CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio is still lower than the ultracalcic compositions investigated here. Schmidt et al. (2004) demonstrated that melting of a depleted, almost refractory lherzolite with a high initial CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio results in melts with CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios up to 1.57 just at clinopyroxene exhaustion. The latter result was achieved in the presence of a mixed CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O volatile component; at dry conditions a CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 1.48 was reached at 1400 °C. In Schmidt et al. (2004), calculated melt fractions are low, in the range 4-12 wt%.

The above melting studies result in a picture coherent with the conditions of and phase compositions at the multiple saturation point. Independent of the source composition selected, all of the above studies are based on starting materials with high bulk CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, make use of refractory clinopyroxene compositions, and need temperatures in excess of 1350 °C in order to maintain hypersthene-normative ultracalcic melts in the liquid state. Whether the source of the hypersthene-normative melts was olivine+clinopyroxene rich and contained orthopyroxene only at melt fractions smaller than at the time of segregation of CaHy (in which case CaHy would be an unfractionated melt), or whether the source was a depleted lherzolite (in which case CaHy would have fractionated olivine) cannot be decided.

The high melting temperatures necessary for the formation of ultracalcic melts from bulk compositions dominated by olivine + refractory pyroxenes (>1350 °C and up to >1400 °C in order to reach the highest CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of natural ultracalcic melts: Schwab and Johnston 2001, Kogiso and Hirschmann 2001, Schmidt et al. 2004) are in agreement with the temperature obtained for the CaHy multiple saturation point. These temperatures are significantly higher than those argued to prevail beneath mid-ocean ridges (i.e. typically 1300 °C, McKenzie and Bickle 1988). Thus, ultracalcic, hypersthene-normative compositions that have been identified at mid-ocean ridges in association with refractory residual harzburgite (e.g., Kamenetsky et al. 1998) are indicative of more elevated temperatures in the mantle (either localised or in the entire mid-ocean ridge melting regime, see Maclenan et al. 2001, Green et al. 2001). This finding is supported by the occurrence of hypersthene-normative ultracalcic melts in basalts or picrites from Iceland (Sigurdsson et al. 2000, Slater et al. 2001), where the oceanic ridge is associated with a hotspot thus generating higher mantle melting temperatures (Maclenan et al. 2001). As an alternative, the extreme temperatures might be

somewhat moderated in some cases when volatiles were present during melting. Significant H<sub>2</sub>O contents have been measured in ultracalcic melt inclusions from the Lau back-arc basin (up to 2.4 wt%, Kamenetsky et al. 1997), however, high H<sub>2</sub>O-contents have not been observed at mid-ocean ridges (Sobolev and Chaussidon 1996).

Finally, it should be noted that melting of lherzolitic mantle at 5 to 7 GPa could result in high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (up to 1.7, Walter 1998); however the CaO content of such melts are low (~9 wt%) and require unrealistic amounts of olivine fractionation (>30%) to increase CaO-contents to values >13.5 wt%. Furthermore, at such high pressures, garnet is a residual phase, and would generate a characteristic trace element signature that is not observed in ultracalcic hypersthene-normative magmas (e.g., Kamenetsky et al. 1998).

#### 4.1.5.2. Origin of the nepheline-normative ultracalcic melts

The experiments on the nepheline-normative composition indicate olivine + clinopyroxene-saturation at very low pressures (~0.2 GPa) and, compared to the hypersthene-normative melts, at low temperatures (1220 °C). Such low pressures, corresponding to 6 km depth, are quite intriguing, and we thus tested the effect of previous olivine fractionation (or incomplete correction of olivine crystallisation for the olivine-hosted melt inclusions). Olivine addition results in a moderate increase in pressure (0.12 GPa per 1 wt% olivine added) and temperature (approximately 20°C per 1 wt% olivine added, see figure 5) of the multiple saturation point. Within realistic bounds of olivine addition (a few percent), the low pressures of the multiple saturation point are maintained and strongly suggest an origin of nepheline-normative ultracalcic liquids within the arc crust, leaving an olivine + clinopyroxene residual mineralogy.

Nepheline normative ultracalcic magmas from arc settings are alkali-enriched and their equilibrium clinopyroxenes are more calcic (i.e., melts further from orthopyroxene saturation) than those from hypersthene-normative ultracalcic magmas. The alkaline-rich character of nepheline-normative ultracalcic melts requires a significant amount of alkalis in the source and excludes a refractory source rock such as depleted lherzolite or wehrlite. The high alkali contents in the liquid could result from low degree melting of an alkali-depleted source, however, at low pressures, low degree melting is inconsistent with high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (e.g. Baker and Stolper 1994, Kogiso and Hirschmann 2001). The relatively low SiO<sub>2</sub>-contents of nepheline-normative ultracalcic liquids exclude addition of alkalis to a lherzolitic/harzburgitic source by a sub-arc fluid or silicic melt. A lherzolitic source modified

by carbonatitic liquids could generate nepheline-normative melts with high CaO and low SiO<sub>2</sub> content, and very-high CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio up to 2.0 (Hirose 1997). However, as discussed by Schiano et al. (2000), ultracalcic nepheline-normative melt inclusions and whole-rocks do not display the trace-element signature characteristic for the involvement of carbonatitic melts.

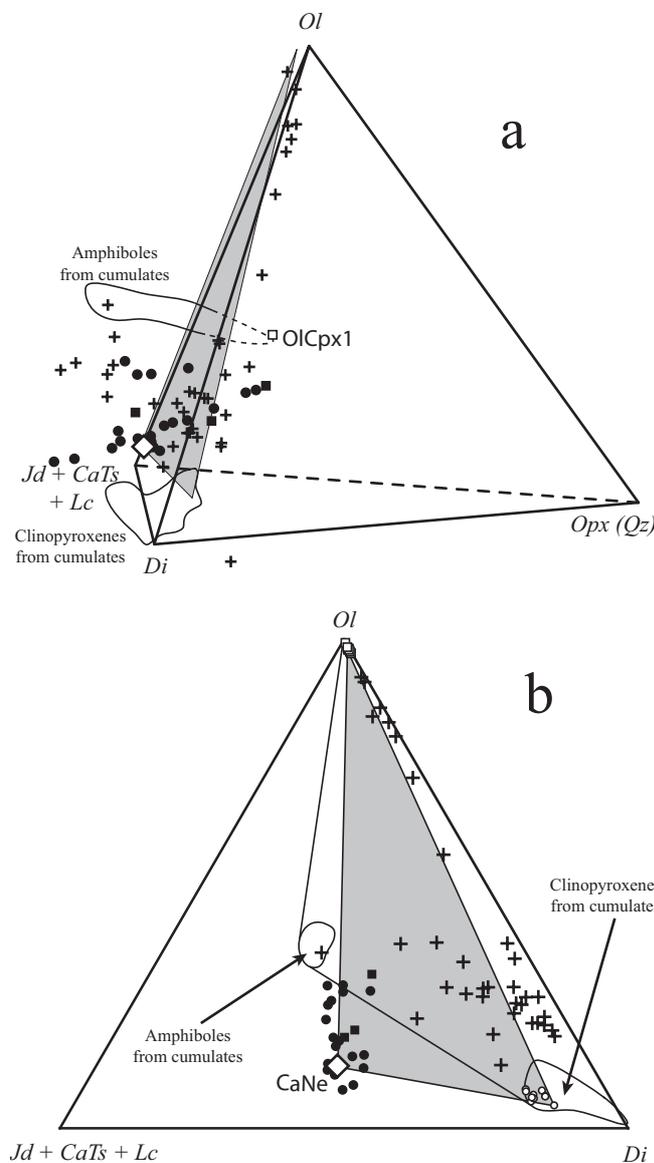


Figure 4.8. Comparison between nepheline-normative ultracalcic liquids from arc settings (●) and potential source compositions. (a) 3D-molecular plot into the "basalt tetrahedron", after Falloon and Green (1988). Source compositions are constrained to a surface (grey triangle) defined by liquidus olivine (□), liquidus clinopyroxene (○), and CaNe (◇). Whole rock (+) and mineral composition of arc cumulates from Aoki (1971), Debari et al. (1987), Himmelberg and Loney (1995), Richard (1986), Turner et al. (2003). OICpx1 is Kogiso and Hirschmann's (2001) starting composition. (b) Same data visualised on the Ol-Di-Jd+CaTs+Lc face of the "basalt tetrahedron", in projection with the SiO<sub>2</sub> apex. As can be seen, nepheline normative melts can be produced from a reaction in the amphibole cumulate of the type  $amph + cpx = ol + melt$ .

The liquidus phases of the nepheline-normative ultracalcic liquids, i.e. olivine and clinopyroxene (compositions CaNe, CaNe+2.5, CaNe+5), have Mg# within, but at the lower end of the compositional range for mantle phases. The residuum left behind after extraction of CaNe from the source is represented by a mixture of the experimentally obtained clinopyroxene and olivine (Table 4.1). Possible source compositions are constrained to a plane defined by CaNe, and its liquidus olivine and clinopyroxene (fig 4.8). Kogiso and Hirschmann (2001) have investigated melting of a bi-mineralic wehrlite (OICpx1, fig. 4.8a),

the clinopyroxene containing 0.84 wt% Na<sub>2</sub>O and 5.58 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The resulting partial melts are slightly nepheline-normative, but less than the nepheline-normative ultracalcic melt array defined by melt inclusions and whole rocks (fig. 4.7). In order to produce melts close to the SiO<sub>2</sub>-poor end of this array, the source must contain at least one additional mineral, which has a low silica content, and contain significant amounts of alkalis and alumina (to obtain the nepheline-normative signature). Furthermore, this mineral should disappear from the residue at or below 1220 °C.

Amphibole (fig. 4.8) appears as an ideal candidate as it satisfies all of the aforementioned requirements and because clinopyroxene-olivine-amphibole cumulates are widely observed in arc settings, e.g. in Alaskan-type ultramafic-mafic complexes (Himmelberg and Loney 1995) or as xenoliths in basaltic arc lavas (e.g., Richard 1986). These cumulates are thought to originate from the differentiation of magnesian hydrous basalts (Himmelberg and Loney 1995), and are probably ubiquitous at the base of the arc crust (Kay and Kay 1985). Kushiro (1990) even estimated that such cumulates should build up to 50 % of the crust in intraoceanic island arcs. Mg# of nepheline-normative ultracalcic melts ( $\leq 69.1$  for melt inclusions,  $\leq 73.1$  for whole rocks) are lower or at the lower end of partial melts from lherzolites (e.g., Mg# 71.2-79.1, Baker and Stolper 1994), which is coherent with an origin of nepheline-normative ultracalcic magmas from cumulates of lherzolite melts. Amphibole in the source lowers melting temperatures required for generating ultracalcic melts, as paragenetic amphibole melts near 1100 °C at 1.0 GPa (Holloway 1972). If amphibole was present in the source of nepheline-normative ultracalcic magmas, then the magma itself would contain small amounts of H<sub>2</sub>O. The presence of water slightly lowers the liquidus temperatures compared to anhydrous liquidus temperatures determined for CaNe (CaNe+2.5, CaNe+5), which are in the range 1220-1275 °C. Such temperatures are readily achievable in arc settings and are in agreement with homogenisation temperatures obtained for ultracalcic nepheline-normative melt inclusions found in arcs ( $1220 \pm 20$  °C, Schiano et al. 2000). Note that a key role for amphibole has already been proposed by Della-Pasqua et al. (1995) for the origin of Al-rich melt inclusions in arc settings.

Thus, we propose that nepheline-normative ultracalcic melts from arc settings are generated upon heating of olivine – clinopyroxene – amphibole cumulates in the arc crust. Advection of hot basaltic or picritic primitive magma could heat such cumulates to the required temperatures. The ultracalcic, nepheline-normative signature would thus not be caused by a peculiar melting process but simply reflect the source composition.

#### 4.1.6. Summary and conclusions

1. The liquidus phase relations constrain the very distinct conditions of origin of the two ultracalcic magma suites: they suggest a melting process at crustal conditions for the nepheline-normative melts, whereas mantle conditions are likely for generating the hypersthene-normative ultracalcic suite.
2. Our results in combination with melting experiments from the literature suggest that hypersthene-normative melts form through a melting process at mantle pressures from a refractory source that contains, at least initially, orthopyroxene. Whether hypersthene-normative melts are high-degree melts from an olivine+clinopyroxene rich source or low-degree melts from a depleted lherzolite (in which case CaHy would have fractionated olivine) cannot be decided. Nevertheless, the genesis of ultracalcic hypersthene-normative liquids requires particularly high temperatures (at least 1350 – 1400 °C), significantly above the mantle adiabat as proposed by McKenzie and Bickle (1988) and much more in the range proposed by Green et al. (2001).
3. The alkali-rich, silica-poor nepheline-normative population instead forms at crustal pressures from olivine-clinopyroxene cumulates which must have contained some amphibole. 1200-1250 °C are sufficient to form nepheline-normative ultracalcic melts, because of the amphibole in the source, and are compatible with temperatures that can be achieved by heating of crustal cumulates by picritic melts intruding into or accumulated at the base of the arc crust.
4. In both cases, the high CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> signature should be inherited from the source. Following this hypothesis, the genesis of ultracalcic primitive liquids would require sources with high CaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios. Their occurrence as whole rocks or as primitive melt inclusions in mid-ocean ridges and island arc basalts would trace the existence of high-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rocks, either as source heterogeneities or as wall-rocks encountered by the magmas en route to the surface.

**Acknowledgements.** *This study has benefited from discussions with D. Laporte, E.M. Stolper and P. Boivin. We thank A. Provost for his mass-balance program and M. Veschambre for technical assistance with the electron probe microanalysis. The manuscript has been improved by constructive reviews by D.H. Green and M.M. Hirschmann. Financial support was provided by the European Community's Human Potential Programme under contract HPRN-CT-2002-00211 (Euromelt) and by INSU-CNRS (I.T. programme).*

Table 4.3. Average compositions<sup>a</sup> of solid phases and glasses in liquidus experiments on ultracalcic hypersthene-normative composition CaHy

|         | P (GPa) | T (°C) | exp.       | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO*       | MgO        | CaO        | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | total     | Mg#       | Ca p.f.u.  | Kd <sup>b</sup> |
|---------|---------|--------|------------|------------------|------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|------------------|-----------|-----------|------------|-----------------|
| olivine | 0.70    | 1365   | ak28       | 40.97 (46)       |                  | 0.04 (05)                      | 9.22 (26)  | 49.12 (57) | 0.61 (08)  |                   |                  | 100.80    | 90.5 (3)  | 0.016 (2)  | 0.314 (34)      |
|         | 0.70    | 1375   | ak30       | 40.97 (46)       |                  | 0.05 (05)                      | 8.89 (22)  | 49.51 (57) | 0.53 (08)  |                   |                  | 99.10     | 90.8 (3)  | 0.014 (2)  | 0.318 (37)      |
|         | 1.00    | 1383   | ak02       | 40.45 (45)       |                  | 0.06 (05)                      | 10.83 (26) | 48.14 (56) | 0.47 (08)  |                   |                  | 100.70    | 88.8 (4)  | 0.013 (2)  | 0.307 (32)      |
|         | 1.00    | 1390   | ak29       | 41.50 (51)       |                  | 0.05 (05)                      | 9.05 (32)  | 49.71 (57) | 0.53 (08)  |                   |                  | 100.85    | 90.7 (4)  | 0.014 (2)  | 0.321 (33)      |
|         | 1.00    | 1412   | ak03       | 41.35 (47)       |                  | 0.07 (05)                      | 8.79 (27)  | 49.21 (57) | 0.54 (08)  |                   |                  | 99.08     | 90.9 (4)  | 0.014 (2)  | 0.327 (36)      |
|         | 1.20    | 1386   | ak14       | 40.98 (66)       |                  | 0.09 (05)                      | 9.99 (24)  | 48.40 (60) | 0.51 (08)  |                   |                  | 99.06     | 89.6 (3)  | 0.014 (2)  | 0.337 (35)      |
|         | 1.50    | 1398   | ak08       | 39.80 (44)       |                  | 0.16 (12)                      | 12.91 (17) | 46.60 (20) | 0.48 (08)  |                   |                  | 98.63     | 86.6 (4)  | 0.013 (2)  | 0.346 (36)      |
| cpx     | 0.70    | 1365   | ak28       | 54.72 (56)       | 0.09 (10)        | 1.92 (50)                      | 2.90 (21)  | 19.94 (42) | 20.28 (42) | 0.15 (06)         |                  | 100.36    | 92.5 (7)  | 0.782 (16) |                 |
|         | 1.00    | 1383   | ak02       | 53.13 (54)       | 0.14 (10)        | 3.61 (65)                      | 3.46 (21)  | 18.68 (50) | 20.78 (47) | 0.19 (06)         |                  | 100.12    | 90.6 (7)  | 0.803 (16) |                 |
|         | 1.00    | 1390   | ak29       | 54.08 (60)       | 0.13 (10)        | 3.27 (19)                      | 2.90 (14)  | 19.90 (50) | 19.54 (63) | 0.19 (06)         |                  | 100.08    | 92.5 (5)  | 0.752 (24) |                 |
|         | 1.20    | 1386   | ak14       | 53.37 (54)       | 0.14 (10)        | 3.81 (35)                      | 3.30 (16)  | 19.20 (62) | 19.95 (41) | 0.22 (06)         |                  | 99.97     | 91.2 (6)  | 0.769 (16) |                 |
|         | 1.50    | 1398   | ak08       | 51.75 (69)       | 0.21 (10)        | 6.52 (65)                      | 4.14 (21)  | 18.13 (50) | 18.88 (47) | 0.36 (06)         |                  | 100.34    | 88.6 (10) | 0.729 (18) |                 |
|         | 1.50    | 1420   | ak34       | 53.43 (54)       | 0.14 (10)        | 4.05 (57)                      | 3.52 (17)  | 19.04 (59) | 19.54 (65) | 0.27 (06)         |                  | 99.73     | 90.6 (7)  | 0.754 (25) |                 |
| glass   | 0.70    | 1365   | ak28       | 49.46 (63)       | 0.41 (09)        | 12.12 (25)                     | 7.76 (31)  | 12.98 (35) | 15.72 (44) | 1.26 (09)         | 0.29 (9)         | 100.43    | 74.9 (13) |            |                 |
|         | 0.70    | 1373   | ak30       | 49.38 (63)       | 0.45 (09)        | 11.59 (24)                     | 7.88 (32)  | 13.96 (38) | 15.31 (46) | 1.13 (08)         | 0.29 (6)         | 99.13     | 76.0 (12) |            |                 |
|         | 1.00    | 1383   | ak02       | 48.64 (62)       | 0.51 (12)        | 13.85 (40)                     | 8.72 (35)  | 11.91 (32) | 14.63 (41) | 1.39 (16)         | 0.35 (6)         | 98.72     | 70.9 (14) |            |                 |
|         | 1.00    | 1390   | ak29       | 49.33 (63)       | 0.40 (11)        | 11.97 (24)                     | 7.83 (32)  | 13.83 (38) | 15.11 (42) | 1.20 (09)         | 0.31 (9)         | 98.60     | 75.9 (12) |            |                 |
|         | 1.00    | 1412   | ak03       | 49.76 (64)       | 0.41 (18)        | 11.51 (23)                     | 7.59 (31)  | 13.89 (38) | 15.35 (43) | 1.21 (08)         | 0.28 (6)         | 100.08    | 76.5 (12) |            |                 |
|         | 1.20    | 1386   | ak14       | 49.01 (63)       | 0.43 (08)        | 12.49 (25)                     | 8.38 (36)  | 13.68 (43) | 14.38 (40) | 1.33 (16)         | 0.29 (9)         | 99.36     | 74.4 (14) |            |                 |
|         | 1.50    | 1398   | ak08       | 47.86 (61)       | 0.53 (10)        | 14.26 (29)                     | 10.03 (40) | 12.52 (34) | 12.76 (36) | 1.59 (11)         | 0.44 (6)         | 100.07    | 69.0 (14) |            |                 |
| 1.50    | 1420    | ak34   | 49.56 (63) | 0.48 (09)        | 12.81 (26)       | 7.95 (32)                      | 13.17 (36) | 14.46 (40) | 1.24 (08)  | 0.32 (6)          | 99.00            | 74.7 (13) |           |            |                 |

<sup>a</sup> the numbers in parentheses are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> calculated assuming all Fe is divalent

*Table 4.4. Representative average compositions<sup>a</sup> of solid phases and glasses in liquidus experiments on ultracalcic nepheline-normative compositions CaNe, CaNe+2.5, CaNe+5*

|          |          | P (GPa) | T (°C) | exp.              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO*       | MgO        | CaO        | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | total    | mg#      | Ca p.f.u.  | Kd <sup>a</sup>       |  |
|----------|----------|---------|--------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------|------------|------------|-------------------|------------------|----------|----------|------------|-----------------------|--|
| ol       | CaNe     | 0.0001  | 1190   | bt12              | 40.62 (45)       |                  | 0.11 (5)                       | 0.08 (9)                       | 11.13 (36) | 46.96 (54) | 1.04 (11)  |                   |                  | 98.73    | 88.3 (5) | 0.028 (3)  | 0.27 (3)              |  |
|          |          | 0.0001  | 1200   | bt11              | 40.73 (45)       |                  | 0.08 (5)                       | 0.06 (9)                       | 10.29 (25) | 47.80 (55) | 1.02 (11)  |                   |                  | 99.59    | 89.2 (3) | 0.027 (3)  | 0.30 (3)              |  |
|          |          | 0.250   | 1200   | bt30              | 39.67 (44)       |                  | 0.10 (5)                       | 0.02 (9)                       | 12.66 (31) | 46.59 (54) | 0.90 (10)  |                   |                  | 100.56   | 86.8 (4) | 0.024 (3)  | <sup>d</sup> 0.24 (3) |  |
|          | CaNe+2.5 | 0.0001  | 1230   | bt39              | 40.18 (45)       |                  | 0.11 (5)                       | 0.12 (9)                       | 9.56 (23)  | 49.19 (57) | 0.82 (10)  |                   |                  | 101.13   | 90.2 (3) | 0.021 (3)  | 0.30 (3)              |  |
|          |          | 0.250   | 1200   | bt31              | 40.77 (23)       |                  | n.a.                           | n.a.                           | 11.96 (41) | 47.28 (74) | n.a.       |                   |                  | 99.40    | 87.6 (9) |            | <sup>d</sup> 0.21 (3) |  |
|          |          | 0.250   | 1240   | bt23              | 40.55 (46)       |                  | 0.06 (5)                       | 0.07 (9)                       | 10.41 (25) | 48.13 (56) | 0.74 (12)  |                   |                  | 101.34   | 89.2 (3) | 0.019 (3)  | 0.29 (3)              |  |
|          | CaNe+5   | 0.50    | 1270   | bt19              | 40.09 (45)       |                  | 0.04 (5)                       | 0.06 (9)                       | 9.83 (24)  | 49.27 (58) | 0.66 (8)   |                   |                  | 101.22   | 89.9 (3) | 0.017 (2)  | 0.28 (3)              |  |
|          |          | 0.0001  | 1240   | bt45              | 40.94 (45)       |                  | 0.06 (5)                       | 0.08 (9)                       | 9.37 (23)  | 48.78 (56) | 0.74 (8)   |                   |                  | 99.48    | 90.3 (3) | 0.019 (2)  | 0.31 (3)              |  |
|          |          | 0.70    | 1285   | bt33              | 41.05 (46)       |                  | 0.06 (6)                       | 0.04 (9)                       | 10.41 (44) | 47.85 (66) | 0.52 (22)  |                   |                  | 99.14    | 89.1 (5) | 0.014 (3)  |                       |  |
| cpx      | CaNe     | 0.0001  | 1190   | bt12              | 51.19 (52)       | 0.41 (10)        | 4.64 (25)                      | 0.95 (17)                      | 2.76 (16)  | 15.77 (29) | 24.06 (49) | 0.19 (6)          |                  | 99.65    | 91.0 (5) | 0.940 (19) |                       |  |
|          |          | 0.250   | 1200   | bt30              | 51.45 (54)       | 0.44 (10)        | 4.94 (48)                      | 0.35 (34)                      | 2.92 (19)  | 16.01 (28) | 23.68 (48) | 0.20 (6)          |                  | 100.04   | 90.7 (7) | 0.923 (19) |                       |  |
|          |          | 0.250   | 1220   | bt42              | 51.56 (52)       | 0.41 (10)        | 4.96 (22)                      | 0.75 (14)                      | 2.68 (13)  | 16.21 (34) | 23.26 (47) | 0.16 (6)          |                  | 99.93    | 91.5 (5) | 0.907 (18) |                       |  |
|          |          | 0.500   | 1250   | bt14              | 49.68 (51)       | 0.51 (10)        | 7.94 (53)                      | 0.58 (32)                      | 3.10 (48)  | 14.53 (38) | 23.23 (82) | 0.41 (32)         |                  | 99.77    | 89.3 (9) | 0.906 (32) |                       |  |
|          |          | 0.500   | 1257   | bt18              | 50.96 (57)       | 0.42 (11)        | 6.05 (41)                      | 0.50 (10)                      | 2.97 (38)  | 15.69 (33) | 23.09 (72) | 0.28 (7)          |                  | 100.31   | 90.4 (9) | 0.900 (18) |                       |  |
|          |          | 0.70    | 1250   | bt01              | 49.72 (51)       | 0.49 (11)        | 8.87 (18)                      | 0.31 (8)                       | 2.86 (14)  | 14.27 (25) | 22.59 (46) | 0.65 (8)          |                  | 100.71   | 89.9 (6) | 0.879 (18) |                       |  |
|          |          | 0.70    | 1275   | bt03              | 51.55 (52)       | 0.44 (10)        | 6.09 (32)                      | 0.35 (8)                       | 2.51 (12)  | 15.27 (26) | 23.46 (47) | 0.30 (6)          |                  | 98.73    | 91.5 (5) | 0.914 (18) |                       |  |
|          |          |         | 0.70   | 1285              | bt35             | 50.12 (54)       | 0.40 (10)                      | 6.89 (53)                      | 0.41 (13)  | 2.98 (20)  | 15.10 (39) | 23.70 (48)        | 0.36 (8)         |          | 100.74   | 90.0 (8)   | 0.923 (19)            |  |
|          | CaNe+2.5 | 0.250   | 1200   | bt31              | 51.34 (52)       | 0.40 (10)        | 4.97 (10)                      | 0.59 (11)                      | 3.03 (14)  | 15.83 (27) | 23.64 (48) | 0.18 (6)          |                  | 99.84    | 90.3 (6) | 0.923 (19) |                       |  |
|          |          | 0.500   | 1250   | bt40              | 51.42 (56)       | 0.44 (10)        | 6.18 (47)                      | 0.11 (8)                       | 2.83 (23)  | 15.33 (37) | 23.12 (47) | 0.23 (6)          |                  | 100.12   | 89.7 (6) | 0.902 (18) |                       |  |
|          |          |         | 0.70   | 1285              | bt36             | 50.88 (52)       | 0.32 (10)                      | 5.41 (32)                      | 0.48 (9)   | 2.86 (13)  | 16.70 (29) | 23.06 (48)        | 0.27 (6)         |          | 99.54    | 91.2 (5)   | 0.895 (18)            |  |
|          | CaNe+5   | 0.70    | 1285   | bt33              | 51.18 (52)       | 0.35 (10)        | 5.77 (15)                      | 0.47 (9)                       | 2.81 (15)  | 15.62 (27) | 23.44 (48) | 0.34 (6)          |                  | 99.94    | 90.8 (5) | 0.913 (19) |                       |  |
|          | pl       | CaNe    | 0.0001 | 1190              | bt12             | 46.13 (48)       |                                | 33.72 (36)                     |            | 0.47 (8)   | 0.23 (10)  | 18.04 (40)        | 1.32 (16)        | 0.11 (8) | 99.05    |            | 0.889 (21)            |  |
| 0.250    |          |         | 1200   | <sup>b</sup> bt30 | 48.53 (52)       |                  | 32.35 (34)                     |                                | 0.17 (8)   | -          | 16.98 (34) | 1.82 (17)         | 0.03 (5)         | 97.45    |          | 0.837 (18) |                       |  |
| CaNe+2.5 |          | 0.250   | 1200   | <sup>b</sup> bt31 | 48.53 (51)       |                  | 32.47 (33)                     |                                | 0.00 (8)   | -          | 16.96 (38) | 1.92 (13)         | 0.11 (5)         | 98.64    |          | 0.835 (20) |                       |  |

|       |          | P (GPa) | T (°C) | exp.              | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO*      | MgO        | CaO        | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | total  | mg#       | Ca p.f.u.    | Kd <sup>a</sup> |
|-------|----------|---------|--------|-------------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|------------|------------|-------------------|------------------|--------|-----------|--------------|-----------------|
| glass | CaNe     | 0.0001  | 1190   | bt12              | 45.78 (59)       | 0.70 (13)        | 16.85 (34)                     |                                | 7.60 (31) | 8.02 (22)  | 17.66 (50) | 2.51 (17)         | 0.85 (10)        | 98.38  | 65.3 (15) |              |                 |
|       |          | 0.0001  | 1200   | bt11              | 46.04 (59)       | 0.72 (13)        | 16.65 (34)                     |                                | 6.78 (29) | 8.65 (24)  | 17.99 (51) | 2.34 (19)         | 0.78 (9)         | 98.77  | 69.5 (15) |              |                 |
|       |          | 0.250   | 1200   | bt30              | 44.97 (58)       | 0.68 (12)        | 18.00 (37)                     |                                | 8.58 (35) | 7.21 (37)  | 15.57 (51) | 3.89 (26)         | 1.11 (13)        | 99.25  | 60.0 (22) | <sup>d</sup> |                 |
|       |          | 0.250   | 1220   | bt42              | 45.41 (58)       | 0.66 (12)        | 16.51 (34)                     |                                | 7.15 (29) | 8.93 (24)  | 17.48 (49) | 2.64 (18)         | 0.90 (11)        | 98.41  | 69.0 (15) |              |                 |
|       |          | 0.500   | 1257   | bt18              | 45.55 (58)       | 0.68 (13)        | 16.52 (34)                     |                                | 7.57 (31) | 8.46 (23)  | 17.47 (49) | 2.72 (22)         | 0.98 (12)        | 98.07  | 66.6 (15) |              |                 |
|       |          | 0.70    | 1250   | bt01              | 45.30 (58)       | 0.65 (12)        | 18.63 (38)                     |                                | 8.02 (32) | 7.19 (20)  | 15.03 (43) | 3.79 (26)         | 1.36 (16)        | 100.41 | 61.5 (16) | <sup>d</sup> |                 |
|       |          | 0.70    | 1275   | bt03              | 45.64 (58)       | 0.69 (13)        | 17.40 (36)                     |                                | 7.20 (29) | 7.96 (22)  | 16.98 (48) | 3.01 (20)         | 1.04 (12)        | 99.27  | 66.3 (15) |              |                 |
|       | CaNe+2.5 | 0.0001  | 1210   | bt39              | 45.95 (59)       | 0.71 (13)        | 16.05 (33)                     |                                | 7.01 (28) | 9.92 (27)  | 17.68 (50) | 1.89 (13)         | 0.66 (09)        | 99.77  | 71.6 (14) |              |                 |
|       |          | 0.250   | 1200   | bt31              | 44.52 (55)       | 0.77 (14)        | 17.74 (35)                     |                                | 8.78 (34) | 6.83 (18)  | 16.17 (44) | 4.00 (26)         | 1.18 (14)        | 96.38  | 58.1 (16) | <sup>d</sup> |                 |
|       |          | 0.250   | 1240   | bt23              | 45.71 (58)       | 0.70 (13)        | 16.11 (33)                     |                                | 7.31 (29) | 9.38 (26)  | 17.16 (48) | 2.69 (18)         | 0.86 (10)        | 100.45 | 69.6 (14) |              |                 |
|       |          | 0.500   | 1270   | bt19              | 45.69 (58)       | 0.63 (12)        | 15.80 (32)                     |                                | 7.53 (30) | 9.88 (27)  | 16.95 (47) | 2.56 (17)         | 0.89 (11)        | 99.43  | 70.1 (14) |              |                 |
|       |          | 0.70    | 1285   | bt36              | 44.29 (57)       | 0.69 (13)        | 17.43 (36)                     |                                | 9.04 (36) | 8.82 (24)  | 15.31 (43) | 3.29 (22)         | 1.11 (13)        | 97.42  | 63.5 (16) | <sup>d</sup> |                 |
|       | CaNe+5   | 0.0001  | 1240   | bt45              | 46.25 (59)       | 0.67 (12)        | 16.22 (33)                     |                                | 6.81 (27) | 10.06 (27) | 17.34 (49) | 1.89 (13)         | 0.67 (08)        | 99.83  | 72.5 (14) | <sup>c</sup> |                 |
|       |          |         |        |                   |                  |                  |                                |                                |           |            |            |                   | Cr#              | Mg#    |           |              |                 |
| sp    | CaNe     | 0.0001  | 1200   | <sup>b</sup> bt11 | -                | 0.44             | 42.57                          | 25.02                          | 13.09     | 18.70      | 0.17       | -                 | -                | 27.5   | 76.0      |              |                 |
|       |          | 0.70    | 1250   | <sup>b</sup> bt01 | -                | 0.16             | 62.69                          | 2.28                           | 10.11     | 23.13      | 1.62       | -                 | -                | 2.4    | 80.3      |              |                 |

<sup>a</sup> the numbers in parentheses are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> analysed spinel and plagioclase crystals are tiny (max. 2-3 μm) and their microprobe analyses overlap the surrounding liquid, so analyses have been corrected by subtracting an adequate amount of liquid composition.

<sup>c</sup> this experiment suffered minor (< 10%) iron loss.

<sup>d</sup> experiments were  $r^2 \geq 1$ ; melts have been quench-modified so melt compositions are only indicative and olivine/melt Kd are not equilibrium values  
n.a. not analysed

## **4.2. Influence des fluides sur les relations de phases.**

Une seconde série d'expériences permet d'étudier l'influence de l'eau sur les relations de phases et les conditions de genèse des liquides ultracalciques. La présence d'eau dans les liquides ultracalciques est très probable dans le cas des arcs, et des teneurs atteignant 2,5 % ont été mesurées dans certaines inclusions magmatiques ultracalciques.

### *4.2.1. Liquides ultracalciques appauvris dans les zones de subduction*

Des liquides ultracalciques appauvris ont été décrits dans des environnements liés à une zone de subduction : des laves ultracalciques dans l'arc des Vanuatu (Barsdell et Berry 1990, Barsdell 1988) et des inclusions magmatiques ultracalciques dans le bassin arrière-arc de Lau (Kamenetsky et al. 1997). Les magmas primaires d'arc peuvent contenir jusqu'à 2,5 % d'eau (e.g., Sobolev et Chaussidon 1996, Stolper et Newman 1994, Pichavant et al. 2002), et Kamenetsky et al. (1997) ont déterminé des teneurs en eau atteignant 2,5 % dans certaines inclusions vitreuses ultracalciques appauvries (§ 1.1.3.3).

Les expériences réalisées en capsules Pt/graphite, en utilisant un matériau de départ correspondant à CaHy + 2,5 % H<sub>2</sub>O (tableau 2.6) sont caractérisées par d'importantes pertes en eau (tableau 3.1). L'expérience akh33 (1350 °C - 1 GPa) est proche du liquidus (9% de cristaux correspondent à une expérience située 10-20 °C en-dessous du liquidus, à comparer aux expériences ak28 et ak29, tableau 4.2) et renferme un peu moins de 1,0 % d'eau (tableau 3.1). Le liquidus anhydre étant situé à 1410 °C, la dépression causée par l'ajout de 1,0 % d'eau est donc inférieure à 50 °C. La figure 4.9 présente une compilation de points de saturation multiple déterminés pour des basaltes magnésiens d'arc. D'après les données de Pichavant et al. (2002) et Tatsumi (1982), il est possible d'estimer que le liquidus est effectivement abaissé de 50 °C par ajout de 1% d'eau. L'addition de 2,5 % d'eau devrait abaisser les températures de liquidus d'un peu moins de 100 °C (Pichavant et al. 2002, Falloon et al. 1999, fig. 4.9), i.e. de 1410 °C à environ 1320 °C. Schmidt et al. (2004) ont réalisé une étude des relations de phase en présence d'H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sur une composition ultracalcique appauvrie très proche de CaHy. Ils estiment que les températures nécessaires à la genèse des liquides ultracalciques appauvris en présence d'une phase fluide sont au moins de 1330 °C à 1,5 GPa. Les expériences ont été effectuées en présence de CO<sub>2</sub>, mais ce dernier a peu d'influence sur les températures de liquidus (ex. Tatsumi et Eggins 1995).

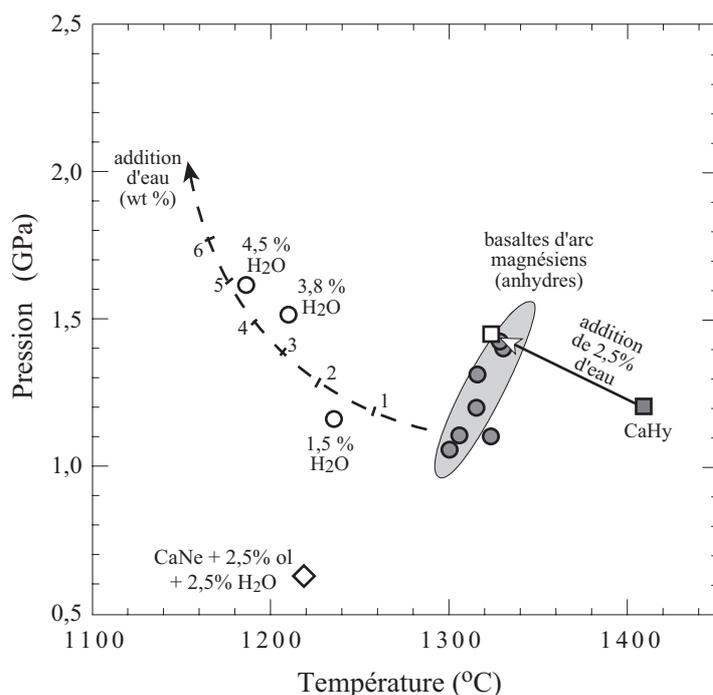


Figure 4.9. Conditions de genèse des basaltes magnésiens d'arc. Compilation des points de saturation multiple obtenus en conditions anhydres et hydratées. ● : conditions anhydres (Tatsumi 1982, Tatsumi et al. 1983, Draper et Johnson 1992, Tatsumi et al. 1994), ○ : conditions hydratées, d'après Pichavant et al. (2002), Tatsumi (1982). Tous les liquides sont saturés en olivine-clinopyroxène-orthopyroxène au point de saturation multiple. Les températures d'équilibre des liquides ultracalciques appauvris (CaHy, ■) sont plus élevées d'environ 100 °C par rapport à celles des basaltes magnésiens d'arc. La flèche indique l'effet hypothétique de l'addition de 2,5 % d'eau (□) sur la composition CaHy.

|                                | olivine    |            |            | clinopyroxène |            |            |
|--------------------------------|------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
|                                | ak02       | akh33      | ak29       | ak02          | akh33      | ak29       |
| SiO <sub>2</sub>               | 40.45 (45) | 40.27 (44) | 41.50 (51) | 53.13 (54)    | 52.32 (53) | 54.08 (60) |
| TiO <sub>2</sub>               | -          | -          | -          | 0.14 (10)     | 0.13 (10)  | 0.13 (10)  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -          | -          | -          | 3.61 (75)     | 3.07 (76)  | 3.27 (19)  |
| FeO                            | 10.83 (26) | 10.48 (25) | 9.05 (32)  | 3.46 (21)     | 3.25 (15)  | 2.90 (14)  |
| MgO                            | 48.14 (56) | 48.55 (56) | 49.71 (57) | 18.68 (50)    | 19.14 (33) | 19.90 (50) |
| CaO                            | 0.47 (08)  | 0.52 (06)  | 0.53 (08)  | 20.78 (47)    | 21.18 (43) | 19.54 (63) |
| Na <sub>2</sub> O              | -          | -          | -          | 0.19 (06)     | 0.19 (04)  | 0.19 (06)  |
| Mg#                            | 88.8 (4)   | 89.2 (3)   | 90.7 (4)   | 90.6 (7)      | 91.30 (4)  | 92.5 (5)   |
| Ca p.f.u.                      | 0.013 (2)  | 0.014 (2)  | 0.014 (2)  | 0.803 (16)    | 0.818 (14) | 0.752 (24) |

Tableau 4.5. Analyse des phases dans l'expérience hydratée akh33, comparaison avec les expériences anhydres à 1,0 GPa.

En terme de relations de phases, l'addition de CO<sub>2</sub> conduit à une stabilisation de l'orthopyroxène (Brey et Green 1977). Cependant, Schmidt et al. (2004) ont montré que l'ajout d'un fluide H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> à un liquide ultracalcique appauvri n'était pas suffisant pour permettre l'apparition de l'orthopyroxène au liquidus. Les compositions des phases de l'expérience hydratée akh33 sont très similaires à celles des phases des expériences anhydres ak02 et ak29 (même pression, ak02 est plus cristallisée, ak29 moins cristallisée – tableau 4.5) : H<sub>2</sub>O a également peu d'influence sur la composition des phases. Le clinopyroxène possède des teneurs en CaO plus élevées que dans les expériences anhydres et s'éloigne donc du solvus clinopyroxène – orthopyroxène : la composition étudiée ne peut donc pas être en

équilibre avec de l'orthopyroxène. Cependant, elle peut avoir fractionné de l'olivine, ce qui l'a éloignée de la surface de saturation en orthopyroxène. En effet, la solubilité des fluides dissous dans un magma diminuant avec la pression, ils vont s'exsolver lors de la remontée du magma. La diminution des teneurs en fluides entraîne une réduction de la surface de saturation de l'olivine (ex. Kushiro 1969, Egglér 1978), donc une cristallisation d'olivine (Schmidt et al. 2004).

Ainsi, dans une zone de subduction, les fluides issus de la plaque subduite apportent de l'eau qui abaisse les températures de fusion, favorisant la genèse de liquides ultracalciques appauvris. Les températures nécessaires à la genèse de ces magmas restent cependant supérieures à 1300 °C, indiquant, dans le cas de l'arc intraocéanique des Vanuatu et du bassin arrière-arc de Lau, des températures plus élevées que celles généralement admises dans le coin de manteau sous les arcs (fig. 4.9).

#### 4.2.2. Liquides ultracalciques alcalins d'arc

Les liquides ultracalciques alcalins, uniquement rencontrés dans les arcs, sont susceptibles de contenir 1 à 2 % d'eau (ou plus s'ils ont dégazé, §1.1.3.3). Des expériences ont été effectuées sur un matériau de départ hydraté, correspondant à la composition de départ CaNe+2,5 (tableau 4.1), à laquelle ont été ajoutés 2,5 % d'eau, de façon à évaluer l'effet maximal de l'addition d'eau (tableau 2.9). Malheureusement, la présence d'eau dans ces expériences, ajoutée à la composition des liquides, très proche de celle d'un clinopyroxène, entraîne la cristallisation de très grandes quantités de clinopyroxènes dendritiques. Une analyse des textures des expériences permet cependant de localiser le liquidus hydraté.

En conditions anhydres, le liquidus de la composition CaNe+2,5 est situé entre 1285 et 1300 °C à 0,7 GPa (figure 4.4). Dans l'expérience bth16, à 1280 °C, la capsule contient environ 10% de cristaux de clinopyroxènes dendritiques formés lors de la trempe (fig. 4.10a). L'analyse du verre montre que les pertes d'eau sont négligeables (tableau 3.1). Dans les expériences bth9 (1210 °C) et bth12 (1220 °C), quelques gros cristaux automorphes ou squelettiques sont présents à la base de la charge expérimentale entièrement remplie de cristaux dendritiques formés lors de la trempe (fig. 4.10b). Les expériences bth13 (1220 °C) et bth14 (1230 °C) sont identiques et consistent en un agrégat de cristaux dendritiques remplissant toute la charge (fig. 4.10c). Il semble que les charges entièrement remplies de cristaux dendritiques soient des charges situées juste au dessus du liquidus, la faible vitesse de

trempé initiale (§ 2.4.4) permettant la cristallisation de clinopyroxènes dendritiques dès le franchissement du liquidus.

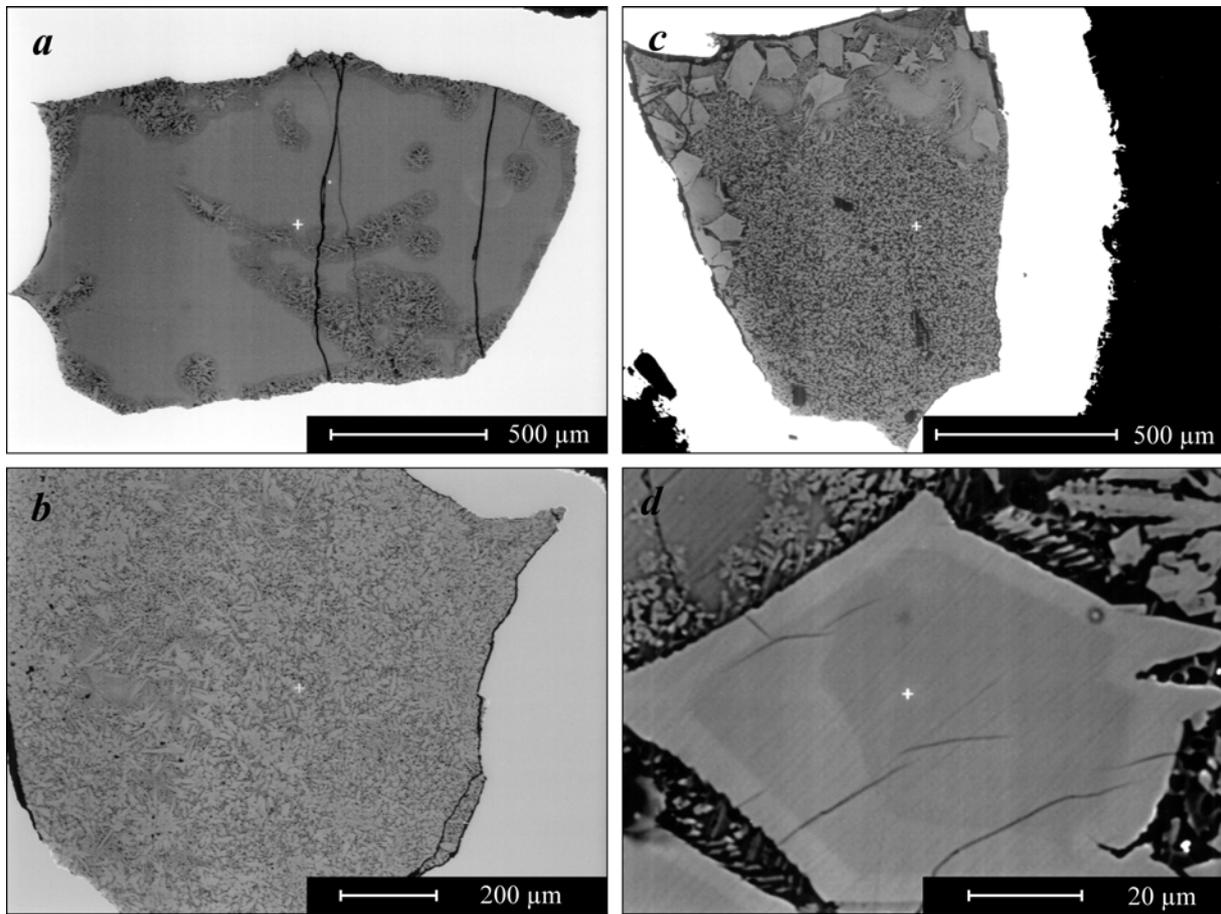


Figure 4.10. Images en électrons rétrodiffusés des expériences hydratées sur la composition  $\text{CaNe}+2,5$  à 0,7 GPa. (a) expérience supraliquidus bth16 / 1280 °C (b) expérience située au niveau du liquidus (ou juste au-dessus) bth14 / 1230 °C, la charge est entièrement remplie de cristaux, probablement dendritiques (voir figure 2.17d) (c) expérience en-dessous du liquidus, avec des cristaux de clinopyroxène automorphes ou squelettiques, et des cristaux dendritiques formés lors de la trempé, bth09 / 1210 °C et (d) détail de la charge précédente montrant le zonage des cristaux de clinopyroxène automorphes.

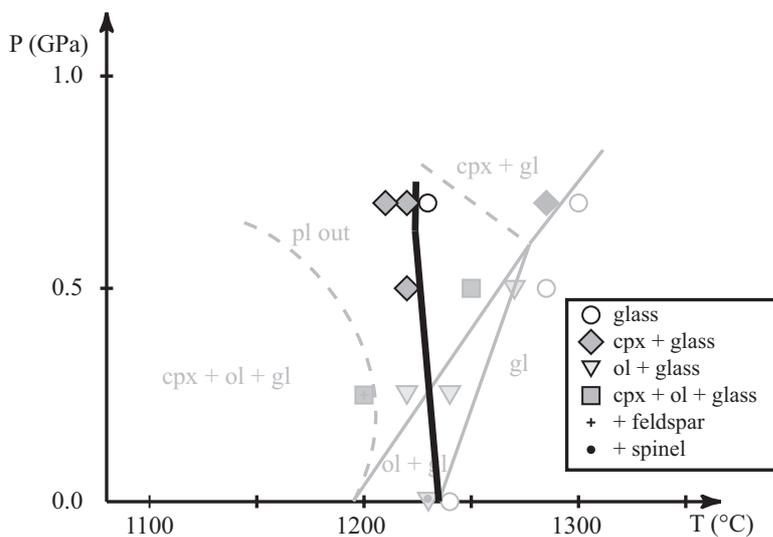


Figure 4.11. Relations de phases de la composition  $\text{CaNe}$  en conditions anhydres (arrière plan, symboles clairs, voir figure 4.4) et hydratées (2,5 %  $\text{H}_2\text{O}$  ajoutée, premier plan).

Le liquidus serait donc situé vers 1220 °C à 0,7 GPa, soit une dépression d'environ 75 °C pour l'ajout de 2,5 % d'eau (fig. 4.11), comparable au déplacement du liquidus des basaltes magnésiens (environ 100 °C pour 2,5% d'eau, fig. 4.9). A 0,5 GPa, la température de liquidus serait similaire, l'expérience bth11 à 1220 °C présentant de très rares cristaux de clinopyroxène à l'équilibre. Les cristaux formés en dessous du liquidus montrent d'importantes hétérogénéités de composition (fig. 4.10d) ; cependant, les compositions analysées dans les cœurs (tableau 4.6) sont similaires aux compositions de clinopyroxènes en conditions anhydres.

|                                | clinopyroxène |            |
|--------------------------------|---------------|------------|
|                                | bth09         | bth11      |
| SiO <sub>2</sub>               | 48,97 (63)    | 48,85 (62) |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,27 (05)     | 0,36 (07)  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,41 (13)     | 6,33 (13)  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,39 (10)     | -          |
| FeO                            | 5,21 (21)     | 5,43 (22)  |
| MgO                            | 15,03 (41)    | 15,36 (42) |
| CaO                            | 23,40 (66)    | 23,35 (66) |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,33 (02)     | 0,26 (02)  |

Tableau 4.6. Analyse des clinopyroxènes dans les expériences hydratées bth09 (0,7 GPa, 1210 °C) et bth11 (0,5 GPa, 1220 °C).

En conclusion, l'addition de 2,5 % d'eau à un liquide ultracalcique alcalin d'arc abaisse les températures de liquidus d'environ 75 °C à 0,7 GPa, mais a une influence limitée sur la composition des phases en équilibre. En présence d'eau, un liquide ultracalcique alcalin d'arc sera donc généré vers 1150 °C (CaNe) - 1220 °C (CaNe + 2,5), en équilibre avec olivine et clinopyroxène.

### **4.3. Liquides ultracalciques appauvris et fusion de lherzolites.**

L'origine des liquides ultracalciques à néphéline-normative observés dans les arcs sera discutée dans le chapitre 5. La fin du chapitre 4 traite de l'origine des liquides ultracalciques à hypersthène normatif, et particulièrement la possibilité d'une source lherzolitique.

Les signatures en éléments en traces des liquides ultracalciques appauvris montrent qu'ils sont générés à des pressions en dehors du domaine de stabilité du grenat (§ 1.2.4). La nature des phases résiduelles (§ 4.1.4.1) et des minéraux associés aux laves et inclusions ultracalciques (§ 1.1.2.5), ainsi que l'étude des spectres d'éléments traces (§ 1.1.2.3) montrent

que la source est une source réfractaire, pauvre en éléments incompatibles. En aucun cas cette source ne peut correspondre à de la croûte océanique recyclée (clinopyroxénite à grenat, source enrichie). De plus, elle doit être caractérisée par un rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé.

#### 4.3.1. Fusion de roches enrichies en clinopyroxènes (wehrlites)

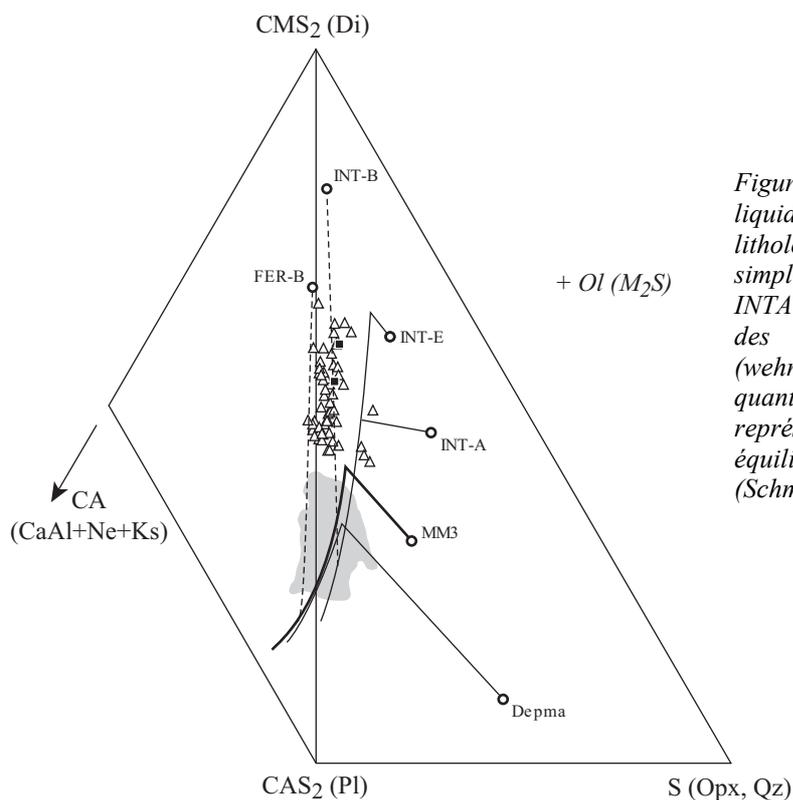


Figure 4.12. Evolution des compositions des liquides produits par la fusion partielle de lithologies mantelliques à 1,0 GPa (version simplifiée de la figure 1.16). INTE, MM3 et INTA sont des lherzolites, INTB et FERB sont des roches enrichies en clinopyroxène (wehrlites) mais contenant de faibles quantités d'orthopyroxène. Sont également représentés des liquides ultracalciques en équilibre avec olivine – opx – cpx à 1,5 GPa (Schmidt et al. 2004, ■)

Dans l'hypothèse de fusion de wehrlites (olivine + clinopyroxène), la nature des liquides dépend de la composition du clinopyroxène et des phases mineures (§ 4.1.5.1 et figure 4.7). Ainsi, pour générer des liquides ultracalciques à hypersthène normatif, le clinopyroxène doit être très réfractaire, c'est-à-dire renfermer très peu de composants Jadéite ou Ca-Tschermack. Les roches sources qui produisent expérimentalement des liquides ultracalciques similaires aux liquides naturels renferment même de faibles quantités d'orthopyroxène (FERB et INTB, fig. 4.7). Ainsi la principale différence entre les deux modèles (fusion de lherzolites ou fusion de wehrlites) ne réside pas dans la nature des phases de la source (dans tous les cas olivine + clinopyroxène riche en composant Diopside et très probablement orthopyroxène), mais dans la proportion de ces phases, et donc dans la nature des phases résiduelles, i.e. soit les liquides suivent le cotectique ol-opx-cpx en se rapprochant du pôle diopside, soit ils "décrochent" légèrement de ce cotectique et évoluent sur la surface de saturation en olivine + clinopyroxène

(fig. 4.12). L'avantage des sources wehrlitiques est que les liquides sont très peu contraints et dépendent exclusivement de la nature de la source (cf §5.4.1.2) : il sera toujours possible d'imaginer une source pour une série de liquides ultracalciques donnés en variant la composition du pyroxène. Un autre avantage est qu'il n'y a aucune limitation aux rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  : il est possible d'atteindre des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevés, simplement en augmentant les proportions de clinopyroxène dans la source (mais également en augmentant le taux de fusion). Ces sources wehrlitiques pourraient correspondre aussi bien à des agrégats millimétriques de clinopyroxènes dans le manteau ou des cumulats riches en clinopyroxènes, en bordure d'une chambre magmatique basicrustale ou dans le manteau supérieur. Une source métasomatique est improbable, car la source doit être réfractaire.

#### 4.3.2. Contraintes sur la fusion de lherzolites réfractaires.

Dans le cas des ankaramites (laves ultracalciques appauvris) de l'arc des Vanuatu (Barsdell et Berry 1990, Barsdell et Berry 1990, Schmidt et al. 2004), les volumes importants de magmas (de l'ordre du  $\text{km}^3$ ) et l'existence d'un continuum de composition entre des laves tholeiitiques et des laves ultracalciques (Barsdell et al. 1990, Barsdell 1988, Barsdell et Berry 1990) sont défavorables à l'hypothèse de fusion de wehrlites. Il est difficilement envisageable de fondre une grande masse de wehrlites mantelliques sans fondre les lherzolites environnantes, sachant que la fusion de wehrlites produit des liquides ultracalciques pour des températures supérieures à 1350 °C (Kogiso et Hirschmann 2001, Schwab et Johnston 2001). La genèse des ankaramites des Vanuatu par assimilation de wehrlites par un liquide picritique nécessiterait quand à elle près de 90% d'assimilation (Barsdell et Berry 1990). Les expériences de Schmidt et al. (2004, fig. 4.12, 4.13) montrent qu'il est possible d'obtenir des liquides similaires aux liquides ultracalciques appauvris, en équilibre avec olivine – orthopyroxène – clinopyroxène, éventuellement en présence d'une phase fluide ( $\text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2$ ) qui abaisse les températures de fusion.

Dans le cas de la fusion de lherzolites, la figure 4.13 permet de caractériser plus précisément la source des liquides ultracalciques appauvris; les deux paramètres importants sont les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . A faible taux de fusion, les liquides sont enrichis en Na et Al (composant albite Ab) ; lorsque la température augmente, ils s'enrichissent progressivement en composants anorthite et diopside. Plus le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la source est élevé, plus les liquides seront enrichis en composant diopside juste avant l'élimination du

clinopyroxène du résidu (ex. comparer Depma -  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,645$ , TQ -  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,929$  et INTA -  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,550$ ).

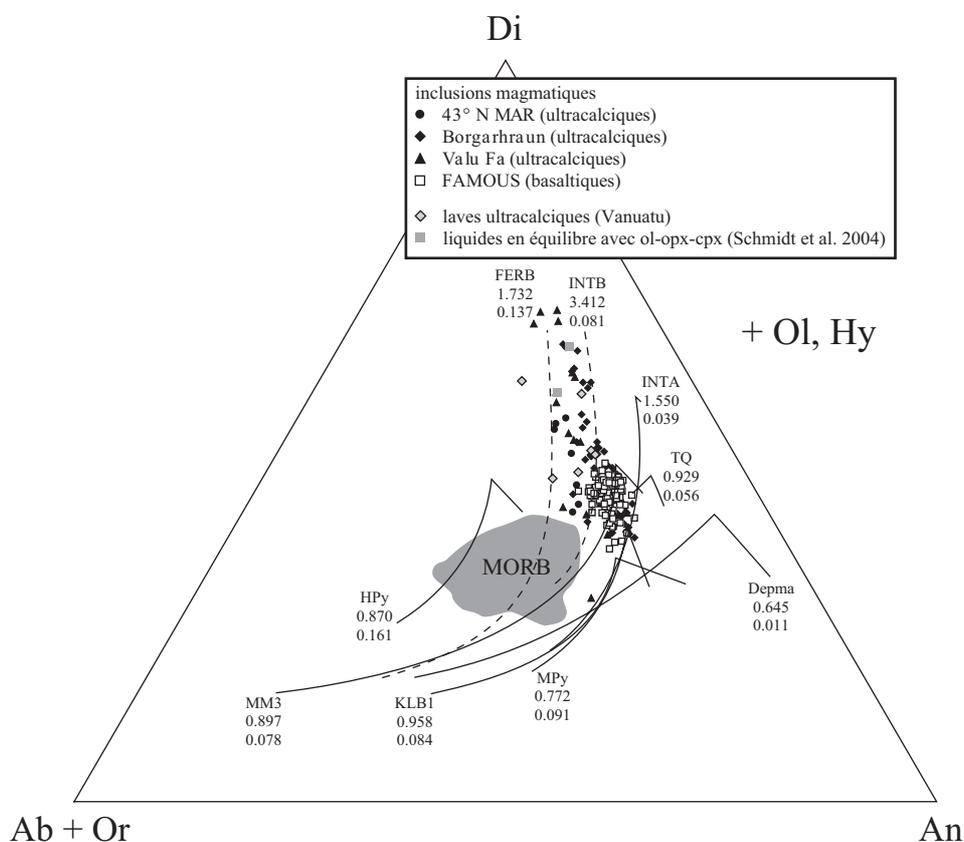


Figure 4.13. Evolution des liquides produits par fusion de lherzolites réfractaires ou de wehrlites à 1.0 GPa, comparés aux liquides ultracalciques appauvris. Les compositions ont été recalculées en équivalents CMASN et projetées par l'olivine ( $M_2S$ ) et l'hypersthène ( $MS$ ) sur le plan  $Di-An-(Ab+Or)$ . Les traits pleins montrent l'évolution des compositions des liquides lors de la fusion de lherzolites (Baker et Stolper 1994, Hirschmann et al. 1998, Hirose et Kushiro 1993, Jaques et Green 1980, Falloon et Green 1987, Falloon et al. 2001, Laporte et al. 2004, Schwab et Johnston 2001). Les noms des roches sources sont indiqués aux extrémités des tendances de fusion, les valeurs en dessous des noms sont les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les traits pointillés montrent l'évolution des compositions des liquides lors de la fusion de roches riches en cpx (wehrlites, Schwab et Johnston 2001, Pickering-Witter et Johnston 2000). Liquides ultracalciques appauvris d'après Kamenetsky et Crawford (1998), Kamenetsky et al. (1997), Sigurdsson et al. (2000), Slater et al. (2001), Barsdell et Berry (1990). Les compositions des MORB sont celles de Melson et al. (1999) et celles des inclusions magmatiques primitives dans les MORB de la zone FAMOUS d'après Laubier (2003). Sont également représentés deux compositions en équilibre avec olivine – clinopyroxène – orthopyroxène en conditions anhydres à 1.5 GPa (Schmidt et al. 2004).

Dans le cas de sources à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevé (ex. INTA), on observe un enrichissement très fort en composant diopside juste avant la disparition du clinopyroxène du résidu, similaire à l'évolution observée pour les liquides ultracalciques appauvris. Cependant, les liquides de fusion des lherzolites réfractaires étudiées (INTA, TQ, Depma) sont trop pauvres en alcalins (composant Ab) par rapport aux liquides ultracalciques appauvris. La teneur en alcalins des liquides lors de la disparition du cpx du résidu dépend du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la source, comme le montre la comparaison entre les courbes de fusion de

HPy ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,198$ ), MM3 ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,078$ ) et INTA ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,039$ ). La source des liquides appauvris ne doit donc pas trop être appauvrie en alcalins, ou doit être ré-enrichie. Pour les liquides ultracalciques appauvris observés dans les zones de subduction, des fluides porteurs de Na, K, Al, Si en provenance de la plaque subduite permettraient un enrichissement en alcalins, en même temps qu'une diminution des températures de fusion.

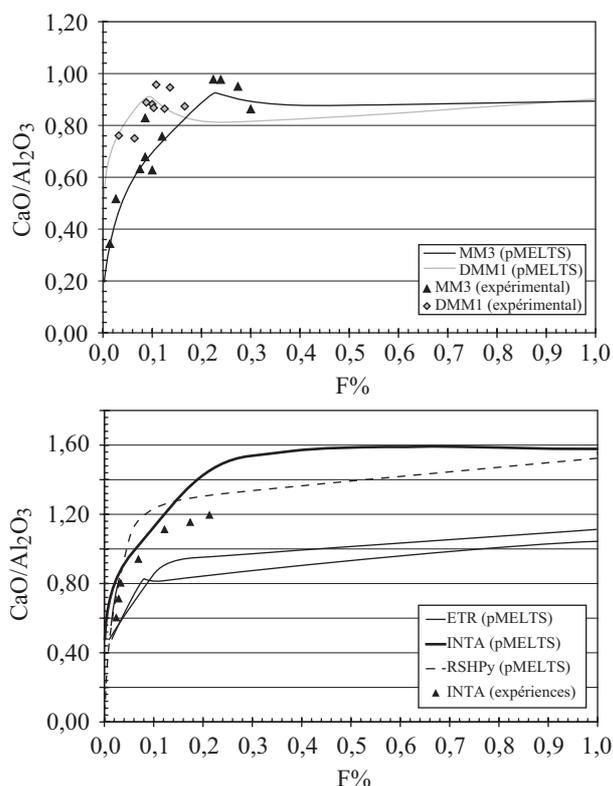


Figure 4.14. Evolution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides en fonction du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la source ; comparaison des données expérimentales et de la modélisation thermodynamique (pMELTS - Ghiorso et al. 2002). (a) pour des sources à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  faible (b) pour des sources à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé. Données expérimentales d'après Baker et Stolper (MM3 - 1994), Hirschmann et al. (MM3 - 1998), Schwab et Johnston (INTA - 2001), Wasylenki et al. (DMM1 - 2003). Les sources étudiées avec pMELTS uniquement sont RSHPy (source potentielle des liquides ultracalciques appauvris, calculée par Schmidt et al. 2004) et deux compositions de lherzolites réfractaires en provenance d'ophiolites (ETR).

L'évolution des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides en fonction des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la source a été étudiée à l'aide du logiciel pMELTS (Ghiorso et al. 2002, fig. 4.14). Pour les sources à faible rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , les modélisations effectuées sont globalement en bon accord avec les données expérimentales (fig. 4.14a) ; le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides augmente progressivement jusqu'à disparition du clinopyroxène du résidu puis décroît ou reste stable ; il peut légèrement dépasser celui de la source au moment de la disparition du clinopyroxène. Pour les sources à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé (fig. 4.14b), modélisation et expériences donnent des résultats assez différents, mais dans les deux cas, le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides est encore très inférieur à celui de la source lors de la disparition du clinopyroxène du résidu, et augmente ensuite progressivement. Dans ces conditions, l'orthopyroxène résiduel possède des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés et contrôle l'évolution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  après disparition du clinopyroxène du résidu.

La genèse des liquides ultracalciques appauvris nécessite donc des sources à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevés (plus élevés que les liquides), et à rapports  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés (pour un manteau appauvri). Pour générer les liquides les plus ultracalciques ( $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,74$  - tableau 1.1), il faudra des sources à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  extrêmement élevé, probablement supérieur à 2,0. Schmidt et al. (2004) ont argumenté que des lherzolites à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés peuvent être obtenues par extraction de faibles taux de fusion (riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) à partir d'une lherzolite fertile à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  proche de 0,8 (rapport chondritique). Les analyses directes de lherzolites réfractaires sont peu nombreuses dans la littérature, en partie à cause de l'altération importante des péridotites abyssales ; de plus, les compositions exactes ne sont généralement pas publiées, et les auteurs ne s'intéressent pas aux rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La figure 4.15 montre une compilation de lherzolites réfractaires de la lithosphère sud-africaine (Herzberg et al. 1988) ; les rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  peuvent effectivement atteindre des valeurs extrêmement élevées, dépassant 2,0.

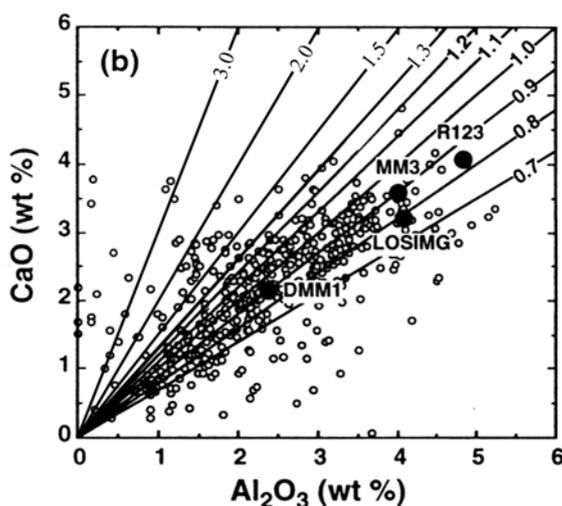


Figure 4.15. Teneurs en  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  d'un ensemble de péridotites réfractaires d'Afrique du Sud (Herzberg et al. 1988). Figure modifiée d'après Hirschmann et al. (1999).

En conclusion, la source des liquides ultracalciques appauvris à hypersthène normatif est une source à olivine-clinopyroxène-orthopyroxène. Dans le cas d'une source renfermant des quantités mineures d'orthopyroxène (wehrlite), l'évolution des liquides est contrainte par la nature de la source et il est plus facile de trouver une source correspondant exactement à une série de liquides ultracalciques donnés. Les contraintes sur la nature de la source sont beaucoup plus fortes dans le cas de fusion de lherzolites, mais des sources potentielles existent probablement dans les zones de manteau appauvri. Dans tous les cas, les liquides ultracalciques appauvris traduisent des températures élevées ( $> 1350$  °C dans un environnement anhydre,  $> 1300$  °C dans une zone de subduction) et la présence de sources à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés.

| source                                   | lherzolite  | wehrlite  |
|--|---|---|
| minéralogie                              | olivine + opx + cpx ± spinelle  | olivine + cpx >> opx  |
| origine                                  | résidu de fusion  | crystallisation fractionnée (cumulat)                       |
| CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> élevé | obtenu par extraction de liquides à CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> faible | dépend de la proportion de cpx                              |
| teneur en alcalins                       | besoin d'une refertilisation  | dépend de la nature du cpx                                  |
| nature des liquides                      | sur le cotectique ol – cpx -opx   | très variable, dépend de la source                          |
| taux de fusion                           | faible (source réfractaire)   | dépend de la proportion cpx / olivine potentiellement élevé |
| températures                             | > 1350 °C anhydre, > 1300 °C en présence d'eau, à 1 GPa                       |   |
| pression                                 | > 1,2 GPa   | ~ 1,2 GPa   |
| crystallisation d'olivine                | nécessaire  | possible  |
| conclusion                               | contraintes importantes sur la source   | source "adaptable", très grande variété possible            |
|  | probablement les deux sources, selon le contexte géologique                   |   |

Tableau 4.7. Comparaison des deux types de sources possibles pour les liquides ultracalciques appauvris

#### 4.3.4. Le cas des liquides ultracalciques potassiques

La figure 1.12 montre qu'il existe une très grande similitude entre les liquides ultracalciques appauvris et les laves et inclusions vitreuses ultracalciques et ultrapotassiques de Vulcini. Les rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les teneurs en TiO<sub>2</sub>, FeO, Na<sub>2</sub>O sont identiques pour une teneur en MgO donnée. En terme d'éléments majeurs, la seule différence visible concerne les teneurs en potassium, beaucoup plus élevées dans les laves ultrapotassiques, qui sont à leucite, voire kalsilite normatives. Il serait donc logique d'envisager un même mécanisme de genèse. Si les liquides ultracalciques appauvris peuvent être générés par fusion de lherzolites appauvries en présence de fluides, alors les liquides ultrapotassiques (et ultracalciques) italiens peuvent être obtenus en ajoutant un fluide très riche en potassium et autres éléments incompatibles. Un tel fluide peut être généré par déshydratation d'une croûte océanique subductée à haute pression (Schmidt 1996). En fait, les études sur la genèse des liquides ultracalciques ont conduit à deux sources possibles : des lherzolites réfractaires ou des wehrlites ou clinopyroxénites métasomatiques, l'une et l'autre enrichies en potassium exprimé sous forme de phlogopite (ex. Tatsumi et Koyaguchi 1989, Foley 1992, Serri et al. 1993, Hesse et Grove 2003 et références incluses). Le problème est comparable à celui exprimé par les liquides ultracalciques appauvris.

# Chapitre 5

## Fusion de l'assemblage olivine + clinopyroxène + amphibole

L'étude des liquides ultracalciques en domaine d'arc a conduit à envisager une source contenant olivine, clinopyroxène et amphibole, sans orthopyroxène. Or de telles sources ont été observées dans les zones de subduction par de nombreux auteurs, aussi bien sous forme de cumulats crustaux que de roches mantelliques métasomatisées. Ce chapitre, organisé autour d'un article qui sera soumis au Journal of Petrology, constitue une étude expérimentale de la fusion d'un assemblage à olivine + clinopyroxène + amphibole. Les résultats sont appliqués à l'origine des liquides ultracalciques alcalins observés dans les arcs.

## **5.1. Origine des assemblages à olivine + cpx + amphibole**

### 5.1.1. Cumulats crustaux (en domaine de subduction)

Au niveau des rides médio-océaniques, la cristallisation fractionnée d'un basalte primitif (magnésien), à basse pression en l'absence d'eau, produit une série de différenciation tholéiitique (Fenner 1929). La séquence de cristallisation observée comprend olivine – plagioclase – clinopyroxène (Grove et Baker 1984). Cette évolution, remarquablement exposée dans le complexe stratifié du Skärgeard (Wagner 1960) permet d'expliquer les volumineuses masses de gabbros à olivine de la croûte océanique. Dans les zones de subduction, la cristallisation fractionnée (en base de croûte) des magmas primaires produit des évolutions relativement différentes. En effet, les basaltes magnésiens d'arc ne sont pas anhydres : leur teneur en H<sub>2</sub>O est estimée entre 1,0 et 3,0 % en poids (Sobolev et Chaussidon 1996). La présence d'eau réduit fortement le champ de stabilité du plagioclase, augmente ceux de l'olivine et des pyroxènes. L'amphibole apparaît au liquidus (fig. 5.1).

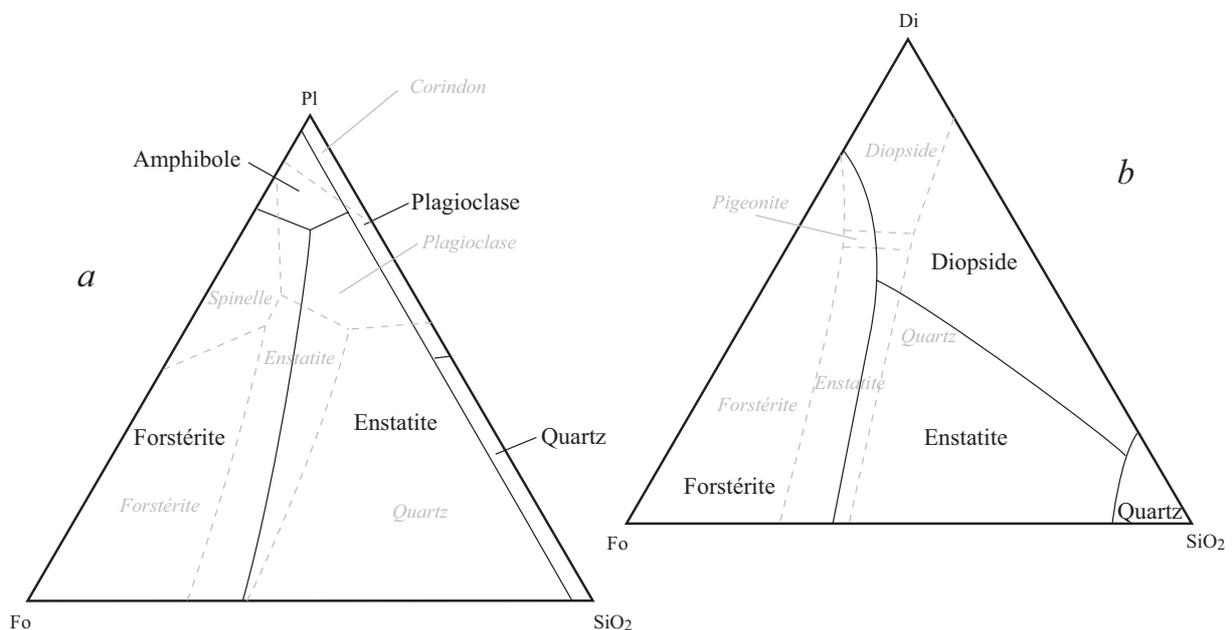


Figure 5.1. Effet de l'eau sur les relations de phases dans le tétraèdre des basaltes (a) dans le plan forstérite-plagioclase--silice : cotectiques anhydres à 1,0 GPa d'après Presnall et al. (1979), cotectiques hydratés à 1,5 GPa d'après Kushiro (1974). (b) dans le plan forstérite-diopside-silice à 2,0 GPa (Kushiro 1969). Les cotectiques anhydres sont en pointillés gris, les cotectiques hydratés en traits pleins noirs.

La séquence de cristallisation d'un basalte magnésien hydraté vers 3-10 kbar (conditions crustales) sera donc olivine - clinopyroxène – (ilménite) magnétite – amphibole –

plagioclase (Holloway and Burnham 1972, Helz 1973, Kågi 2000). De faibles quantités d'orthopyroxène peuvent être associées au clinopyroxène dans le cas d'une cristallisation fractionnée (Kågi 2000). La différenciation par cristallisation fractionnée à basse pression d'un basalte magnésien hydraté génèrera donc la pile cumulative suivante : dunité – wherlite – clinopyroxénite – clinopyroxénite à hornblende – hornblendite et finalement quelques gabbros ( $\pm$  chromite et magnétite). Selon la composition de départ, des wherlites et olivine-clinopyroxénites à amphibole, voire des lherzolites à amphibole ("cortlandites") peuvent également être observées.

Cette séquence cumulative est exposée dans les complexes ultramafiques-mafiques de type "Alaska". Ces complexes forment une bande de 39 intrusions au sud-est de l'Alaska (ex. Taylor 1967, Irvine 1974, Himmelberg and Loney 1995). Des complexes similaires ont été observés en Colombie-Britannique (Clark 1980), en Oregon, en Californie (Snook et al. 1981), au Venezuela, en Australie (Andrew et al. 1995), dans l'Oural (Taylor 1967) ... Ces complexes sont interprétés comme de petites chambres magmatiques ou des conduits d'alimentation profonde du volcanisme de subduction. Des cumulats à olivine – clinopyroxène – amphibole ont également été observés sous forme d'enclaves dans les basaltes d'arc : île de Batan aux Philippines (Richard 1986), île de Grenade dans les Antilles (Arculus 1978), (Arculus et Wills 1980), Itinome-Gata au Japon (Aoki 1971), île d'Adak dans l'arc des Aléoutiennes (Conrad et Kay 1984, Debari et al. 1987), Sangeang Api dans l'arc de la Sonde (Turner et al. 2003). Enfin, des roches ultramafiques cumulatives à olivine – clinopyroxène – amphibole, éventuellement orthopyroxène se rencontrent sous forme de grandes enclaves associées à des granitoïdes calcoalcalins : Adamello dans les Alpes (Ulmer 1986, Tiepolo et al. 2002), Quérigut dans les Pyrénées (Roberts et al. 2000). Une partie de la base de croûte d'arc est probablement formée par ce type de cumulats (Kushiro 1990, Kay et Kay 1985).

### 5.1.2. Manteau métasomaté

En domaine intraplaque, l'interaction de magmas carbonatitiques ou de magmas alcalins riches en  $\text{CO}_2$  avec le manteau lherzolitique entraîne la cristallisation de clinopyroxène, amphibole et phlogopite, ainsi que la dissolution de l'orthopyroxène (ex. Lee et Wyllie 2000, Yaxley et al. 1991). Il est ainsi possible de former des poches ou des veines enrichies en clinopyroxène et amphibole (ex. O'Reilly et Griffin 1988), ou phlogopite si le magma est riche en  $\text{K}_2\text{O}$  (ex. Shaw et Klügel 2002). Un développement plus important de la métasomatose conduit à la formation de wehrlites, wehrlites à amphibole et wehrlites à

phlogopite (Yaxley et al. 1991, Shaw et Klügel 2002). Les wehrlites métasomatiques ainsi obtenues sont généralement très enrichies en éléments incompatibles hérités des liquides alcalins responsables de la métasomatose.

Les interactions de nodules lherzolitiques avec les magmas calcoalcalins d'arc pour des pressions crustales (chambres magmatiques), mais probablement également dans la partie supérieure du manteau, se traduisent par une importante cristallisation d'amphibole, accompagnée de dissolution d'orthopyroxène et la genèse de lherzolites métasomatiques et wehrlites à amphibole. Ce phénomène est particulièrement visible sur certains nodules mantelliques remontés par les basaltes, entourés d'une gaine d'amphibole (Richard 1986). De telles wehrlites métasomatiques ont par exemple été décrites sur l'île de Batan (Richard 1986) et pourraient également être présentes à l'interface manteau / croûte dans les arcs. Foden et Green (1992) proposent que l'interaction de magmas basaltiques hydratés avec des lherzolites ou des cumulats à olivine-clinopyroxène entraîne la cristallisation d'amphibole selon la réaction péritectique :



Il est ainsi possible d'enrichir en amphibole une partie de l'interface manteau / croûte dans les arcs, et donc de former des assemblages métasomatiques à olivine – clinopyroxène – amphibole.

## **5.2. Stratégie expérimentale**

Partial melting of amphibole-wehrlites: an experimental study on the origin of nepheline-normative ultracalcic melts in arc settings.

**Etienne Médard<sup>1</sup>, Max W. Schmidt<sup>2</sup>, Pierre Schiano<sup>1</sup>, Luisa Ottolini<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS, OPGC, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand, France

<sup>2</sup>Institut für Mineralogie und Petrologie, ETH-Zentrum, Sonneggstrasse 5, CH-8092 Zürich, Switzerland

<sup>3</sup>CNR – Istituto di Geoscienze e Georisorse, Sezione di Pavia, via Ferrata 1, I-27100 Pavia, Italy

*manuscrit soumis à Journal of Petrology (voir la version soumise)*

### 5.2.1. Abstract

Ultramafic olivine + clinopyroxene cumulates that frequently contain amphibole (amphibole-wehrlites) have been widely documented in island arc settings and may constitute up to 50 % of the lower arc crust. Due to the presence of amphibole, with its characteristically low melting temperature ( $\sim 1100$  °C), such cumulates may melt during intrusion of primary mantle magmas at the base of the arc crust. Accordingly, we have investigated melting conditions and melt compositions for a model amphibole-wehrlite, to assess the possible role of such cumulates in island arc magma genesis. First melts are controlled by pargasitic amphibole breakdown, are strongly nepheline-normative and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich. With increasing melt fraction, melts become ultracalcic while remaining strongly nepheline-normative. The ultracalcic melts coexist with olivine and clinopyroxene and are generated at temperatures of  $\geq 1200$  °C (1.0 GPa). The melt fraction required to obtain ultracalcic liquids depends on the amount of amphibole in the source, and may amount to only a few percent in cumulates containing interstitial amphibole only. The experimental melts have strong compositional similarities to natural nepheline-normative ultracalcic melt inclusions and whole rocks from arc settings. Phase relations suggest that nepheline normative ultracalcic melts originate by melting according to amphibole + clinopyroxene = melt + olivine in the arc crust. Pargasitic amphibole is the key phase in this process, as it lowers melting temperatures and imposes the nepheline-normative signature. We propose that nepheline-normative ultracalcic melt inclusions in island arc settings are witnesses of interaction between high-Mg basalts and the arc crust, as the temperature difference between hot (1200-1300 °C) incoming micro-basaltic magma and the necessary melting temperature is sufficient for generation of nepheline-normative ultracalcic melts from amphibole-bearing cumulates.

### 5.2.2. Introduction

In subduction zones, most lavas are believed to be derived from magmas formed by partial melting of mantle wedge material enriched in water and trace elements carried by aqueous fluids and/or silicate melts which in turn are released from the subducting oceanic crust (e.g., Ringwood 1974, Tatsumi et al. 1983, Kushiro 1990, Tatsumi and Eggins 1995 and references therein, Ulmer 2001). The mantle sources on which this enrichment/melting process operates are thought to be peridotites similar to or somewhat more depleted than the sources of mid-ocean ridge basalts (e.g., Tatsumi and Eggins 1995, Nohda and Wasserburg

1981). High-Mg ( $\text{MgO} \geq 8$  wt%) basalts, though relatively uncommon, occur in virtually every island arc and represent one major type of primary magmas in subduction zones (e.g. (Tatsumi and Eggins 1995, Pichavant et al. 2002). As such, they provide valuable information on the conditions of partial melting and the thermal structure of the mantle wedge beneath island arcs.

The differentiation from high-Mg basalts to common andesitic lavas by fractional crystallisation under  $\text{H}_2\text{O}$ -rich conditions begins with the generation of ultramafic cumulates (e.g., Kay and Kay 1985, Himmelberg and Loney 1995, Schiano et al. 2004), which are probably ubiquitous at the base of the arc crust. Actually, the effect of water in subduction zone primary magmas (e.g., Sobolev and Chaussidon 1996, Stolper and Newman 1994) is to expand the primary phase volumes of olivine, pyroxenes, and amphibole and shrink the stability field of plagioclase (e.g. Kushiro 1969, Kushiro 1974). At conditions typical for the basis of arc crust (near 1.0 GPa), the early crystallisation sequence is olivine  $\rightarrow$  clinopyroxene  $\rightarrow$  magnetite  $\rightarrow$  amphibole  $\rightarrow$  plagioclase (e.g. Holloway and Burnham 1972, Helz 1973), promoting the genesis of abundant plagioclase-free ultramafic cumulates. These cumulates are exposed in many arc roots, namely the "Alaskan-type ultramafic – mafic intrusions" (e.g. Taylor 1967, Irvine 1974, Clark 1980, Snoke et al. 1981, Himmelberg and Loney 1995, Andrew et al. 1995). Ultramafic olivine + clinopyroxene  $\pm$  amphibole complexes have also been sampled as xenoliths by primitive arc basalts (e.g., Aoki 1971, Arculus 1978, Arculus and Wills 1980, Conrad and Kay 1984, Richard 1986, Debari et al. 1987, Turner et al. 2003).

Unfortunately, wehrlitic cumulates have seismic properties similar to mantle peridotites, and their total volume is thus not easy to decipher. The seismic MOHO may often rather correspond to the boundary between ultramafic and gabbroic cumulates, than to the petrologic crust-mantle interface (e.g., Kushiro 1990). The volume of cumulates could be estimated by comparing the composition of the primary mantle magmas and the bulk composition of the arc crust, however it depends also on the nature of the primary magmas (high-Mg andesites vs high-Mg basalts vs picrites). Estimates based on the arcs crustal structures and composition suggest the existence of a 3-30 km ultramafic layer at the crust-mantle boundary, i.e. up to 50% of island arc crust (Kay and Kay 1985, Kushiro 1990). Nevertheless, as a consequence of convective flow in the mantle wedge, some ultramafic cumulates may be ablated and incorporated in the mantle (Debari et al. 1987, Kushiro 1990), thus lowering the thickness of the ultramafic cumulate layer.

Most arc lavas are highly evolved and magmatic processes beneath island arc volcanoes involve abundant crystallisation, mixing and assimilation. In such a complex evolution, the study of melt inclusions in phenocrysts or xenocrysts (e.g., Schiano 2003) yields information on intermediate steps in the evolution of the host magma and provides a window into magma generation processes, including partial melting, differentiation, mixing, and melt/wall-rock interactions. The investigation of melt inclusions in some high-Mg arc basalts (Schiano et al. 2000 and references therein, De Hoog, et al. 2001) has shown that melt inclusions in the most magnesian olivine phenocrysts are not always primitive basalts. Rather, they bear a distinct population of ultracalcic, nepheline-normative glass inclusions and similar compositions are also recorded in some island arc lavas (see compilation in Schiano et al. 2000). Ultracalcic melt inclusions in arc settings have distinctive chemical compositions (Schiano et al. 2000), in particular high CaO contents (up to 18.9 wt%), CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (up to 1.25), and low SiO<sub>2</sub> (down to 44.0 wt%), rendering them nepheline normative (up to 12 % Ne in the CIPW norm). Other major element characteristics of these melt inclusions include relatively high MgO (up to 9.6 wt%) and highly variable FeO (5.7 - 12.3 wt%). On the contrary, their trace element patterns are typical of common arc magmas. Nepheline-normative ultracalcic melt inclusions have been trapped in the most magnesian olivine phenocrysts, indicating an early formation in the history of the host magma. Schiano et al. (2000) argued that such ultracalcic nepheline-normative melts cannot be formed from partial melting of common lherzolitic mantle as they strongly contrast with experimental melts of lherzolites under anhydrous or hydrous conditions (e.g., Falloon and Green 1988, Baker and Stolper 1994, Hirose and Kawamoto 1995). The origin of these ultracalcic melt inclusions has thus been attributed to partial melting or melt/rock interaction involving olivine + clinopyroxene ± amphibole (Schiano et al. 2000, § 4.1).

The aim of this study is to experimentally investigate the partial melting of olivine + clinopyroxene + amphibole (amphibole-wehrlites) as commonly found in arc cumulates. Partial melting (or assimilation) of arc crust has been frequently identified in the genesis of subduction zone magmas (e.g. Grove et al. 1982, Davidson 1987), however the melting of amphibole bearing cumulates has not been investigated yet. The presence of amphibole is essential as amphibole lowers the melting temperature (compared to dry melting) to ~1100 °C (e.g., Holloway 1972, Niida and Green 1999). Metasomatic amphibole-bearing wehrlites have also been documented in island arcs (Richard 1986) and intraplate settings (O'Reilly and Griffin 1988); their melting behaviour should not differ from that of cumulative amphibole

wehrlites. Furthermore, our previous investigations (Schiano et al. 2000, §4.1) suggest that nepheline-normative ultracalcic melts may be generated from amphibole-wehrlites. It is thus the purpose of this study to investigate melting conditions and melt compositions of amphibole-wehrlites.

### 5.2.3. Experimental and analytical procedures

#### 5.2.3.1. Choice of starting materials

|                          |                                | MM-102  | 2215        | MAT13    | 80BI14     | B38   | X245    | SA24     | 84GH53B | OCA2  |
|--------------------------|--------------------------------|---------|-------------|----------|------------|-------|---------|----------|---------|-------|
| origin                   |                                | Adagdak | Itinomegata | Adamello | Blashke I. | Batan | Grenade | Sangeang | Haines  |       |
| <b>phase proportions</b> |                                |         |             |          |            |       |         |          |         |       |
| olivine                  |                                | 20      | 1/3         |          | 9          |       |         |          |         | 19    |
| cpx                      |                                | 28      | 1/3         |          | 80         |       |         | 85       |         | 44    |
| amphibole                |                                | 52      | 1/3         |          | 11         |       |         | 15       |         | 37    |
| olivine                  | Mg#                            | 86.5    | 83.0        | 82.9     | 80.4       | 80.0  | 73.3    |          |         | 80.4  |
| cpx                      | SiO <sub>2</sub>               | 52.16   | 49.53       | 51.32    | 52.26      | 49.55 | 50.85   | 50.61    | 48.99   | 50.29 |
|                          | TiO <sub>2</sub>               | 0.21    | 0.61        | 0.65     | 0.26       | 0.64  | 0.48    | 0.57     | 0.83    | 0.62  |
|                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.64    | 4.91        | 3.45     | 2.87       | 5.36  | 3.04    | 5.15     | 5.25    | 4.35  |
|                          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.99    | n.d.        | 0.40     | 0.23       | 0.09  | 0.34    | n.d.     | n.d.    | 0.14  |
|                          | FeO*                           | 3.70    | 6.94        | 4.53     | 4.41       | 6.12  | 4.72    | 6.50     | 7.21    | 6.38  |
|                          | MgO                            | 16.47   | 14.48       | 15.73    | 15.99      | 14.69 | 17.00   | 14.14    | 13.66   | 14.29 |
|                          | CaO                            | 22.51   | 23.11       | 23.66    | 23.68      | 23.19 | 23.11   | 22.73    | 23.65   | 23.49 |
|                          | Na <sub>2</sub> O              | 0.24    | 0.21        | 0.19     | 0.18       | 0.24  | 0.30    | 0.30     | 0.21    | 0.27  |
|                          | Mg#                            | 88.6    | 78.4        | 85.9     | 86.3       | 80.8  | 86.1    | 79.5     | 76.7    | 79.6  |
| amphibole                | SiO <sub>2</sub>               | 42.10   | 41.74       | 41.17    | 45.27      | 42.53 | 41.82   | 41.30    | 41.19   | 41.27 |
|                          | TiO <sub>2</sub>               | 1.18    | 1.56        | 1.76     | 1.00       | 1.25  | 1.43    | 1.72     | 1.90    | 1.77  |
|                          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.09   | 14.38       | 15.49    | 12.24      | 13.36 | 13.09   | 14.39    | 14.09   | 14.38 |
|                          | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.44    | n.d.        | 0.49     | n.d.       | 0.02  | 0.78    | n.d.     | n.d.    | n.d.  |
|                          | FeO*                           | 6.98    | 9.77        | 7.61     | 8.49       | 9.33  | 7.74    | 10.32    | 10.47   | 9.64  |
|                          | MgO                            | 16.44   | 15.48       | 15.99    | 16.26      | 15.93 | 17.46   | 14.50    | 14.26   | 14.93 |
|                          | CaO                            | 12.55   | 12.17       | 12.54    | 12.55      | 12.28 | 11.87   | 11.91    | 12.55   | 12.63 |
|                          | Na <sub>2</sub> O              | 2.65    | 2.04        | 2.53     | 1.59       | 2.31  | 3.11    | 2.22     | 2.25    | 1.97  |
|                          | K <sub>2</sub> O               | 0.60    | 0.74        | 0.34     | 0.50       | 0.88  | 0.58    | 1.66     | 1.11    | 1.31  |
|                          | Mg#                            | 80.8    | 73.8        | 78.9     | 77.3       | 75.3  | 80.1    | 71.5     | 70.8    | 73.4  |

Table 5.1. Phase compositions in olivine-clinopyroxene-amphibole cumulates from arc settings. MM-102: Mount Adagdak xenolith, Adak Island, Alaska (Conrad and Kay 1984), 2215: Itinomegata ultramafic xenolith, Japan (Aoki 1971), MAT13: ultramafic rock in Adamello plutonic massif (Tiepolo et al. 2002), 80BI14 and 84GH53B: amphibole-wehrlites in Blashke Island and Haines Alaskan-type complexes (Himmelberg and Loney 1995), B38: Batan Island xenolith, Luzon-Taiwan arc (Richard 1986), X245: Grenada xenolith, Lesser Antilles (Arculus and Wills 1980), SA24: Sangeang Api xenolith, Sunda arc (Turner et al. 2003), OCA2: average mineral compositions in Alaskan-type complexes (Himmelberg and Loney 1995).

Representative mineral compositions in cumulative amphibole-wehrlites are given in

table 5.1. The most prominent features are the low  $X_{Mg}$  ( $X_{Mg} = \frac{Mg}{Mg + Fe^{total}}$ ) of olivine

(0.733 – 0.865) and high CaO (> 21.0 %), low Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (< 6.1 %) and Na<sub>2</sub>O (< 0.4 %) contents

of clinopyroxene. Low  $X_{Mg}$  olivine is characteristic of cumulates; however some olivine-rich rocks (dunites) associated with amphibole-wehrlites contains olivines with  $X_{Mg}$  up to 0.949 (Himmelberg and Loney 1995). Amphiboles are typically pargasites to pargasitic hornblendes; as a consequence of their low  $SiO_2$  and high  $Na_2O$  contents, they are nepheline-normative, irrespective of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ratio chosen for the CIPW norm calculation. This is a characteristic feature of magmatic amphiboles (e.g., Gill 1981) and their precipitation plays an important role in the generation of differentiated silica-rich magmas (Bowen 1928, Holloway and Burnham 1972, Helz 1976). Amphibole  $X_{Mg}$ 's are higher in ultramafic cumulates than in more common mafic plagioclase-amphibole cumulates (e.g. 0.741 - 0.765 vs 0.648 - 0.741 in cumulates from Batan Island, Luzon-Taiwan arc – Richard 1986, and up to 0.839 in Alaska – Debari et al. 1987).

Phase proportions in cumulate rocks are highly variable. Alaskan-type arc cumulates vary from dunites to amphibolites through wehrlites, amphibole-wehrlites, clinopyroxenites, amphibole-clinopyroxenites and clinopyroxene-amphibolites (Himmelberg and Loney 1995, Debari et al. 1987). Most of these rocks consist in various proportions of olivine, clinopyroxene and amphiboles, with minor spinel phases (chromite, magnetite or aluminous spinel). For this study, phase proportions were chosen in order to optimise the experimental melt fraction, while maintaining saturation in clinopyroxene and olivine: the synthetic starting material, OCA2, was calculated as a mix of 44 wt % clinopyroxene, 37 wt% amphibole and 19 wt% olivine. Cumulates with similar phase proportions (table 5.1) have been found for example at Batan volcano, in the Philippines (Richard 1986) and Itinomegata, in Japan (Aoki 1971). As far as the partial melts remain saturated with olivine, removing olivine from the source will only change Mg/Fe systematic of the melts (Green and Ringwood 1970, Jaques and Green 1980). The experiments are thus designed to investigate melting of olivine-dominant wehrlites with minor interstitial amphiboles as well as melting of clinopyroxene-amphibole rocks with minor olivine. Olivine-free clinopyroxene-amphibole rocks that generate olivine by incongruent amphibole melting are also approximated by this study.

#### 5.2.3.2. Preparation of starting materials

Average mineral compositions from Alaskan-type cumulates were chosen as representative for arc crustal cumulates (table 5.1, column OCA2). The OCA2 starting material (table 5.2) has then been mixed from analytical grade oxides, synthetic feldspars, diopside, and fayalite. 1.0 wt% water was introduced into the mix in the form of  $Al(OH)_3$ ; this

is slightly higher than the 0.74 wt% required by amphibole proportions, and is intended to partially compensate for water losses. The  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$  ratio was set to 0.2; in fresh cumulates from Batan Island and Itinomegata,  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$  ratios were 0.15 and 0.35, respectively (Richard 1986, Aoki 1971). The starting material was ground under ethanol to a fine powder (<15  $\mu\text{m}$ ) and dried for at least 6 hours at 110 °C before loading. A small portion of the powder was formed into a 2 mm diameter pellet, placed on an platinum wire loop pre-equilibrated with the starting material and fused for 2 minutes at 1550 °C in a 1-atm  $\text{CO}_2 / \text{H}_2$  gas-mixing quench furnace, with  $f_{\text{O}_2} = \text{FMQ}$ . The resulting homogeneous brown glass was analysed by electron microprobe (table 5.2).

|                                | analysed   |        | natural |       | calculated |
|--------------------------------|------------|--------|---------|-------|------------|
|                                | OCA2       | MM-102 | 80BI14  | SA24  | OCA3       |
| olivine                        | 19         | 20     | 9       |       | 80         |
| cpx                            | 44         | 28     | 80      | 85    | 10         |
| amphibole                      | 37         | 52     | 11      | 15    | 10         |
| phlogopite                     |            |        |         |       |            |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.03 (40) | 44.55  | 48.60   | 48.84 | 40.38      |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.17 (08)  | 0.67   | 0.31    | 0.71  | 0.24       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.35 (25)  | 8.87   | 3.66    | 6.11  | 1.87       |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.09 (05)  | 0.51   |         |       | 0.01       |
| FeO*                           | 9.44 (60)  | 7.24   | 7.56    | 7.05  | 16.05      |
| MgO                            | 19.75 (34) | 22.52  | 18.00   | 14.08 | 36.73      |
| CaO                            | 14.87 (26) | 12.83  | 20.10   | 21.11 | 3.91       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.89 (11)  | 1.45   | 0.22    | 0.58  | 0.22       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.42 (02)  | 0.31   | 0.00    | 0.40  | 0.13       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.00       |        |         |       | 0.20       |
| Mg#                            | 0.789      | 0.847  | 0.809   | 0.781 | 0.806      |

Table 5.2. Starting material and whole rock compositions. Natural cumulate compositions from Conrad and Kay (1984), Turner et al. (2003), Himmelberg and Loney (1995). The OCA2 starting material has been glassed in a 1-atm gas-mixing furnace and analysed with the electron microprobe. Hypothetic cumulate compositions recombined from OCA2 minerals (Himmelberg and Loney 1995) and also phlogopite.

### 5.2.3.3. Experimental methods

Most partial melting experiments at 0.5 and 1.0 GPa were performed in single stage piston-cylinders at the Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand. A 12.7 mm diameter bore was used at 1 GPa and a 19.1 mm diameter bore at 0.5 GPa. Double capsules composed of an inner graphite container and an outer platinum capsule were employed (1.0 mm I.D. graphite, 2.6 mm I.D. Pt, 3.0 mm O.D. Pt). Platinum capsules were welded while cooled by water to avoid dehydration of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and checked for leaks by weighing after one hour in an acetone bath. For some experiments, the capsules were encased in a 100-200 mg

pyrophyllite sleeve, to reduce hydrogen fugacity gradients between assembly and sample, and thus water losses (Freda et al. 2001). Our assemblies comprised a NaCl cell wrapped in lead foil, an outer pyrex sleeve, a graphite furnace, an inner pyrex sleeve (only for the 19.1 mm assembly) and inner rods of crushable MgO. Temperature was measured using a  $W_{74}Re_{26}$ - $W_{95}Re_5$  thermocouple and maintained within 1 °C of the setpoint. The thermal gradient in the capsule was previously measured to approximately 15 °C or less at 1100-1300 °C. For our low-friction lead-NaCl assemblies, a pressure correction was found to be unnecessary (Boettcher, et al. 1981) and an uncertainty of 0.05 GPa is assumed on the nominal pressure. Two 0.5 GPa experiments (wh14 and wh15) were performed in an internally heated pressure vessel, using the same capsule configuration. Temperature was measured using a  $Pt_{90}Rh_{10}$ - $Pt_{70}Rh_{30}$  thermocouple; temperature gradients are negligible and the temperature accuracy is thought to be within  $\pm 5^\circ C$ . Pressure uncertainties do not exceed 5 MPa. Run durations and experimental conditions are reported in table 5.3.

| run N° | P (GPa) | T (°C) | t (h) | pyr <sup>a</sup> | vcs <sup>b</sup> | glass      | cpx        | olivine    | r <sup>2</sup> |
|--------|---------|--------|-------|------------------|------------------|------------|------------|------------|----------------|
| wh31   | 1.0     | 1350   | 6.0   | x                |                  | 0.772 (30) | 0.056 (11) | 0.172 (30) | 0.02           |
| wh17   | 1.0     | 1350   | 6.0   |                  |                  | 0.775 (31) | 0.044 (14) | 0.181 (29) | 0.07           |
| wh18   | 1.0     | 1325   | 9.0   |                  |                  | 0.661 (31) | 0.141 (15) | 0.199 (30) | 0.02           |
| wh33   | 1.0     | 1300   | 12.0  | x                | x                | 0.628 (27) | 0.176 (11) | 0.196 (29) | 0.01           |
| wh20   | 1.0     | 1300   | 11.5  |                  | x                | 0.558 (27) | 0.231 (13) | 0.211 (25) | 0.03           |
| wh08   | 1.0     | 1300   | 55.1  |                  |                  | 0.350 (22) | 0.409 (12) | 0.241 (20) | 0.13           |
| wh19   | 1.0     | 1275   | 24.9  |                  | x                | 0.453 (25) | 0.319 (13) | 0.228 (24) | 0.05           |
| wh21   | 1.0     | 1250   | 24.0  |                  | x                | 0.328 (28) | 0.431 (14) | 0.241 (27) | 0.13           |
| wh24   | 1.0     | 1225   | 47.3  | x                | x                | 0.434 (29) | 0.337 (12) | 0.229 (29) | 0.07           |
| wh27   | 1.0     | 1225   | 49.9  | x                | x                | 0.393 (23) | 0.376 (10) | 0.231 (25) | 0.18           |
| wh39   | 1.0     | 1225   | 24.0  | x                | x                | 0.205 (20) | 0.535 (11) | 0.260 (23) | 0.36           |
| wh07   | 1.0     | 1200   | 72.3  |                  | x                | 0.256 (26) | 0.491 (12) | 0.253 (27) | 0.21           |
| wh40   | 0.5     | 1300   | 6.0   | x                | x                | 0.755 (28) | 0.045 (12) | 0.200 (29) | 0.01           |
| wh14   | 0.5     | 1260   | 60.0  |                  | x                | 0.496 (19) | 0.262 (10) | 0.242 (22) | 0.04           |
| wh26   | 0.5     | 1250   | 24.0  | x                | x                | 0.442 (21) | 0.313 (10) | 0.245 (22) | 0.51           |
| wh28   | 0.5     | 1200   | 48.0  | x                | x                | 0.185 (13) | 0.536 (10) | 0.278 (17) | 0.04           |
| wh15   | 0.5     | 1175   | 60.0  |                  | x                | 0.230 (14) | 0.495 (11) | 0.275 (18) | 0.31           |
| wh44   | 0.5     | 1175   | 10.5  |                  | x                | 0.233 (17) | 0.490 (13) | 0.277 (21) | 0.38           |

Table 5.3. Summary of experimental conditions and results All experiments have been performed in single-stage piston-cylinders with the exception of wh14 and wh15, which have been performed in an internally heated pressure vessel.

<sup>a</sup>pyr refers to assemblages with a 200 mg sleeve of unfired pyrophyllite around the capsule.

<sup>b</sup>vcs indicates the experiments where 15-30% vitreous carbon sphere were placed at the bottom of the charge.

The presence of graphite in high-pressure experiments delimits oxygen fugacities to maximum values of the graphite-CO buffer (Jakobsson and Oskarsson 1994), which is obtained in the case of fluid saturation. For anhydrous experiments, Holloway et al. (1992) developed a method for calculating the equilibrium oxygen fugacity from the initial  $Fe^{3+}/Fe^{total}$  of the melt. This places a lower limit on oxygen fugacity in our experiments, as

H<sub>2</sub>O-bearing systems are more oxidised than anhydrous experiments at constant initial Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>tot</sup>. Oxygen fugacity in our partial melting experiments is thus between QFM-1.5 and QFM-3 (QFM from O'Neill 1987). The presence of ferric iron in the starting material maintains the oxygen fugacity above IW (O'Neill and Pownceby 1993). However, it also results in some dissolved CO<sub>2</sub>, which for our experimental melts was estimated to 0.4-1.0 wt% in the lowest melt fraction experiments. At low pressure, low CO<sub>2</sub> solubility will have a fairly small effect on phase relations, as could be seen in Wendlandt and Mysen (1980) or Schmidt et al. (2004) experiments.

#### 5.2.3.4. Melt segregation techniques

Despite the high quench rate of piston-cylinder apparatuses (up to 175 °C·s<sup>-1</sup> in our 12.7 mm piston-cylinder apparatus), the hydrous and clinopyroxene-like nature of the melts results in strong quench-modifications, requiring efficient segregation of the partial melts. Melt segregation was obtained by the combination of two techniques: the presence of a thermal gradient in the capsule and the use of a vitreous carbon sphere layer as a melt trap.

The temperature difference in our experimental charges (5 - 15 °C) promote dissolution-precipitation that results in partial segregation of the melt into the hot spot of the experimental charge while solid phases remain in the cold part. This thermal migration mechanism (Leshner and Walker 1988) has already been successfully used for driving melt segregation in multi-anvil experiments (e.g., Walter 1998). Compositional zoning through the charge has only been observed in olivine crystals, which show a slight variation in X<sub>Mg</sub> throughout the charge (X<sub>Mg</sub> variations are in the range 1 – 3 σ in term of analytical errors). Equilibrium values were obtained by systematically analysing solid phases in direct contact with the segregated melt, i.e. near the hotspot at the base of the charge.

Thermal gradients were successful in driving the melt phase towards one end of the capsule; however, not sufficient, as crystals remain in the melt enriched part of the charge. In order to obtain a more efficient segregation, a layer of vitreous carbon spheres 20-50 μm in diameter was placed at the base of most experimental charges (figure 5.2 and table 5.3, Wasylenki et al. 1996). This layer constituted 15–30 % of the total volume of the sample. Available pore space is estimated to ≤ 50% of the carbon sphere layer, a porosity always completely filled by the melt fraction (≥ 15 wt%); “excess” interstitial melt is present in all experimental charges. Carbon spheres are never deformed, demonstrating low initial pressure gradients (fig. 5.2). In the low temperature experiments at 1.0 GPa, which are also the longest

and those with the highest initial H<sub>2</sub>O-concentrations in the melt, vitreous carbon begins to devitrify, and small graphite needles crystallise in the interstitial melts. In the three lowest-temperature experiments at 1.0 GPa (wh07, wh21, wh29, table 5.3), these graphite needles favoured clinopyroxene nucleation during quench, and glasses could not be analysed. However, area scan analyses of melt + quench clinopyroxenes + carbon spheres give an approximation of equilibrium melt compositions.

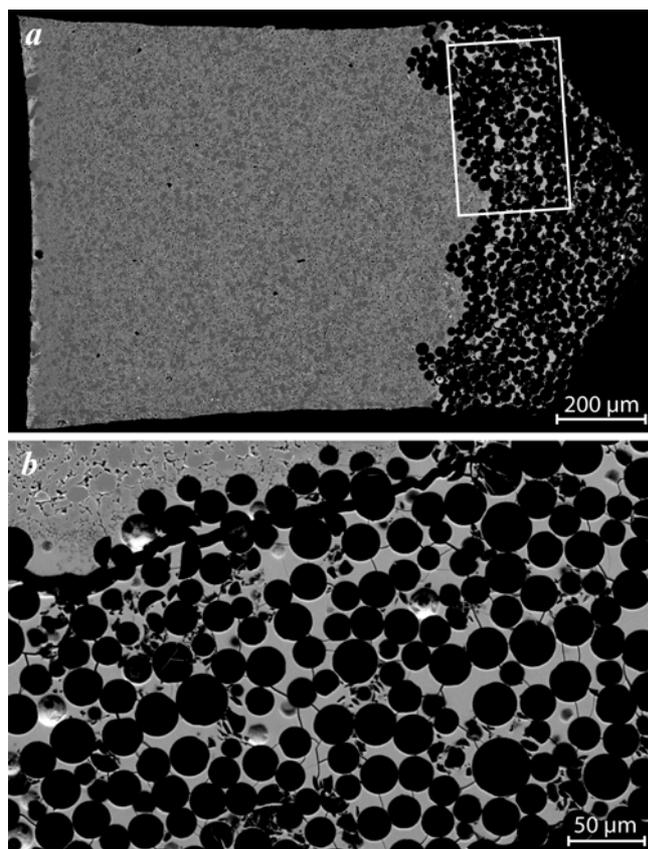


Figure 5.2. Backscattered electron images of (a) a charge with a vitreous carbon sphere layer at the bottom (right part in the image) and (b) a detail of the same charge showing the vitreous carbon spheres (black) surrounded with glass (grey). The melt is isolated from the equilibrium crystals (upper left part corner). Experiment wh26 at 0.5 GPa and 1250 °C.

#### 5.2.3.5. Analytical conditions

Compositions of crystalline phases and glasses were determined with a Cameca SX100 electron microprobe at Clermont-Ferrand. For crystalline phases, beam conditions of 15 kV and 15 nA were employed, counting times were 10 s and the electron beam was focussed. For glass analyses, the beam current was 8 nA and the beam spread to 10 μm. In the three experiments were the melt quenched to a mixture of glass and quench clinopyroxenes, we performed broad area scans. Areas of varying size were analysed, major element compositions remained constant from 20 x 20 μm to 50 x 50 μm.

Water concentrations in some glasses were determined by Luisa Ottolini using the Cameca IMS 4f ion microprobe at CNR-CSCC, Pavia, following a procedure similar to that described by Ottolini et al. (1995) and Ottolini et al. (2002). A  $^{16}\text{O}^-$  primary ion beam of 2.6-3.0 nA current intensity was used to sputter the samples, corresponding to a beam spot of  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ . Secondary positive ions,  $^1\text{H}^+$  and  $^{30}\text{Si}^+$ , were monitored in the energy range of 75 – 125 eV. Counting times were 30 s for  $^1\text{H}^+$  and 20 s for  $^{30}\text{Si}^+$  over 5 cycles. Measurements were made under steady-state sputtering conditions achieved after 660 s of sputtering. In order to reduce adsorbed water, samples were left to degas overnight in the ion microprobe sample chamber together with the standards. DL-5 (CNR-IGG reference amphibole) was used as the primary standard for H in the calibration of the  $\text{H}^+/\text{Si}^+$  ion signals. The relative-to-Si ion yield for H was tested on another reference amphibole Z2081. The samples were corrected for background using an anhydrous garnet standard. 2 to 4 spots were analysed on each samples; the uncertainty on the determined  $\text{H}_2\text{O}$  content is estimated on the order of 15 % relative.

For samples that could not be analysed for  $\text{H}_2\text{O}$  due to the limited size of their glass pools, the  $\text{H}_2\text{O}$  contents were estimated using a "by-difference" method modified after Devine et al. (1995). The difference to 100 % of electron microprobe analyses was calibrated against the dissolved glass  $\text{H}_2\text{O}$  content, the glasses analysed by ion microprobe being used as standards. These standard glasses were analysed together with the experimental glasses during each microprobe session. The error on the estimation of  $\text{H}_2\text{O}$  content with our "by-difference" method is estimated to approximately 25 % relative.

### **5.3. Résultats expérimentaux**

Our experiments range from 1200 to 1350 °C at 1.0 GPa and 1175 to 1300 °C at 0.5 GPa. All experiments contain clinopyroxene, olivine and glass; amphibole is never present, as the experiments have been performed at temperatures exceeding amphibole stability (which is situated near 1100 °C at 1.0 GPa, Holloway 1972). Compositions of experimental glasses are reported in Table 5.4, compositions of solid phases in Tables 5.5 (olivine) and 5.6 (clinopyroxene).

### 5.3.1. Attainment of equilibrium

Run durations varied from 60 to 6 hours, decreasing with increasing melt fraction (and temperatures). Two minerals were present both in the starting material (diopside and fayalite) and run products (clinopyroxene and olivine). Olivines resulted unzoned, however, residual Ca- and Mg-rich clinopyroxene cores less than 2  $\mu\text{m}$  in diameter are observed in the lowest temperature experiments (fig. 5.3). The use of diopside as starting material proved to be a strategical error: clinopyroxene crystals have very low diffusional equilibration rates (Cherniak 2001)), and clinopyroxenes in partial melting experiments maintain unreacted cores, which persist almost indefinitely (e.g., Baker and Stolper 1994, Pickering-Witter and Johnston 2000).

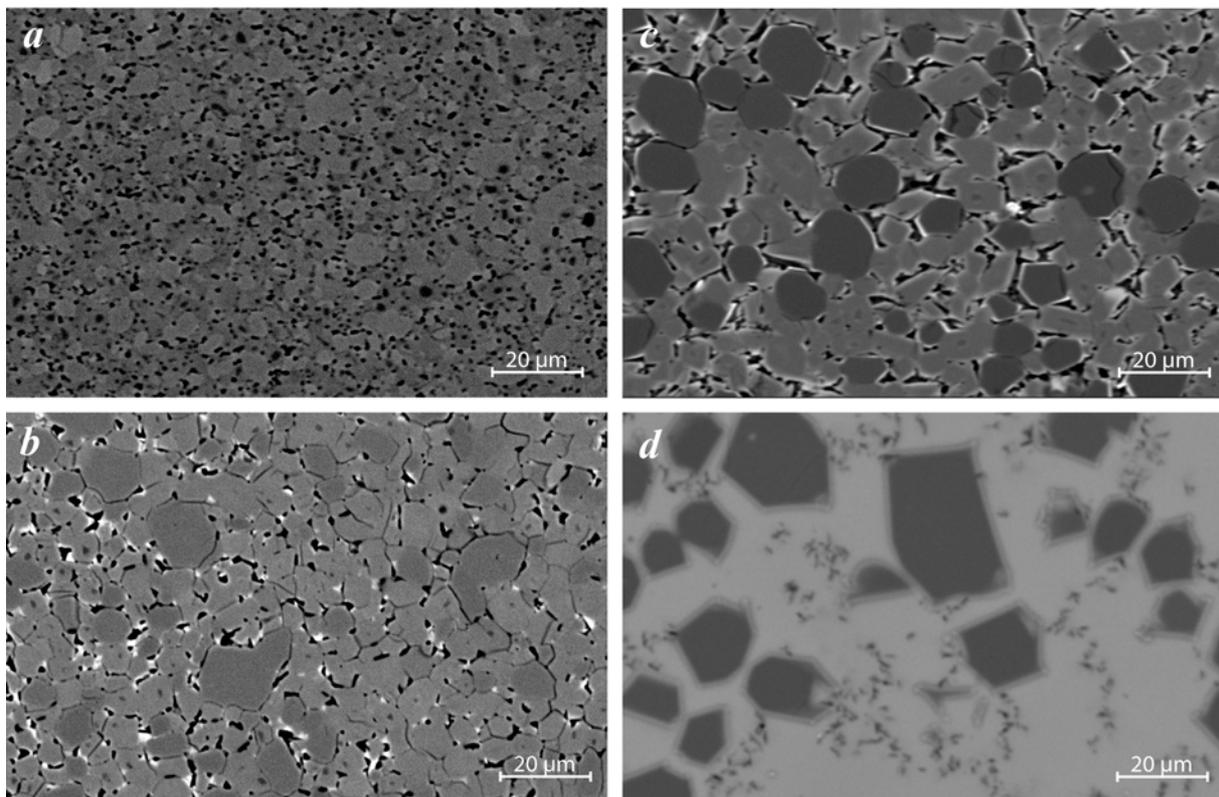


Figure 5.3. Evolution of experimental textures with increasing melt fraction (a) experiment wh28 at 0.5 GPa – 1200 °C – 18% melt: one of the lowest melt fraction experiments with < 10 $\mu\text{m}$  olivine (brighter) and clinopyroxene (darker) crystals ( brighter than clinopyroxenes; most melt is segregated in the carbon sphere layer; the interstitial part corresponds to former melt and comprises quench clinopyroxene, quench olivine, residual glass and exsolved volatiles; (b) experiment wh07 at 1 GPa – 1200 °C – 26% melt: low-melt fraction experiment, with slightly bigger grain size; olivine crystals darker than clinopyroxene (c) experiment wh20 at 1 GPa – 1300 °C – 56% melt: experiment showing 5-20  $\mu\text{m}$  crystals of olivine (dark grey) and clinopyroxene (light grey). The interstitial part corresponds to former melt and comprises quench clinopyroxene (light rims on clinopyroxene crystals), quench olivine (bright outgrowth on olivine crystals), residual glass (dark grey) and exsolved volatiles (black spots); ; residual clinopyroxene cores draw small dark points in some clinopyroxene crystals; (d) experiment wh31 at 1 GPa - 1350 °C – 77 % melt: high-temperature experiment near cpx-out; 10-30  $\mu\text{m}$  olivine crystals and rare clinopyroxene crystals (not visible on the image) in a mostly molten experimental charge; dark dots are graphite grains.

In some low temperature experiments, clinopyroxene have diopside cores and quench rims, making it difficult to obtain good analysis of the intermediate equilibrated zones. Clinopyroxene analyses were thus carefully sorted to exclude quench-related (high Ca-Tschermaks component) and residual core compositions (nearly pure diopside); the low sums of squared residuals in mass balance calculations indicate that the selected compositions are close to equilibrium. Equilibration of our oxide-mix starting material was tested at the lowest temperature conditions. At 0.5 GPa and 1175 °C, 10.5 h and 60.0 h run times, glasses have similar water contents and glass and mineral compositions were identical within error (table 5.4, 5.5, 5.6). The rapid equilibration is probably a consequence of high melt fractions and the presence of water in the partial melts, which increases diffusion rates.

Crystals show idiomorphic textures (fig. 5.3), with the exception of some easily identifiable quench growth rims. To control the degree of chemical equilibration, olivine-melt Fe-Mg distribution coefficients were calculated. They vary between 0.25 and 0.32, lower than in other experimental studies (e.g. Baker and Stolper 1994, Falloon et al. 2001, Kogiso and Hirschmann 2001) that show values in the range  $0.32 \pm 0.02$ . The lowest Kd's would be explained with a melt  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$  ratio of 0.15, a value which is clearly compatible with the initial bulk  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{\text{total}}$  of 0.2 in the starting material.

Whether the melts extracted by the use of diamond aggregates or vitreous carbon spheres actually represent equilibrium melt compositions has sparked much debate (e.g. Falloon et al. 1996, Baker et al. 1996, Wasylenki et al. 2003 and references therein). However, in our experiments, melt segregation is mostly driven by dissolution-recrystallisation processes, and the carbon spheres are supposed to play a minor role. Furthermore, melt analyses throughout the carbon sphere layer and, when possible, outside the layer, do not show any compositional heterogeneity. There are especially no systematic variations as a function of distance inside the carbon spheres layer. We thus conclude that a close approach to equilibrium has been reached in all the experiments. In the experiments where broad area scans have been performed,  $X_{\text{Mg}}$ 's of the melt indicate equilibrium with olivine and clinopyroxene crystals, and melt compositions fall within oxide vs oxide trends defined by the other experiments (fig. 5.8). These results combined with low  $r^2$ 's in mass balance calculations indicate that the glass compositions before quenching could be determined with confidence.

### 5.3.2. Control of the melt $H_2O$ content

CaO and  $Al_2O_3$  contents of the partial melts are well correlated with melt fraction and MgO content in the melt (Fig. 5.4), however, at low temperatures and long run durations, there is a relatively poor correlation between temperature and melt composition.

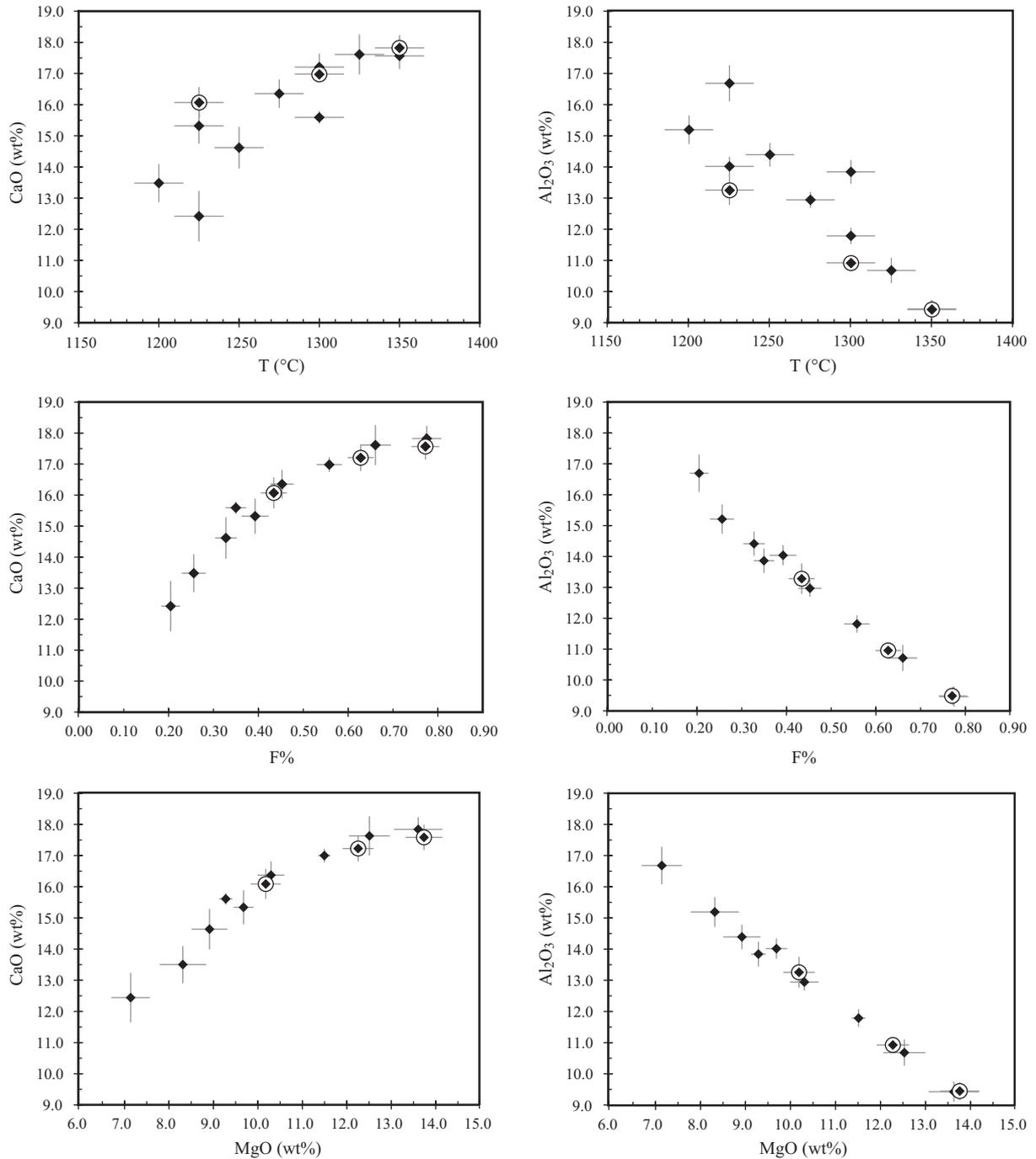


Figure 5.4. Evolution of CaO and  $Al_2O_3$  concentrations at 1 GPa as a function of temperature, melt fraction and MgO content of the partial melts. Melt fractions are calculated by mass-balance, using a program developed according to Albarède and Provost (1977). Error bars represent  $2\sigma$  dispersion of the experimental analyses. CaO and  $Al_2O_3$  concentrations show good correlations with MgO and F. Experiments with low water loss are indicated by large circles.

This is a consequence of a poor correlation between these two parameters (Fig.5), which in turn is due to variable bulk water contents, resulting from variable water loss during the experiments. Three experiments with a sleeve of unfired pyrophyllite (~200 mg) around the platinum capsule resulted in insignificant water loss: bulk water contents calculated from melt water contents and melt fractions, are, within error, identical to the water content of the starting material. For the 0.5 GPa experiments (Table 5.3), the pyrophyllite sleeve is not as efficient, possibly a consequence of a slightly different experimental assemblage (19.1 vs 12.7 mm assembly) in which the pyrex glass inside the graphite furnace acts as a sink for H<sub>2</sub>O from dehydroxylation of pyrophyllite. The three 1.0 GPa experiments without water loss define a good correlation between melt fraction and temperature, and allow to extrapolate melt fractions to other temperatures. The other 1.0 GPa experiments plot below this correlation, and for a given temperature (e.g. at 1300 °C), the experiments with the highest water loss have the lowest melt fractions.

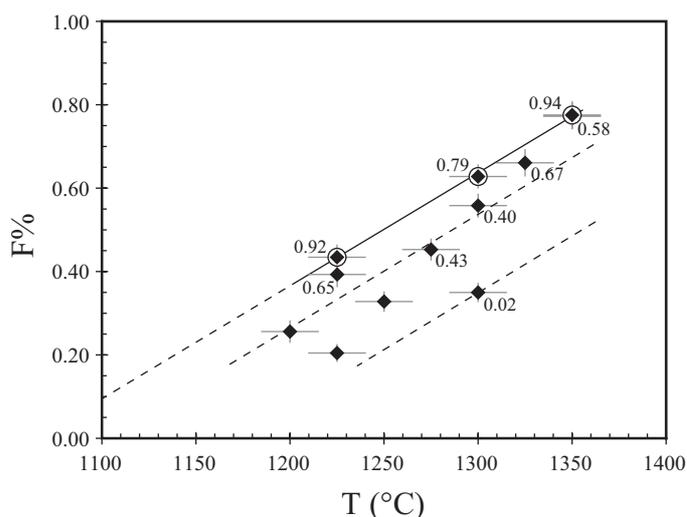


Figure 5.5. Melt fraction vs temperature diagram for 1.0 GPa melts. Numbers beside experimental points are bulk water contents, calculated from water content of the partial melts and melt fractions. Melt fractions are linearly correlated with temperature at constant bulk water concentration; for a given temperature, melt fraction increases continuously with bulk water content.

Nevertheless, when plotted against melt fraction, all oxides (including CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show very regular trends (fig. 5.4, fig. 5.6), suggesting that bulk water contents do strongly influence melt fractions but do not significantly displace melt compositions. Our observation is consistent with previous results: at moderate to high melt fraction, the amount of H<sub>2</sub>O present in a mantle source mainly controls the extent of partial melting, but has little influence on major element compositions of the partial melts at a given melt fraction (Stolper and Newman 1994, Ulmer 2001, Laporte et al. 2004).

## 5.3.3. Melt compositions

Table 5.4. Average composition<sup>a</sup> of melts from OCA2 olivine-clinopyroxene-amphibole cumulate composition

| run  | wh31       | wh17       | wh18       | wh33       | wh20       | wh08       | wh19              | wh24              | wh27              |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| P (GPa)                                    | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0               | 1.0               | 1.0               |
| T (°C)                                     | 1350       | 1350       | 1325       | 1300       | 1300       | 1300       | 1275              | 1225              | 1225              |
| F%   | 0.772      | 0.775      | 0.661      | 0.628      | 0.558      | 0.350      | 0.453             | 0.434             | 0.393             |
| n:   | 19         | 29         | 9          | 12         | 10         | 5          | 14                | 7                 | 13                |
| SiO <sub>2</sub>                           | 46.23 (43) | 46.24 (48) | 45.30 (58) | 45.33 (58) | 44.81 (66) | 43.89 (40) | 44.31 (49)        | 44.14 (37)        | 44.36 (59)        |
| TiO <sub>2</sub>                           | 1.50 (18)  | 1.43 (24)  | 1.66 (17)  | 1.65 (41)  | 1.73 (14)  | 2.03 (24)  | 2.03 (17)         | 2.08 (17)         | 2.11 (15)         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 9.46 (27)  | 9.44 (31)  | 10.69 (33) | 10.93 (24) | 11.79 (26) | 13.84 (38) | 12.95 (25)        | 13.26 (48)        | 14.02 (30)        |
| FeO*                                       | 9.72 (33)  | 9.50 (28)  | 10.18 (38) | 10.54 (50) | 10.82 (20) | 11.83 (26) | 11.24 (41)        | 11.49 (48)        | 11.50 (51)        |
| MgO  | 13.75 (42) | 13.62 (55) | 12.53 (45) | 12.27 (35) | 11.51 (14) | 9.29 (15)  | 10.31 (30)        | 10.19 (34)        | 9.69 (22)         |
| CaO  | 17.56 (41) | 17.82 (39) | 17.61 (53) | 17.21 (41) | 16.98 (22) | 15.59 (18) | 16.35 (44)        | 16.07 (48)        | 15.32 (55)        |
| Na <sub>2</sub> O                          | 1.16 (11)  | 1.33 (09)  | 1.34 (19)  | 1.36 (16)  | 1.55 (15)  | 2.42 (06)  | 1.90 (24)         | 1.80 (24)         | 1.95 (26)         |
| K <sub>2</sub> O                           | 0.55 (10)  | 0.53 (20)  | 0.63 (08)  | 0.65 (09)  | 0.76 (15)  | 1.10 (11)  | 0.88 (12)         | 0.93 (14)         | 1.01 (12)         |
| <sup>a</sup> sum                           | 97.92      | 98.34      | 97.60      | 97.28      | 97.83      | 98.80      | 97.24             | 96.25             | 96.08             |
| H <sub>2</sub> O                           | 1.22       | 0.75       | 1.01       | 1.26       | 0.72       | 0.05       | <sup>d</sup> 0.95 | <sup>d</sup> 2.11 | <sup>d</sup> 1.65 |
| <sup>b</sup> H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> | 0.94       | 0.58       | 0.67       | 0.79       | 0.40       | 0.02       | 0.43              | 0.92              | 0.65              |
| X <sub>Mg</sub>                            | 0.716      | 0.719      | 0.687      | 0.675      | 0.655      | 0.583      | 0.621             | 0.613             | 0.600             |
| CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 1.86       | 1.89       | 1.66       | 1.57       | 1.44       | 1.13       | 1.26              | 1.21              | 1.09              |
| <sup>c</sup> ne                            | 5.3        | 6.1        | 6.2        | 6.2        | 7.1        | 11.1       | 8.7               | 8.3               | 9.0               |

| run  | wh21                     | wh39        | wh07       | wh40       | wh14              | wh26              | wh28              | wh15              | wh44              |
|--|--------------------------|-------------|------------|------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| P (GPa)                                    | 1.0                      | 1.0         | 1.0        | 0.5        | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               | 0.5               |
| T (°C)                                     | 1250                     | 1225        | 1200       | 1300       | 1260              | 1250              | 1200              | 1175              | 1175              |
| F%   | 0.328                    | 0.205       | 0.256      | 0.755      | 0.496             | 0.442             | 0.185             | 0.230             | 0.233             |
| n:   | 18                       | 10          | 10         | 11         | 16                | 10                | 11                | 12                | 10                |
| SiO <sub>2</sub>                           | 44.50 (106)              | 45.50 (129) | 44.43 (69) | 46.52 (70) | 44.53 (63)        | 45.16 (78)        | 46.30 (59)        | 44.00 (49)        | 44.57 (45)        |
| TiO <sub>2</sub>                           | 2.04 (42)                | 1.80 (45)   | 2.14 (30)  | 1.55 (19)  | 1.91 (21)         | 1.93 (19)         | 1.80 (21)         | 2.07 (26)         | 2.07 (10)         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 14.39 (38)               | 16.68 (58)  | 15.19 (46) | 9.72 (25)  | 13.21 (28)        | 14.16 (38)        | 18.67 (33)        | 17.79 (43)        | 17.52 (35)        |
| FeO*                                       | 11.71 (75)               | 10.64 (59)  | 11.69 (60) | 9.52 (27)  | 10.57 (35)        | 10.58 (37)        | 9.49 (36)         | 11.00 (64)        | 10.81 (25)        |
| MgO  | 8.93 (40)                | 7.15 (43)   | 8.33 (52)  | 12.63 (47) | 9.62 (39)         | 8.87 (32)         | 5.46 (26)         | 6.17 (34)         | 6.04 (34)         |
| CaO  | 14.62 (65)               | 12.42 (79)  | 13.48 (59) | 18.23 (43) | 17.22 (47)        | 16.20 (49)        | 11.83 (39)        | 13.30 (67)        | 13.55 (36)        |
| Na <sub>2</sub> O                          | 2.50 (38)                | 3.35 (54)   | 2.51 (42)  | 1.20 (18)  | 2.03 (23)         | 2.07 (07)         | 4.18 (47)         | 3.86 (47)         | 3.55 (42)         |
| K <sub>2</sub> O                           | 1.26 (35)                | 2.42 (42)   | 2.11 (23)  | 0.56 (08)  | 0.89 (08)         | 1.00 (14)         | 2.24 (16)         | 1.80 (13)         | 1.87 (16)         |
| <sup>a</sup> sum                           | broad area scan analyses |             |            | 97.92      | 97.71             | 97.50             | 98.19             | 97.81             | 97.27             |
| H <sub>2</sub> O                           |                          |             |            | 1.13       | <sup>d</sup> 0.23 | <sup>d</sup> 1.10 | <sup>d</sup> 0.84 | <sup>d</sup> 0.76 | <sup>d</sup> 1.01 |
| <sup>c</sup> H <sub>2</sub> O <sub>i</sub> |                          |             |            | 0.85       | 0.11              | 0.49              | 0.16              | 0.17              | 0.24              |
| X <sub>Mg</sub>                            | 0.576                    | 0.545       | 0.559      | 0.703      | 0.619             | 0.599             | 0.506             | 0.500             | 0.499             |
| CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 1.02                     | 0.74        | 0.89       | 1.88       | 1.30              | 1.14              | 0.63              | 0.75              | 0.77              |
| <sup>d</sup> ne                            | 11.44                    | 15.34       | 11.49      | 5.49       | 9.30              | 9.50              | 18.58             | 17.67             | 16.26             |

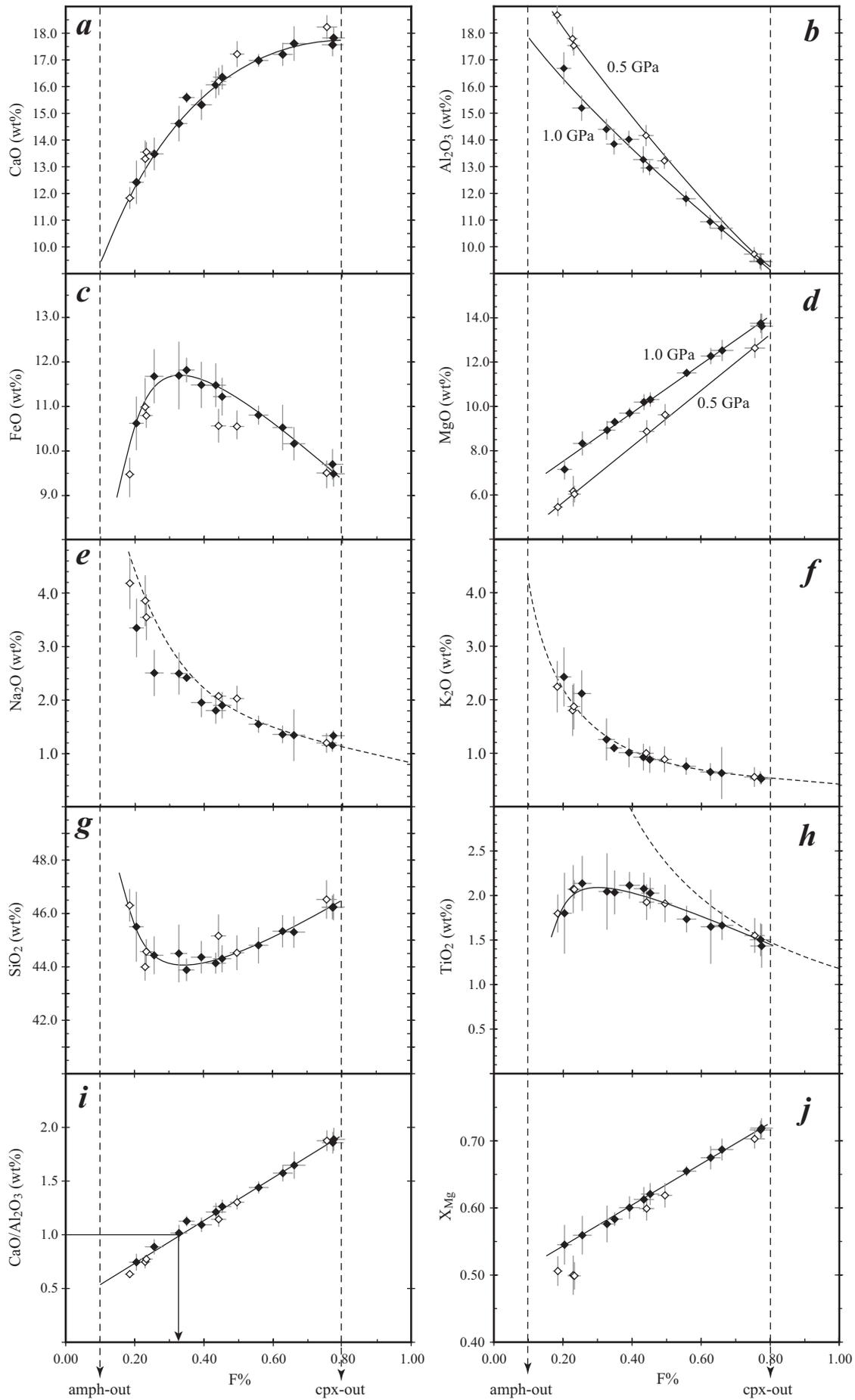
<sup>a</sup> the numbers in parentheses are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> H<sub>2</sub>O concentrations estimated with the by-difference method; other H<sub>2</sub>O concentrations were measured using an ion microprobe

<sup>c</sup> bulk H<sub>2</sub>O contents, calculated by assuming H<sub>2</sub>O is perfectly incompatible

<sup>d</sup> normative nepheline content (Cross et al. 1903), calculated assuming all Fe is Fe<sup>2+</sup>.

Figure 5.6. (page suivante) Composition of glasses at 1.0 GPa (black symbols) and 0.5 GPa (open symbols) as a function of melt fraction. Errors bars represent 2σ dispersion for glass compositions and 2σ dispersion propagated according to Albarède and Provost (1977) for melt fractions. Continuous curves are best fits of the data at 1.0 GPa and 0.5 GPa, whereas dashed curves are concentration vs melt fractions curves calculated assuming a perfect incompatible behaviour (i.e.,  $D = 0$ ).



In the experiments, melt fractions increase from 0.20 to 0.78 at 1.0 GPa and from 0.18 to 0.76 at 0.5 GPa. CaO contents increase with melt fraction, up to 17.6 wt % at 1.0 GPa, and to 18.2 wt% at 0.5 GPa, with only a slight difference between the two experimental pressures (Fig. 5.6). The trend of CaO with melt fraction is concave downward, and reaches a maximum for the highest temperature experiments (1350 °C at 1.0 GPa and 1300 °C at 0.5 GPa), which have low abundances of clinopyroxene ( $\leq 5$  wt%) and are probably near the cpx-out. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents decrease almost linearly with melt fraction, from 17.0 to 9.4 wt% at 1.0 GPa, and from 18.7 to 9.7 wt% at 0.5 GPa. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations in the melt show a clearer dependence on pressure, with higher concentrations at 0.5 GPa as a consequence of increasing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in clinopyroxene with pressure. CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios strongly increase with melt fraction (Fig. 5.6), from 0.6 at F = 0.18 to 1.9 at F = 0.78. Ultracalcic (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1) melts are obtained for experimental melt fractions exceeding 0.30, i.e. for temperatures in excess of 1200 °C (Fig. 5.5).

SiO<sub>2</sub> contents of the partial melts vary through the whole melting range between 43.9 and 46.5 wt%. Low degree melts seem to be enriched in silica, as observed during partial melting of lherzolites, where the silica content increases towards very low melt fraction as a consequence of high-alkali contents (e.g., Baker et al. 1995; Falloon et al. 1997; Robinson et al. 1998; Hirschmann et al. 1998). With the exception of the silica enrichment at low degree melting, there is a slight increase in silica content for melt fractions between F = 0.30 and the cpx-out. All the experimental melts are strongly nepheline-normative, as they have low silica and high alkali contents. Normative nepheline decreases with increasing melt fraction.

MgO contents of the partial melts increase linearly with melt fraction, from 7.0 (F = 0.18) to 13.8 wt% (F = 0.78) at 1.0 GPa and from 6.0 (F = 0.18) to 12.6 wt% (F = 0.77) at 0.5 GPa. Melts at 0.5 GPa are poorer in MgO than at 1.0 GPa; this could be related to differences in olivine solubility. The olivine saturation surface retracts with increasing pressure, thus resulting in increasing olivine solubility in the partial melts (e.g., (Presnall, et al. 1978)). FeO contents increase at low melt fraction, reach a maximum at 11.7 wt% near F = 0.3 then decrease. This behaviour is mainly a result of the interplay of bulk/mineral X<sub>Mg</sub> with olivine/melt mass fraction.

$K_2O$  and  $Na_2O$  behave as incompatible elements during partial melting, and thus show almost no pressure dependence. This is illustrated in figure 5.6, where the dashed curves have been calculated for a perfectly incompatible behaviour ( $D = 0$ ). At 1.0 GPa,  $Na_2O$  becomes less incompatible at the lowest temperatures, as a consequence of a small but significant solubility of jadeite in clinopyroxene (table 5.6).  $TiO_2$  contents increase with melt fraction at low  $F$ , and then decrease; the low  $TiO_2$  concentrations at low melt fractions could be related to the high abundance of cpx and to a decrease of  $^{cpx/melt}D_{Ti}$  with increasing melt fraction. This decrease of  $^{cpx/melt}D_{Ti}$  correlates with  $Al_2O_3$  content of the clinopyroxene, reflecting a coupled substitution  $MgSi_2 = TiAl_2$ .

### 5.3.4. Residual phases

Table 5.5. Average composition<sup>a</sup> of olivine in partial melting experiments on OCA2 starting material.

| run                               | wh31       | wh17       | wh18       | wh33       | wh20       | wh08       | wh19       | wh24       | wh27       |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| P (GPa)                           | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          | 1          |
| T (°C)                            | 1350       | 1350       | 1325       | 1300       | 1300       | 1300       | 1275       | 1225       | 1225       |
| n:                                | 10         | 9          | 6          | 10         | 5          | 4          | 8          | 7          | 10         |
| SiO <sub>2</sub>                  | 40.20 (54) | 40.69 (45) | 40.30 (45) | 39.83 (57) | 40.53 (45) | 39.72 (78) | 40.08 (56) | 40.19 (63) | 39.80 (78) |
| FeO*                              | 10.46 (33) | 10.25 (17) | 11.77 (29) | 12.23 (43) | 12.71 (31) | 15.62 (17) | 14.09 (25) | 14.48 (19) | 15.41 (25) |
| MgO                               | 48.50 (44) | 48.17 (56) | 47.03 (55) | 47.06 (49) | 45.78 (53) | 43.69 (64) | 44.97 (62) | 44.59 (76) | 44.12 (61) |
| CaO                               | 0.71 (10)  | 0.76 (11)  | 0.75 (10)  | 0.73 (23)  | 0.82 (10)  | 0.80 (05)  | 0.73 (12)  | 0.60 (09)  | 0.57 (12)  |
| <sup>a</sup> sum                  | 101.34     | 99.93      | 100.23     | 101.05     | 100.48     | 101.25     | 100.98     | 100.42     | 100.55     |
| <sup>b</sup> X <sub>Mg</sub>      | 0.892 (4)  | 0.893 (3)  | 0.877 (4)  | 0.873 (5)  | 0.865 (4)  | 0.833 (4)  | 0.851 (4)  | 0.846 (4)  | 0.836 (4)  |
| <sup>b</sup> Kd <sub>ol/liq</sub> | 0.305 (32) | 0.305 (30) | 0.308 (33) | 0.303 (37) | 0.295 (20) | 0.281 (14) | 0.288 (28) | 0.288 (30) | 0.294 (29) |

| run                                | wh21       | wh39       | wh07       | wh40       | wh14       | wh26       | wh28       | wh15       | wh44       |
|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| P (GPa)                            | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 0.5        | 0.5        | 0.5        | 0.5        | 0.5        | 0.5        |
| T (°C)                             | 1250       | 1225       | 1200       | 1300       | 1260       | 1250       | 1200       | 1175       | 1175       |
| n:                                 | 6          | 6          | 5          | 5          | 6          | 6          | 5          | 9          | 5          |
| SiO <sub>2</sub>                   | 39.71 (78) | 39.43 (55) | 39.26 (62) | 40.05 (73) | 40.14 (23) | 39.73 (68) | 38.75 (95) | 39.46 (64) | 38.71 (79) |
| FeO*                               | 15.59 (40) | 17.76 (40) | 17.25 (25) | 10.78 (32) | 13.89 (20) | 15.05 (33) | 19.53 (45) | 18.55 (33) | 18.80 (25) |
| MgO                                | 43.82 (83) | 42.01 (60) | 42.66 (52) | 48.25 (59) | 44.92 (23) | 44.16 (53) | 40.90 (79) | 41.07 (62) | 41.58 (67) |
| CaO                                | 0.72 (15)  | 0.62 (18)  | 0.67 (12)  | 0.79 (09)  | 0.87 (16)  | 0.87 (21)  | 0.65 (17)  | 0.79 (15)  | 0.78 (04)  |
| <sup>a</sup> sum                   | 100.76     | 99.56      | 101.20     | 100.93     | 98.94      | 99.76      | 98.88      | 99.37      | 97.41      |
| <sup>b</sup> X <sub>Mg</sub>       | 0.834 (6)  | 0.808 (6)  | 0.815 (4)  | 0.889 (4)  | 0.852 (2)  | 0.840 (5)  | 0.789 (7)  | 0.798 (5)  | 0.798 (5)  |
| <sup>b</sup> Kd <sub>ol/melt</sub> | 0.271 (42) | 0.284 (44) | 0.288 (40) | 0.296 (32) | 0.282 (26) | 0.286 (30) | 0.274 (35) | 0.253 (37) | 0.253 (27) |

<sup>a</sup> the numbers in parentheses are  $2\sigma$  standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> X<sub>Mg</sub> and olivine / melt Kd calculated assuming all Fe as FeO.

Residual olivine and clinopyroxene become more magnesian with increasing temperature (fig. 5.7). The relatively large increase of X<sub>Mg</sub> in olivine (0.789 to 0.893) as a function of melt fraction is a consequence of high melt fractions and low olivine contents. During partial melting of a typical lherzolite, X<sub>Mg</sub> of residual olivines vary much less with melt fraction (e.g., from 0.907 to 0.921, (Baker and Stolper 1994) because of a higher olivine/melt ratio in typical lherzolite melting experiments ( $> 2.5$  for melt fractions  $< 0.25$ ).

Table 5.6. Average composition<sup>a</sup> of clinopyroxenes in partial melting experiments on OCA2 starting material.

| run                            | wh31       | wh17       | wh18       | wh33       | wh20        | wh08       | wh19       | wh24        | wh27        |
|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|
| P (GPa)                        | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0        | 1.0         | 1.0        | 1.0        | 1.0         | 1.0         |
| T (°C)                         | 1350       | 1350       | 1325       | 1300       | 1300        | 1300       | 1275       | 1225        | 1225        |
| n:                             | 6          | 6          | 6          | 7          | 7           | 5          | 5          | 6           | 7           |
| SiO <sub>2</sub>               | 53.47 (72) | 53.57 (43) | 52.93 (56) | 52.38 (65) | 52.24 (106) | 50.09 (45) | 51.46 (63) | 51.29 (144) | 50.99 (103) |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.39 (07)  | 0.42 (10)  | 0.50 (12)  | 0.57 (20)  | 0.65 (18)   | 1.12 (19)  | 0.79 (12)  | 0.77 (26)   | 0.84 (18)   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.27 (59)  | 2.28 (58)  | 2.90 (90)  | 3.26 (93)  | 3.79 (109)  | 7.01 (95)  | 5.06 (81)  | 4.95 (161)  | 5.25 (83)   |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.20 (06)  | 0.23 (08)  | 0.26 (29)  | 0.24 (07)  | 0.21 (23)   | 0.17 (10)  | 0.21 (14)  | 0.17 (14)   | 0.19 (05)   |
| FeO*                           | 2.98 (25)  | 2.85 (21)  | 3.18 (33)  | 3.37 (44)  | 3.45 (36)   | 3.82 (14)  | 3.61 (41)  | 3.96 (51)   | 4.00 (36)   |
| MgO                            | 17.82 (44) | 17.43 (47) | 16.89 (73) | 17.01 (44) | 16.41 (70)  | 14.79 (64) | 15.59 (65) | 15.41 (83)  | 15.41 (39)  |
| CaO                            | 22.68 (74) | 23.08 (45) | 23.14 (41) | 22.96 (87) | 23.02 (85)  | 22.67 (36) | 22.96 (65) | 23.16 (67)  | 23.03 (50)  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.16 (03)  | 0.14 (05)  | 0.18 (03)  | 0.21 (06)  | 0.22 (06)   | 0.32 (08)  | 0.29 (03)  | 0.28 (05)   | 0.28 (07)   |
| <sup>a</sup> sum               | 101.05     | 99.83      | 100.52     | 100.65     | 100.45      | 100.34     | 100.48     | 100.88      | 100.60      |
| X <sub>Mg</sub>                | 0.914 (8)  | 0.916 (8)  | 0.904 (13) | 0.900 (14) | 0.895 (14)  | 0.873 (9)  | 0.885 (16) | 0.874 (20)  | 0.873 (13)  |
| Si                             | 1.940      | 1.946      | 1.926      | 1.904      | 1.903       | 1.830      | 1.877      | 1.874       | 1.862       |
| Ti                             | 0.011      | 0.011      | 0.014      | 0.015      | 0.018       | 0.031      | 0.022      | 0.021       | 0.023       |
| Al                             | 0.097      | 0.098      | 0.124      | 0.139      | 0.163       | 0.302      | 0.218      | 0.213       | 0.226       |
| Cr                             | 0.006      | 0.007      | 0.008      | 0.007      | 0.006       | 0.005      | 0.006      | 0.005       | 0.005       |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.009      | 0.000      | 0.003      | 0.029      | 0.006       | 0.000      | 0.000      | 0.012       | 0.019       |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0.081      | 0.087      | 0.094      | 0.073      | 0.099       | 0.117      | 0.110      | 0.109       | 0.103       |
| Mg                             | 0.964      | 0.944      | 0.916      | 0.922      | 0.891       | 0.805      | 0.848      | 0.839       | 0.839       |
| Ca                             | 0.882      | 0.898      | 0.902      | 0.894      | 0.899       | 0.887      | 0.898      | 0.907       | 0.901       |
| Na                             | 0.011      | 0.010      | 0.013      | 0.015      | 0.015       | 0.022      | 0.021      | 0.020       | 0.020       |

| run                            | wh21        | wh39       | wh07        | wh40       | wh14       | wh26       | wh28        | wh15       | wh44       |
|--------------------------------|-------------|------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| P (GPa)                        | 1.0         | 1.0        | 1.0         | 0.5        | 0.5        | 0.5        | 0.5         | 0.5        | 0.5        |
| T (°C)                         | 1250        | 1225       | 1200        | 1300       | 1260       | 1250       | 1200        | 1175       | 1175       |
| n:                             | 6           | 4          | 8           | 5          | 6          | 6          | 4           | 5          | 3          |
| SiO <sub>2</sub>               | 49.80 (115) | 49.21 (99) | 49.42 (128) | 53.32 (23) | 52.51 (46) | 52.40 (61) | 49.70 (165) | 49.73 (36) | 49.73 (75) |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.04 (19)   | 1.22 (28)  | 1.24 (29)   | 0.42 (15)  | 0.64 (09)  | 0.66 (17)  | 1.30 (33)   | 1.33 (18)  | 1.30 (29)  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.52 (87)   | 7.42 (61)  | 6.94 (109)  | 1.81 (31)  | 2.93 (21)  | 3.12 (79)  | 7.23 (138)  | 6.74 (23)  | 5.96 (74)  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.16 (05)   | 0.00 (28)  | 0.00        | 0.28 (31)  | 0.21 (11)  | 0.20 (17)  | 0.23 (23)   | 0.22 (27)  | 0.00       |
| FeO*                           | 3.90 (41)   | 4.43 (28)  | 4.36 (20)   | 2.73 (57)  | 3.35 (27)  | 3.56 (14)  | 4.22 (64)   | 3.75 (32)  | 4.35 (14)  |
| MgO                            | 15.17 (43)  | 14.30 (36) | 14.41 (47)  | 17.52 (11) | 16.34 (18) | 16.21 (44) | 13.83 (145) | 14.55 (30) | 14.23 (69) |
| CaO                            | 23.07 (54)  | 23.03 (22) | 23.26 (57)  | 23.80 (94) | 23.84 (34) | 23.66 (29) | 23.22 (114) | 23.48 (69) | 24.18 (77) |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.32 (05)   | 0.35 (06)  | 0.34 (06)   | 0.10 (03)  | 0.16 (02)  | 0.16 (04)  | 0.25 (13)   | 0.19 (06)  | 0.24 (04)  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.02 (03)   | 0.03 (05)  | 0.02 (03)   | 0.01 (03)  | 0.01 (08)  | 0.02 (04)  | 0.01 (04)   | 0.00 (02)  | 0.03 (04)  |
| <sup>a</sup> sum               | 99.42       | 100.11     | 100.13      | 100.03     | 99.91      | 100.70     | 99.73       | 100.66     | 98.22      |
| <sup>b</sup> X <sub>Mg</sub>   | 0.874 (15)  | 0.852 (11) | 0.855 (9)   | 0.920 (18) | 0.897 (9)  | 0.890 (6)  | 0.854 (32)  | 0.874 (12) | 0.854 (9)  |
| Si                             | 1.817       | 1.801      | 1.813       | 1.937      | 1.915      | 1.913      | 1.825       | 1.821      | 1.825      |
| Ti                             | 0.029       | 0.034      | 0.034       | 0.012      | 0.018      | 0.018      | 0.036       | 0.037      | 0.036      |
| Al                             | 0.280       | 0.320      | 0.292       | 0.077      | 0.126      | 0.134      | 0.313       | 0.291      | 0.258      |
| Cr                             | 0.005       | n.a.       | n.a.        | 0.008      | 0.006      | 0.006      | 0.007       | 0.006      | n.a.       |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.048       | 0.037      | 0.039       | 0.025      | 0.014      | 0.011      | 0.000       | 0.001      | 0.038      |
| Fe <sup>3+</sup>               | 0.071       | 0.098      | 0.094       | 0.058      | 0.088      | 0.097      | 0.130       | 0.114      | 0.096      |
| Mg                             | 0.825       | 0.780      | 0.789       | 0.949      | 0.889      | 0.882      | 0.757       | 0.795      | 0.779      |
| Ca                             | 0.902       | 0.903      | 0.914       | 0.926      | 0.932      | 0.926      | 0.913       | 0.921      | 0.951      |
| Na                             | 0.023       | 0.025      | 0.024       | 0.007      | 0.011      | 0.012      | 0.018       | 0.014      | 0.017      |
| K                              | 0.001       | 0.001      | 0.001       | 0.000      | 0.001      | 0.001      | 0.001       | 0.000      | 0.001      |

<sup>a</sup> the numbers in parentheses are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited.

<sup>b</sup> X<sub>Mg</sub> calculated assuming all Fe as FeO.

n.a.: not analysed

CaO concentrations in olivines range from 0.57 to 0.87 wt%, with an average of 0.74 wt%. Such CaO-contents are much higher than those of typical MORB (0.25-0.35 wt%; (Kamenetsky, et al. 1998), however only slightly higher than those from other melting experiments on olivine-clinopyroxene rich lithologies (Kogiso and Hirschmann 2001; Schwab and Johnston 2001; Pickering-Witter and Johnston 2000). Higher alkali concentrations in our

partial melts compared to previous studies could explain the higher CaO contents in olivine, as Na<sub>2</sub>O raises Ca partitioning coefficients between olivine and melt (e.g., Libourel 1999). As to be expected, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> concentrations in cpx decrease with increasing melt fraction, while CaO contents remain nearly constant (table 5.6) and far from the 2-pyroxene solvus. Compared to 1.0 GPa, clinopyroxenes at 0.5 GPa have less Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, higher X<sub>Mg</sub> (fig. 5.7) and slightly higher CaO-contents.

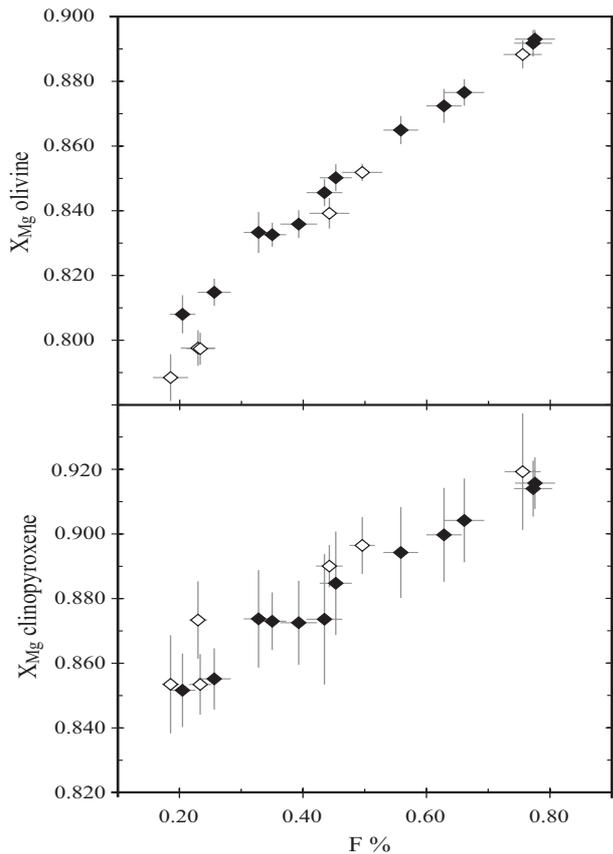


Figure 5.7. Variation of the X<sub>Mg</sub> of residual phases as a function of melt fraction at 0.5 and 1.0 GPa.

### 5.3.5. Melting reactions

Proportions of glass and crystalline phases in the experiments were determined by mass balance calculations, using an algorithm that incorporates uncertainties in bulk and phase compositions (Albarède and Provost 1977, table 5.3). Olivine and clinopyroxene weight fractions decrease with increasing melt fraction at 0.5 and 1.0 GPa (fig. 5.8); the highest melt fraction experiments at 0.5 and 1.0 GPa are close to the clinopyroxene-out. Melting reactions at 0.5 and 1.0 GPa were obtained through least-square fits of the slopes of the residual phases vs melt fraction curves, and are identical within error. At 1.0 GPa, the resulting equation for an evolution along an olivine+clinopyroxene cotectic is:

$$0.86 (\pm 0.09) \text{ clinopyroxene} + 0.15 (\pm 0.05) \text{ olivine} = 1 \text{ melt} \quad (1)$$

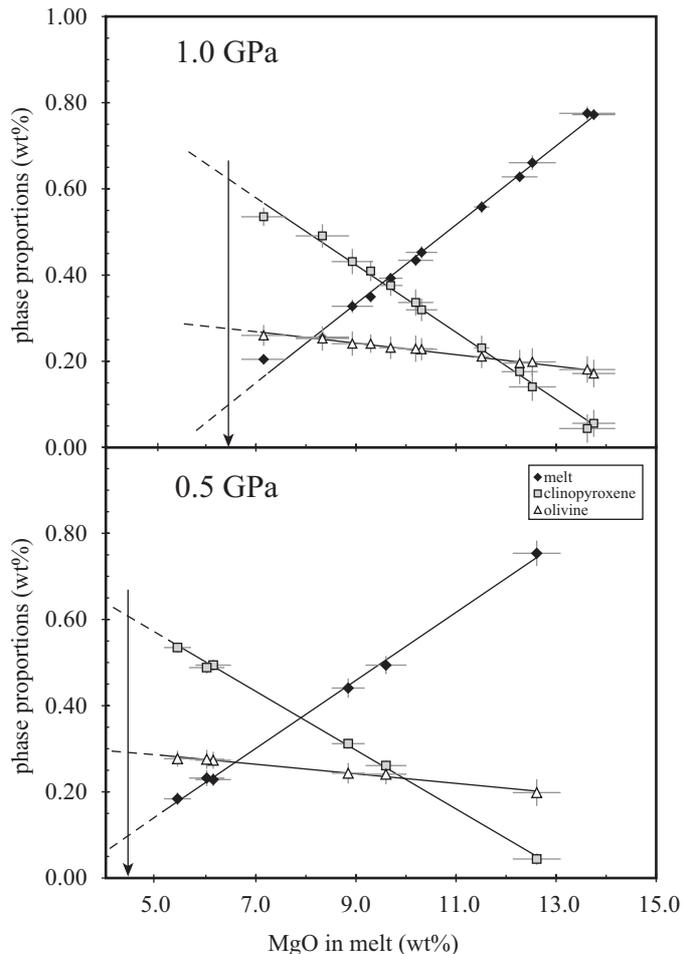
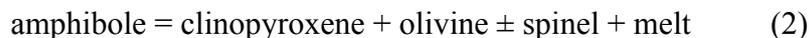


Figure 5.8. Weight fractions of partial melts and residual phases as functions of the MgO content of the partial melts at 1.0 and 0.5 GPa. For each experiment, the weight fraction of all phases equal 1. Error bars are  $2\sigma$ , propagated following Albarède and Provost (1977). The continuous lines are linear least-squares fits of the phase proportions. Arrows indicate estimated phase proportions at the amphibole-out.

The OCA2 starting material corresponds to a mixture of 19 wt% olivine, 44 wt% clinopyroxene and 37 wt% amphibole, representing the subsolidus phase assemblage. When overstepping the solidus, the pargasitic amphibole melts incongruently following the reaction (e.g., Holloway 1972, Foden and Green 1992):



The breakdown temperature of pargasite has been experimentally determined to the range 1060-1110 °C, for water activities between 0 and 1 (allways at fluid saturation, Holloway 1972). Similarly, under fluid-undersaturated conditions the maximum temperature for pargasitic amphibole stability in lherzolite is between 1000 and 1110 °C, depending on lherzolite composition (e.g., Wallace and Green 1991, Niida and Green 1999), with the highest temperature for the most enriched lherzolite. An extrapolation of our experimental temperature vs melt fraction trend (fig. 5.5, fig. 5.9) down to 1100 °C leads to approximately 10% melt. The evolution of residual phase proportions with melt fraction shown in fig. 5.8

indicates that 10% melt equilibrated with 28 wt% olivine and 62 wt% clinopyroxene. Such proportions can be compared with phase proportions in the starting material to give approximate coefficients for reaction (2):

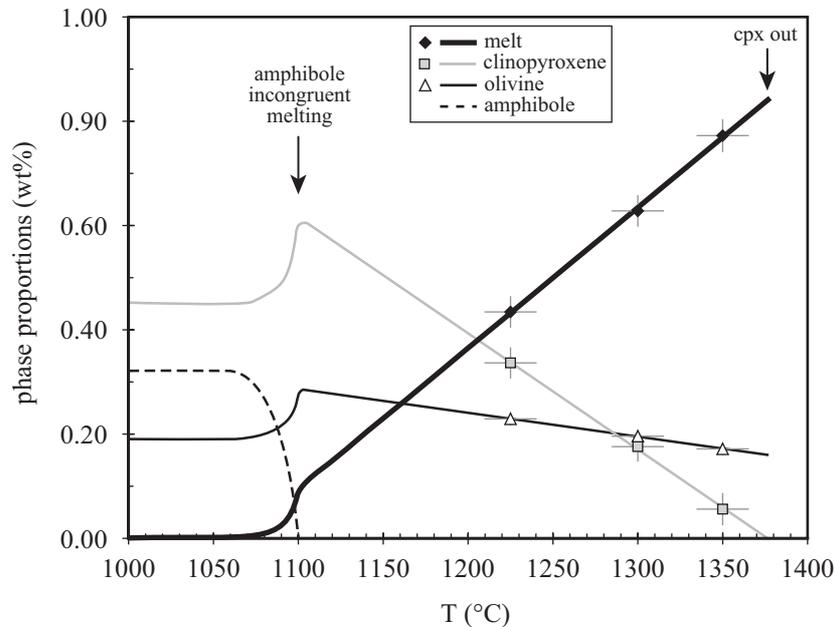
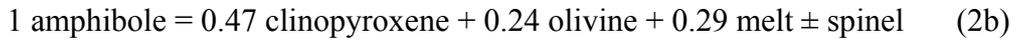


Figure 5.9. Schematic melt/residual phase fractions vs temperature diagram for amphibole-wehrlite melting at 1.0 GPa. Melting is controlled by two reactions:

- a discontinuous reaction near 1100 °C corresponding to the incongruent melting of amphibole.
- for temperatures >1100°C, a continuous reaction following an olivine-clinopyroxene cotectic.

In all but the two experiments at the highest temperatures, olivine proportions in the experiments remain higher than the initial olivine proportion. This observation implies that melts from olivine-free amphibole-clinopyroxene cumulates will be in equilibrium with olivine and clinopyroxene, and thus evolve on the same cotectic than melts of olivine-clinopyroxene-amphibole rocks.

## **5.4. Discussion : origine des liquides ultracalciques**

### 5.4.1. First melts from amphibole-wehrlites and -clinopyroxenites

Any ultramafic bulk composition constituted by melt+clinopyroxene+olivine will have liquids evolving on the diopside+olivine saturation surface towards clinopyroxene (in projection from olivine, e.g. fig. 5.11). It is thus decisive to understand melt compositions

exactly at the temperature where eventual additional minerals melt out as, in such a projection, any future melt will evolve on a straight line towards diopside-rich clinopyroxene.

#### 5.4.1.1. Incongruent melting of amphibole

Extrapolation of melt compositions from the lowest melt fraction experiments to temperatures of the amphibole breakdown (approximately 1100 °C) provides an estimate of melt compositions from incongruent melting of amphibole. For this purpose, we extrapolate the experimentally obtained phase proportions (1350-1200 °C, fig. 5.9) to 1100 °C following reaction (1), and vary olivine and clinopyroxene compositions linearly (e.g. fig. 5.7) with melt fraction. Significant uncertainties in this calculation are in a possibly non-linear variation of Na- and Al-contents in lower temperature clinopyroxenes, and mainly in the estimated melt fraction at the amphibole-out (see Fig. 5.9). These incipient melts will be highly enriched in Na<sub>2</sub>O (> 4.0 wt%), K<sub>2</sub>O (> 2.5 wt%), and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (> 19.0 wt%), they may have slightly higher SiO<sub>2</sub> (> 46.0 wt%) than the experimental melts, and are relatively depleted in CaO (< 11.0 wt%) and MgO (< 5.0 wt%). Holloway (1972) argued that incongruent melting of pargasite produces melts corresponding approximately to the composition of a nepheline+anorthite mixture, i.e. enriched in Na<sub>2</sub>O (~13.0 wt%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~33.0 wt%), CaO (~15.0 wt%) and have low MgO (~0.0 wt%) and SiO<sub>2</sub> (~38.0 wt%) contents. It should be noted, however, that when mass-balancing the reaction, Holloway (1992) does not take into account Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solubility in clinopyroxene. However, part of the anorthite component in the melt dissolves in clinopyroxene as Ca-Tschermaks (up to X<sub>CaTs</sub> = 0.105 in our experiments), resulting in increased silica in the melt (An = CaTs + Qz). First melts would thus be more SiO<sub>2</sub> rich, and CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> poor, in agreement with the present results. An origin by incongruent amphibole melting has been proposed for some silicate glasses found in lherzolite mantle xenoliths (e.g., Francis 1976; Yaxley et al. 1991; Chazot et al. 1996). Following these authors, pargasite breakdown generates alumina, alkali and relatively silica-rich (47-59 wt%) melts. Some of these amphibole-derived glasses plot near the low melt fraction extension of our experimental melting trend (fig. 5.10), whereas others point towards orthopyroxene, probably reflecting reaction with neighbouring orthopyroxene.

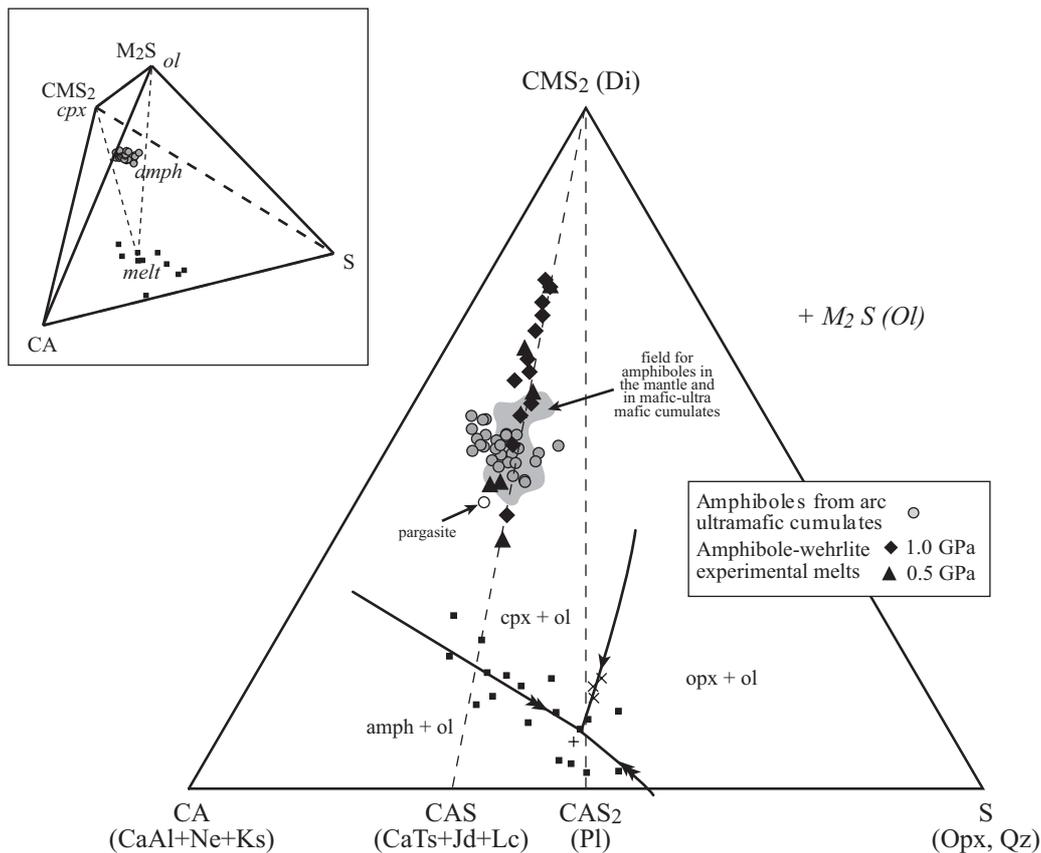


Figure 5.10. Schematic phase diagram for amphibole-bearing ultramafic rocks at crustal to upper mantle pressures (0,3-1,5 GPa). Data have been recalculated to equivalent CMAS ((O'Hara 1968)) and then projected from olivine ( $M_2S$ ) onto the Di-Ne-Qz ( $CMS_2$ -S-CA) face of the "basalt tetrahedron". The phase boundaries are schematic and based on experimental and analytical work: *opx-cpx-ol* in water-undersaturated conditions at 1.2 GPa from Gaetani and Grove (1998, x), intersection of the *opx-amph-ol* cotectic and the Ne-Qz-*Ol* plane in water-saturated conditions at 1.5 GPa after Kushiro (1974), one point on the *cpx-ol-amph* cotectic at 0.3 GPa water-saturated after Barclay and Carmichael (2004, +). The *ol-cpx-amph* peritectic is mostly constrained by the composition of natural glasses assumed to originate in amphibole breakdown (▪ : Francis 1976; Yaxley et al. 1991; Chazot et al. 1996). Amphibole compositions in arc ultramafic cumulates from Aoki (1971), Debari et al. (1987), Himmelberg and Loney (1995), Richard (1986), Turner et al. (2003). Field for natural pargasitic amphiboles in mafic and ultramafic arc cumulates and in mantle xenoliths from Francis (1976), Yaxley et al. (1991), Chazot et al. (1996) and Richard (1986). As shown in the insert, amphibole melts incongruently to give olivine, clinopyroxene and melt; melts are thus constrained to a plane containing olivine, clinopyroxene and amphibole. For magmatic pargasitic amphiboles, the first melts are strongly nepheline-normative. Analyses have been recalculated as CMAS components using the following procedure:  $C = (CaO - 10/3 P_2O_5 + 2 Na_2O + 2 K_2O)$ ;  $M = (MgO + FeO^* + MnO)$ ;  $A = (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O)$ ;  $S = (SiO_2 - 2 Na_2O - 2 K_2O)$ . Units used throughout the paper are molar proportions of simple oxides.

A tentative phase diagram for amphibole-bearing ultramafic rocks at crustal to upper mantle pressures has been drawn in figure 5.10. For a magmatic amphibole composition, liquidus phases are olivine and clinopyroxene, in accordance with the incongruent amphibole melting reaction. Phase relations neglecting the influence of spinel in the melting reaction, show that the exact composition of the first melt will strongly depend on amphibole composition, as amphibole, olivine, clinopyroxene and melt compositions should plot in the

same plane (in the same line when projected from olivine). Nevertheless, most mantle or magmatic amphiboles (in primitive basalts) define a restricted compositional range: they are alkali-rich and silica-poor (pargasites, fig. 5.10) and therefore their peritectic melts are expected to be strongly nepheline-normative.

#### 5.4.1.2. Control on first melt compositions from olivine-clinopyroxene rich rocks

Partial melting of olivine-clinopyroxene-dominant rocks (wehrlites) has been investigated by Pickering-Witter and Johnston (2000), Kogiso and Hirschmann (2001) and Schwab and Johnston (2001), using slightly different starting compositions. Their experimental melts are plotted in figure 5.11, together with glass compositions from our experiments. These melting experiments share two characteristics: (1) the composition of initial melts is strongly controlled by the components present in addition to olivine and diopside and (2) when these additional components are melted out, melts evolve towards diopside+olivine and become ultracalcic with increasing temperature (and melt fraction).

During lherzolite melting, initial melt is in equilibrium with olivine + orthopyroxene + clinopyroxene  $\pm$  spinel, and then evolves along the ol + opx + cpx peritectic. In natural lherzolite, the role of iron, titanium and alkalis is minor and experimental melts plot close to a single ol + opx + cpx control line (fig. 5.11). Wehrlitic starting materials result almost immediately in melts in equilibrium with olivine + clinopyroxene only (this study; Pickering-Witter and Johnston 2000; Kogiso and Hirschmann 2001; and Schwab and Johnston 2001). They thus evolve from the initial melt composition towards diopside (in projection from olivine, fig. 5.11) on the olivine + clinopyroxene saturation surface, which is at the Ne-side of the ol-cpx-opx cotectic (fig. 5.11). The initial melt composition, in turn, is determined by the minor phases (amphibole, orthopyroxene, spinel) which melt immediately out and by minor clinopyroxene components (clinoenstatite, jadeite, Ca-Tschermaks) which concentrate in the melt relative to residual diopside-rich clinopyroxene. The latter is to be expected from previous experimental melting studies of clinopyroxene solid solutions (diopside-CaTschermack: Schairer and Yoder 1969; diopside-jadeite: Bell and Davis 1969; diopside-hypersthene: Kushiro 1969). Strong partitioning of these components into the melt phase controls the composition of the first melt, and in particular its nepheline- or hypersthene-normative character. In Schwab and Johnston (2001)'s experiments, the hypersthene-normative character of the initial melt (fig. 10, INTB) reflects the presence of 7 wt%

orthopyroxene in the starting material. Kogiso and Hirschmann (2001) have obtained slightly nepheline-normative melts (fig. 5.11, OICPx1) from a slightly nepheline-normative starting assemblage comprising Jadeite + CaTschermak enriched cpx (0.84 wt% Na<sub>2</sub>O and 5.58 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). In our study, the presence of pargasite, with its characteristically low SiO<sub>2</sub> content, imprints a strong nepheline-normative signature to partial melts at the amphibole-out. Depending on the starting material, it is thus possible to obtain a large variety of melts on the olivine + clinopyroxene saturation surface.

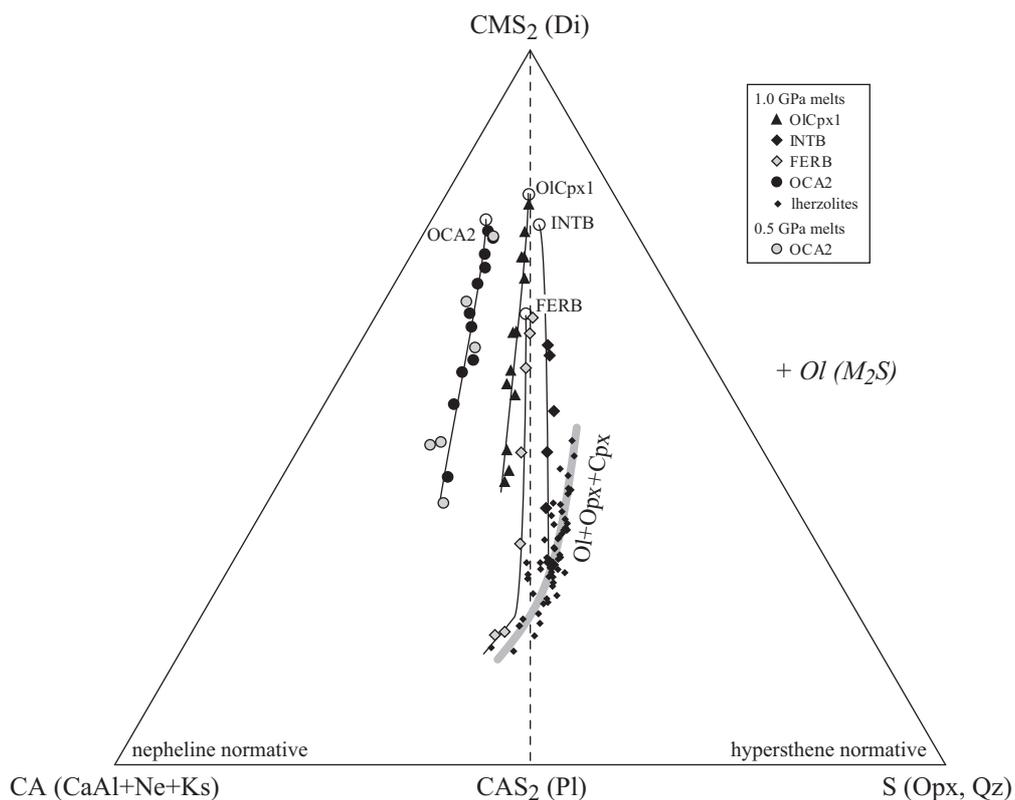


Figure 5.11. Melting trends for olivine-clinopyroxene dominant rocks, compared on a ternary diagram, showing that source composition strongly controls the hypersthene- or nepheline-normative character of the partial melts. Data have been recalculated to equivalent CMAS (O'Hara 1968) and then projected from olivine ( $M_2S$ ) onto the Di-Qz-Ne ( $CMS_2$ -S-CA) face of the "basalt tetrahedron". Experimental melting trends of olivine + clinopyroxene – dominant rocks at 1.0 GPa are from Pickering-Witter and Johnston (2000), Kogiso and Hirschmann (2001) and Schwab and Johnston (2001). Partial melts of lherzolites at 1.0 GPa from Falloon and Green (1987), Hirose and Kushiro (1993), Baker and Stolper (1994), Hirschmann et al. (1998), Falloon et al. (2001), Schwab and Johnston (2001), Wasylenki et al. (2003), Laporte et al. (2004)). The solid grey line is the ol-cpx-opx cotectic defined from experimental partial melts. FERB melting trend has been drawn to follow the olivine – clinopyroxene - orthopyroxene cotectic at the lowest melt fractions, according to the presence of orthopyroxene in the experiments.

### 5.4.2. Generation of ultracalcic melts

Melting trends are almost straight lines towards olivine and diopside, and the initial hypersthene- or nepheline-normative character is retained throughout the whole melting range. In previous studies, the ultracalcic character has only been obtained at high degrees of melting,  $\geq 25$  wt% (Kogiso and Hirschmann 2001; Pickering-Witter and Johnston 2000),  $\geq 12$  wt% (Schwab and Johnston 2001), at temperatures exceeding 1350 °C. In our experiments, the presence of amphibole in the source adds water and alkalis to the system, thus greatly reducing melting temperatures: ultracalcic melts are obtained down to 1200 °C at 1.0 GPa (fig. 5.6).

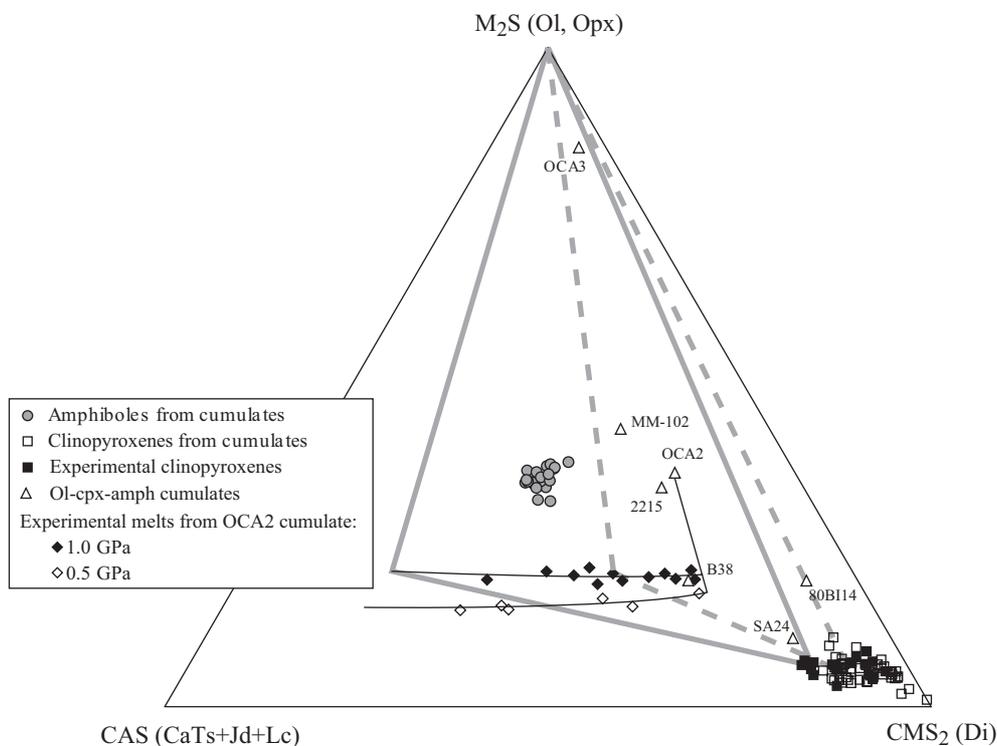


Figure 5.12. Phase relations for partial melting of olivine-clinopyroxene-amphibole rocks shown in the Di-Ol-CaTs ( $CMS_2$ - $M_2S$ - $CAS$ ) plane of the basalt tetrahedron. As clinopyroxene and olivine compositions do not vary significantly during melting, partial melts are constrained to the olivine-clinopyroxene-amphibole plane that behaves as a pseudoternary. For arc paragenetic amphiboles, this plane is almost coincident with the Di-Ol-CaTs plane (cf. fig. 5.10). The first melt results from amphibole incongruent melting (thick grey lines), then the melt evolves along an olivine-clinopyroxene cotectic toward diopside enriched (ultracalcic) melts (dotted grey lines indicate phase relations near 1225 °C). Data have been recalculated to equivalent CMAS (O'Hara 1968) and then visualised from the  $S$  apex onto the CaTs-Ol-Di ( $CAS$ - $M_2S$ - $CMS_2$ ) plane of the "basalt tetrahedron". Bulk and mineral composition of arc cumulates from Aoki (1971), Debari et al. (1987), Himmelberg and Loney (1995), Richard (1986), Turner et al. (2003) – see table 5.1.

Melting trends are almost straight lines towards olivine and diopside, and the initial hypersthene- or nepheline-normative character is retained throughout the whole melting range. In previous studies, the ultracalcic character has only been obtained at high degrees of

melting,  $\geq 25$  wt% (Kogiso and Hirschmann 2001; Pickering-Witter and Johnston 2000),  $\geq 12$  wt% (Schwab and Johnston 2001), at temperatures exceeding 1350 °C. In our experiments, the presence of amphibole in the source adds water and alkalis to the system, thus greatly reducing melting temperatures: ultracalcic melts are obtained down to 1200 °C at 1.0 GPa (fig. 5.6).

Clinopyroxenes from ultramafic arc cumulates are almost pure diopsides (table 5.1), with CaO contents ranging between 22.5 and 24.0 wt%. Experimental residual clinopyroxenes are very similar (table 5.6), and plot near the diopside pole (fig. 5.12), with minor solid solution mostly towards CaTschermaks. Because of the small compositional variability of residual olivine and clinopyroxene during melting, phase proportions in the source could be widely changed without strongly modifying the nature of the partial melts. Ultracalcic nepheline-normative melts will be obtained for any pargasite + clinopyroxene  $\pm$  olivine rock (fig. 5.12). At any given temperature between 1100 and 1300 °C, phase proportions result from the two successive melting reactions (1) and (2b) (fig. 5.9), which could be integrated to relate melt fractions to phase proportions in the source. As an example, we have calculated the integrated melting equation at 1.0 GPa and 1225 °C (experiment wh24):

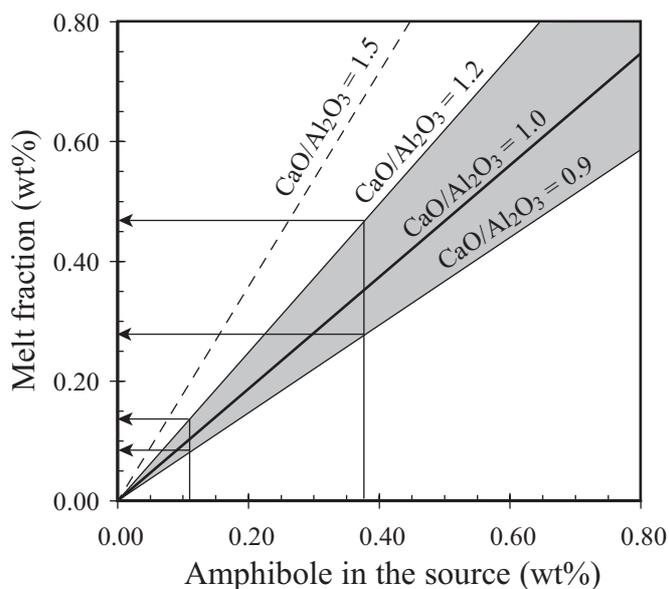
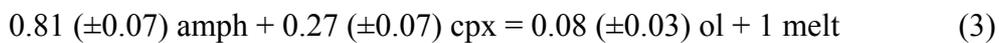


Figure 5.13. Relation between amphibole proportions in the source and melt fractions required to obtain ultracalcic melts. Each line corresponds to the melt fraction required to obtain a given CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, labelled on the line. The grey field visualises the range of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ultracalcic melt inclusions and whole rocks.

This stoichiometry indicates that the degree of melting will be controlled by amphibole proportions in the source (fig. 5.13). Ultracalcic melts (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 1.0) are generated for

melt fractions similar or higher than initial amphibole proportions. For the amphibole-rich OCA2 starting material, ultracalcic melts are obtained for  $F > 30\%$  (37 % amphibole in the source). For an amphibole-poor, olivine-clinopyroxene cumulate (ex. 80BI14 in table 5.1, 11 wt% amphibole), melt fractions will be lower ( $> 9$  wt% for 80BI14). In the extreme, partial melting of an olivine-clinopyroxene rock with minor interstitial amphibole is expected to produce ultracalcic liquids at melt fractions below a few percent.

### 5.4.3. $X_{Mg}$ in the melt vs $X_{Mg}$ in the source

#### 5.4.3.1. Parameterization of the model

The  $X_{Mg}$  of the investigated starting composition is at the lower end of the compositional array of ultramafic arc cumulates (table 5.1). A simple model based on partition coefficients allows assessing the influence of source  $X_{Mg}$ . As a starting point, we chose the experiment wh24 (at 1.0 GPa, 1225 °C), which produced an ultracalcic melt ( $CaO/Al_2O_3 = 1.2$ ) with  $X_{Mg} = 0.613$ . FeO and MgO contents in the melt are related to FeO and MgO contents of residual phases through the partition coefficients  $D_{FeO}$  and  $D_{MgO}$ . For the compositional range in question,  $D_{FeO}$  and  $D_{MgO}$  are assumed to be nearly independent of MgO and FeO concentration in the melt (Langmuir et al. 1992) at constant temperature and pressure. The MgO content of the partial melt is then related to the MgO content of the source by:

$$\begin{aligned} MgO_{bulk} &= MgO_{melt} \cdot X_{melt} + MgO_{cpx} \cdot X_{cpx} + MgO_{ol} \cdot X_{ol} \\ &= MgO_{melt} \cdot (X_{melt} + {}^{cpx,melt}D_{MgO} \cdot X_{cpx} + {}^{ol,melt}D_{MgO} \cdot X_{ol}) \end{aligned} \quad (4)$$

For a given source, the phase proportions ( $X_{melt}$ ,  $X_{cpx}$ ,  $X_{ol}$ ) were computed from the phase proportions in the source, assuming a bulk melting reaction similar to equation (3). The result of the calculations performed on cumulate MM-102 (Conrad and Kay 1984), which is at the high- $X_{Mg}$  end of ultramafic arc cumulates, is reported in table 5.7 and displayed in figure 5.14;  $X_{Mg}$  of the partial melt increases from 0.613 (OCA2) to 0.737 for MM-102. Note that this increase amounts to twice the increase in  $X_{Mg}$  of the starting composition (0.782 to 0.847). With increasing  $X_{Mg}$  of the source, most of the corresponding  $X_{Mg}$  variation in the melt is accommodated by a large decrease in FeO content of the melt, together with a lesser increase of MgO (compare with other experimental studies using two starting materials with different  $X_{Mg}$ : ex., Hirose and Kushiro 1993, Kogiso and Hirschmann 2001). This results in a

slight increase of the melting temperature, however, the temperature increase (relative to OCA2) necessary for melts from MM-102 is not more than 40 °C (Ford, et al. 1983).

Table 5.7. Calculation of the Mg# of the melts for varying sources

| starting composition        | <sup>a</sup> OCA2 | MM-102 | OCA3  |       |
|-----------------------------|-------------------|--------|-------|-------|
| olivine                     | 0.19              | 0.20   | 0.80  |       |
| clinopyroxene               | 0.44              | 0.28   | 0.10  |       |
| amphibole                   | 0.37              | 0.52   | 0.10  |       |
| bulk Mg#                    | 78.9              | 84.7   | 80.3  |       |
| <b>at 1.0 Gpa - 1225 °C</b> |                   |        |       |       |
| phase proportions           | (wh24)            |        |       |       |
| olivine                     | 0.229             | 0.261  | 0.812 |       |
| clinopyroxene               | 0.337             | 0.130  | 0.071 |       |
| melt                        | 0.434             | 0.609  | 0.117 |       |
| Mg#                         |                   |        |       |       |
| olivine                     | 84.6              | 90.7   | 81.4  |       |
| clinopyroxene               | 87.4              | 92.5   | 84.7  |       |
| melt                        | 61.3              | 73.7   | 55.7  |       |
| melt                        | MgO               | 10.19  | 11.89 | 9.73  |
|                             | FeO               | 11.49  | 7.58  | 13.77 |

<sup>a</sup> Experimental data.

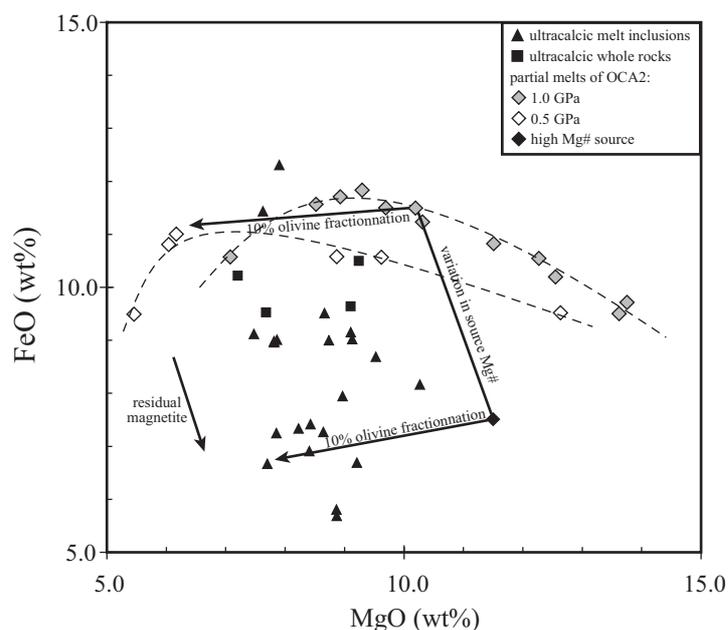


Figure 5.14. Ultracalcic nepheline normative melt inclusions and whole rocks compared with partial melts of OCA2 olivine-clinopyroxene-amphibole cumulate on a FeO vs MgO plot. Most melt inclusions and whole rocks have lower FeO contents than OCA2 partial melts. However, an increase in  $X_{Mg}$  of the source results in a decrease in FeO content of the partial melts, at almost constant  $X_{Mg}$  (black near vertical line). Partial melts from the most magnesian cumulates have FeO contents at the lower end of ultracalcic melt inclusions and whole rocks. Natural nepheline-normative arc ultracalcic-melts could be obtained by varying  $X_{Mg}$  in the source and by subsequent olivine fractionation.

#### 5.4.3.2. Influence of phase proportions and the olivine buffering effect

The same model can be used to investigate the influence of initial phase proportions on  $X_{Mg}$ . A hypothetical olivine-enriched starting composition (OCA3 – 80 wt% olivine), with the same phase compositions than OCA2 (table 5.2) illustrates the buffering effect of olivine.

Bulk  $X_{Mg}$  of this composition is 0.014 higher than for OCA2 (0.803 vs 0.789), however,  $X_{Mg}$  of the partial melt are lower, e.g. 0.556 for the OCA3 olivine-enriched composition compared to 0.613 for OCA2 composition (at 1225 °C). The decrease in  $X_{Mg}$  is caused by the increased buffering capacity of more abundant olivine:  $X_{Mg}$  of olivine in OCA3 increases from 0.804 in the source to 0.813 (at 1225 °C). In the relatively olivine-poor starting material OCA2, the experiments yielded an increase in  $^{olivine}X_{Mg}$  from 0.804 to 0.846. For an olivine-rich composition, the  $X_{Mg}$  of the melt evolves within a small band (e.g., (Kushiro 1996)) and melts are almost in equilibrium with the initial source olivine. This buffering effect has been widely described in lherzolite melting, and allows the identification of potentially primary mantle melts, which have a restricted range of  $X_{Mg}$  (e.g.,  $X_{Mg} \geq 0.70$ , (Tatsumi and Eggins 1995)). For an olivine-poor composition, variation of the melt  $X_{Mg}$  is larger, and melts from a low  $X_{Mg}$ , olivine-poor rock might even have similar  $X_{Mg}$  than melts from an olivine-rich, high  $X_{Mg}$  rock at the same temperature, as a consequence of higher melt fraction and smaller olivine buffering effect (ex. MM-102).

#### 5.4.4. Nepheline-normative ultracalcic melts from arc settings

##### 5.4.4.1. Comparison with the experimental melts from amphibole-wehrlites

Our experiments produce nepheline-normative ultracalcic melts at comparatively low temperatures ( $\geq 1200$  °C). Homogenisation temperatures for most nepheline-normative ultracalcic melt inclusions preserved in olivine phenocrysts are in the range  $1220 \pm 20$  °C (Schiano et al. 2000). Furthermore, equilibration conditions for such melts with olivine + clinopyroxene have been determined to 1200–1300 °C at 0.25-1.00 GPa (anhydrous conditions, §4.1, 1150 -1250 °C with 2.5 wt% H<sub>2</sub>O added, §4.2). These observations suggest an origin of nepheline-normative ultracalcic melts by partial melting of amphibole-olivine-clinopyroxene rocks in or at the base of the arc crust. In oxide vs oxide plots, ultracalcic nepheline-normative melt inclusions and whole rocks are similar to our experimental melts (fig. 5.15). The range of CaO (14.5 to 19.0 wt%) and Na<sub>2</sub>O contents (1.8 to 3.2 wt%) as well as CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (0.9 – 1.3) span that of the experimental melts. Differences in CaO vs MgO could be explained by less than 10 wt% olivine fractionation. SiO<sub>2</sub> contents of the partial melts (44.0-47.0 wt%) are consistent with SiO<sub>2</sub> contents of the ultracalcic melt inclusions and lavas (44.0-48.0 wt%). The major discrepancy between natural ultracalcic melts and our experimental partial melts are in FeO contents (or  $X_{Mg}$ ). Ultracalcic nepheline-

normative melt inclusions are poorer in FeO than the experimental melts and their  $X_{Mg}$ 's are up to 0.1 higher.

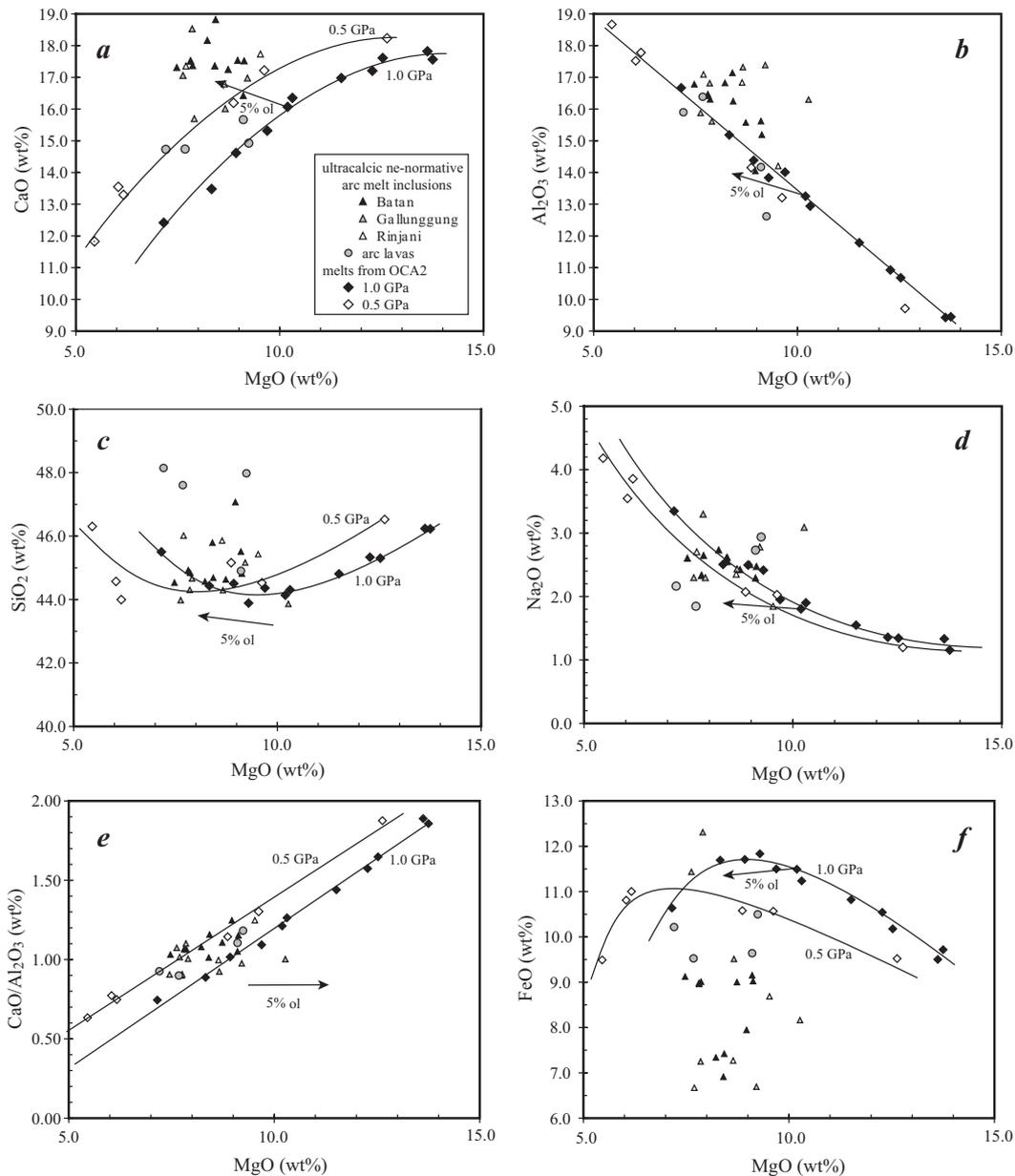


Figure 5.15. Variation diagrams comparing nepheline-normative ultracalcic melt inclusions and whole rocks with partial melts of the olivine-clinopyroxene-amphibole composition OCA2 at 0.5 and 1.0 GPa. Some olivine fractionation is required to obtain the highest CaO contents of the melt inclusions, whereas the ultracalcic lavas are very similar to the partial melts. Ultracalcic compositions are taken from Della-Pasqua and Varne (1997), Métrich et al. (1999), Schiano et al. (2000), and De Hoog et al. (2001) as compositions with more than 13.5 wt% CaO and  $CaO/Al_2O_3 > 1.0$ . Small discrepancies are observed in  $Al_2O_3$  contents (the source should be slightly enriched in  $Al_2O_3$  than OCA2) and FeO/MgO systematics (see fig. 5.14)

We have chosen one particular starting material within a vast range of ultramafic arc cumulates, which differ in  $X_{Mg}$  and the presence of minor phases (spinel or even phlogopite). The model in the previous section (fig. 5.14) demonstrates that variation of  $X_{Mg}$  or olivine abundance or the presence of magnetite-rich spinel in the source could explain the observed

Fe/Mg systematic of natural nepheline-normative ultracalcic melts. An additional variable originating from the heterogeneity of arc cumulates results from the occasional presence of phlogopite (Himmelberg and Loney 1995, Turner et al. 2003). Eventual phlogopite in the source will control  $K_2O$  contents and  $K_2O/Na_2O$  ratios of the melts and slightly lower the minimum melting temperature. However, the addition of phlogopite will increase  $Al_2O_3$  contents in the first melt and  $CaO/Al_2O_3 > 1$  might only be reached at higher temperatures than in phlogopite free amphibole-wherlites. Some phlogopite in the source could help explaining the  $K_2O$ -rich ultracalcic melt inclusions reported at Stromboli and Vulcano (Métrich and Clocchiatti 1996, Gioncada et al. 1998).

Finally, it is important to emphasize that the presence of  $H_2O$  in amphibole is necessary but not sufficient to produce ultracalcic melts at relatively low temperatures. In this study, a  $CaO/Al_2O_3$  of 1.21 is reached at 1225 °C (1.0 GPa) at 2.1 wt%  $H_2O$  in the melt (experiment wh24, Table 5.4). Schmidt et al. (2004), investigating alkaline-poor hypersthene-normative ultracalcic melts, however, have obtained the same  $CaO/Al_2O_3$  ratio only at 1300 °C (1.5 GPa) with 4.1 wt%  $H_2O$  in the melt. It is thus the combined effect of  $H_2O$  and increased alkalis that reduce melting temperatures of nepheline-normative ultracalcic melts to values that can be reached by underplating or intruding picrobasaltic magmas.

#### 5.4.4.2. Phase relations

When plotted in the basalt tetrahedron (fig. 5.16a), ultracalcic nepheline normative melt inclusions and whole rocks from arc settings have compositions similar to partial melts of amphibole-wehrlites. In particular, they are virtually identical with melts from the experiments wh24-wh27-wh21, obtained at temperatures between 1200 and 1225 °C at 1.0 GPa (fig. 5.5). Most magmatic amphiboles and particularly those in lower crustal cumulates, have  $CaO/Al_2O_3 < 1$  (table 5.1). As amphibole produces clinopyroxene (i.e. a phase with high  $CaO/Al_2O_3$  ratios) during melting (e.g., Holloway 1972; Foden and Green 1992), partial melts from amphibole have  $CaO/Al_2O_3 < 1$ . The association amphibole + clinopyroxene, widely found in arc cumulates, is thus a prerequisite in obtaining nepheline-normative ultracalcic melts.  $CaO/Al_2O_3$  up to 1.0 are obtained for melt fractions close to complete amphibole melting,  $CaO/Al_2O_3 > 1$  requires that clinopyroxene is present in the source. Phase relations in the basalt tetrahedron show that nepheline normative ultracalcic melts should

originate through the reaction amphibole + clinopyroxene = olivine + liquid (fig. 5.16), indicating that olivine is produced during melting.

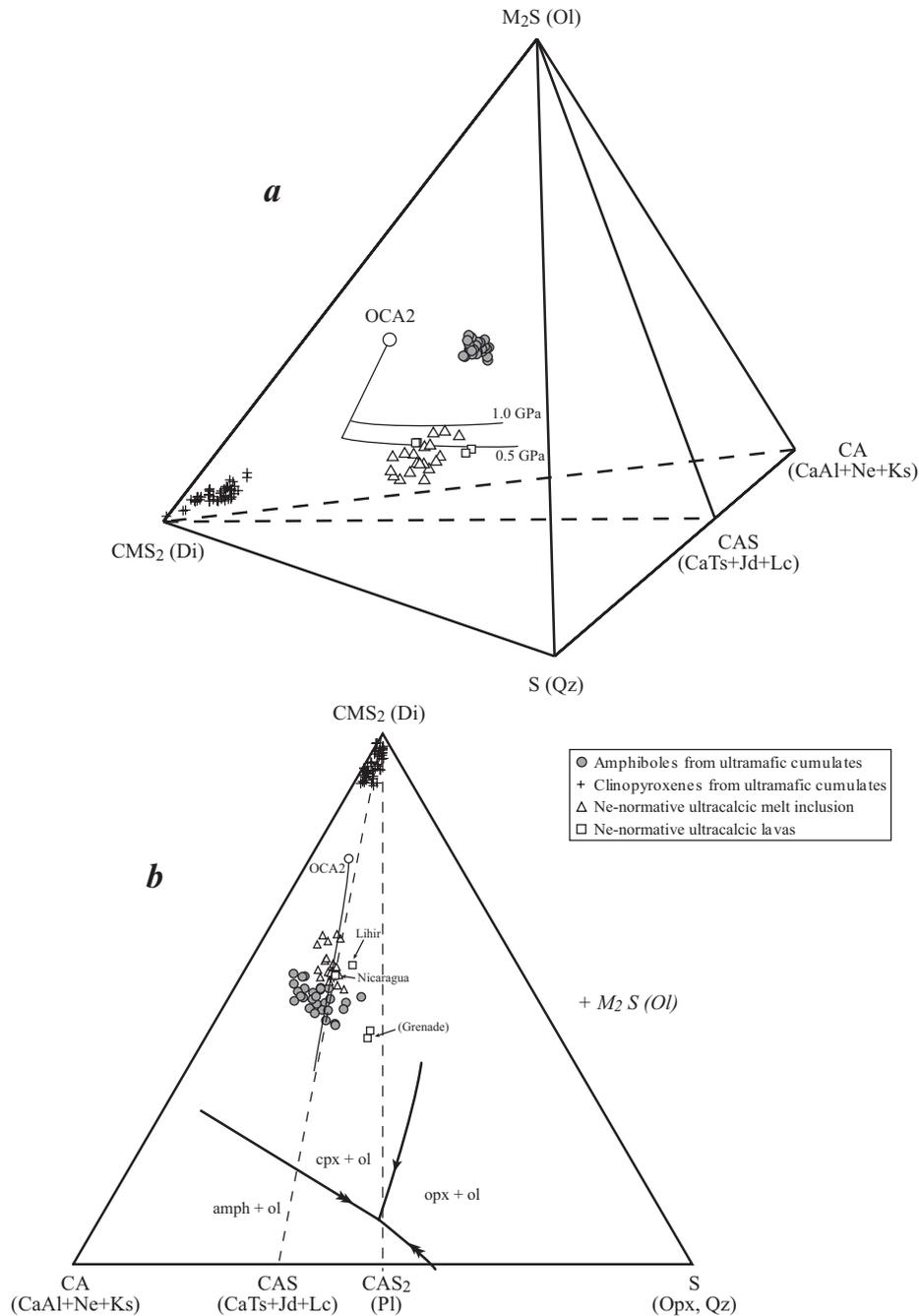


Figure 5.16. (a) 3D-molecular plot into the "basalt tetrahedron" comparing nepheline-normative ultracalcic melts from arc settings, partial melts of amphibole-wehrlites and minerals from ultramafic arc cumulates. Mineral composition of arc cumulates from Aoki (1971), Debari et al. (1987), Himmelberg and Loney (1995), Richard (1986), Turner et al. (2003). Ultracalcic nepheline normative melt inclusions and whole rocks from Schiano et al. (2000), Métrich et al. (1999), De Hoog et al. (2001), Della-Pasqua and Varne (1997), Carr and Rose (1984), Thirwall and Graham (1984), Kennedy et al. (1990). As can be seen, nepheline normative melts can be produced from a reaction in the amphibole cumulate of the type  $amph + cpx = ol + melt$  (b) same data projected from the olivine ( $M_2S$ ) apex onto the Di-Qz-Ne ( $CMS_2$ - $S$ - $CA$ ) base of the "basalt tetrahedron"; the cotectic curves are from fig. 5.10.

The amount of olivine in this equation strongly depends on the pressure of melting, and most nepheline-normative ultracalcic arc melt inclusions and lavas have olivine contents similar to partial melts of amphibole-wehrlites near 0.5-1.0 GPa. Nevertheless, some nepheline normative ultracalcic melt inclusions are still poorer in olivine component than the experimental melts. This indicates that these are either generated at very low pressure or have fractionated some olivine before entrapment.

#### 5.4.5. Ne-normative ultracalcic melts from arc settings : tracers of magma/crust interactions ?

Della-Pasqua et al. (1995) have reported  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich melt inclusions, associated with Al-rich spinels in some high-Mg island arc basalts that also contain nepheline-normative ultracalcic melt inclusions. They suggest that these Al-rich melts form during partial melting of amphibole-bearing gabbroic cumulates or during amphibole breakdown. Together with our observations, this could trace melting of the whole cumulate pile in arc settings, and in particular the potential role of amphibole, which has a breakdown temperature (< 1050-1100 °C at 1.0 GPa) markedly lower than magmatic temperatures for high-Mg island arc basalts (> 1180-1300 °C, Pichavant et al. 2002, Tatsumi 1982). Intrusion of high-Mg basalt at the base of the arc crust will result in heating of arc cumulates and paragonitic amphibole therein would melt producing nepheline-normative alumina-rich melts, and, with increasing melt fraction, nepheline-normative ultracalcic melts. Melting of amphibole-bearing cumulates results in olivine crystallisation, unless very high temperatures (> 1350 °C in our experiments) are reached. Olivine growth provides a favourable environment for melt inclusion formation (e.g., Schiano 2003), and ultracalcic melts may be trapped in olivine during this process. Ultracalcic melts will also be mixed with incoming high-Mg basalt, and olivine in high-Mg arc basalts from Batan or Gallunggung record liquids on the mixing line between nepheline-normative ultracalcic melts and more common arc basalts (Schiano et al. 2000). We thus emphasize that olivine-poor amphibole-clinopyroxene cumulates may melt at high melt fractions and form a mushy zone with growing olivine crystals, which could then be mixed with high-Mg basalts.

An alternative hypothesis is that arc cumulates at the base of the crust are delaminated and drawn into the mantle wedge by convective flow. Debari et al. (1987) argued that deformed ultramafic cumulates from Adak Island (Alaska) come from the uppermost mantle. Metasomatised olivine-clinopyroxene cumulates have also been observed in association with

metasomatised mantle lherzolites (Franz, et al. 2002), indicating that such cumulates might be present in the mantle wedge. Melting of olivine-clinopyroxene-amphibole heterogeneities within the mantle, which takes place at lower temperature than partial melting of surrounding lherzolites could then produce ultracalcic nepheline-normative lavas, that may erupt to the surface (ex., Lihir Island, Kennedy et al. 1990, fig. 5.16) or be mixed with more common high-Mg basalts.

#### 5.4.6. Summary and conclusions

Partial melting of amphibole-olivine-clinopyroxene cumulates generates nepheline-normative ultracalcic liquids that coexist with olivine and clinopyroxene at temperatures in excess of 1200 °C (1.0 GPa). Initial melts from olivine-clinopyroxene-amphibole rocks are strongly controlled by amphibole breakdown. Most magmatic and mantle amphiboles are pargasites with low SiO<sub>2</sub> and high Na<sub>2</sub>O contents that melts incongruently to produce strongly nepheline-normative, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich melts. Such a control of the first melts by the composition of the source is characteristic of all olivine-clinopyroxene rocks. Depending on the starting material, it is thus possible to obtain a large variety of melts on the olivine + clinopyroxene saturation surface (from strongly nepheline-normative to hypersthene normative melts). With increasing melt fraction and diopside melting CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio, and melts become ultracalcic, nevertheless, the initial hypersthene- or nepheline-normative character is retained throughout the whole melting range. In the case of an olivine-clinopyroxene-amphibole source, melt fractions required to obtain ultracalcic liquids are similar to the amphibole proportion in the source, and may potentially be very low for cumulates containing interstitial amphibole only.

Partial melts of our olivine-clinopyroxene-amphibole composition have strong compositional similarities with natural nepheline-normative ultracalcic melt inclusions and whole rocks from arc settings. Phase relations suggest that nepheline normative ultracalcic melt inclusions originate in melting of amphibole + clinopyroxene ± olivine cumulates in the arc crust. Pargasitic amphibole is a key phase, as it lowers melting temperatures and imposes the nepheline-normative signature. This could explain the occurrence of nepheline-normative ultracalcic liquids in arcs, where H<sub>2</sub>O-enriched magmas crystallise amphibole.

# Conclusion générale

La double approche expérimentale (approche directe et approche inverse) utilisée dans cette thèse a permis de déterminer les sources et les conditions de genèse de deux types de liquides ultracalciques : les liquides ultracalciques appauvris, associées à des laves tholeiitiques, et les liquides ultracalciques alcalins observés dans les zones de subduction. Les données expérimentales indiquent que ces liquides traduisent des processus de fusion de roches à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés, présentes dans le manteau ou dans la croûte. L'importance de ces hétérogénéités est difficile à évaluer : il y a peu de différences du point de vue pétrologique entre, par exemple, la fusion de quelques cristaux de clinopyroxène et amphibole sous l'action de la chaleur apportée par un basalte (ce qui revient à de l'assimilation si la fusion est suivie d'un mélange avec le basalte) et la fusion d'une grande masse de cumulats à olivine-clinopyroxène-amphibole. L'étude des liquides ultracalciques apporte cependant des informations sur les processus de genèse et de différenciation des magmas primaires, et en particulier la présence d'hétérogénéités de source et l'importance des interactions entre les magmas primaires et la croûte.

#### Différents types de liquides ultracalciques

Les liquides produits par fusion de lherzolites fertiles pour des pressions de 1-3 GPa sont notamment caractérisés par des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$  et des teneurs en CaO  $< 13,5 - 14,0 \%$ . Les liquides magmatiques (laves, inclusions vitreuses) plus riches en CaO et à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus élevés ne peuvent donc pas être directement générés par fusion de lherzolites. Ces liquides ultracalciques peuvent être expliqués par deux grands types de mécanismes :

- la fusion dans le domaine de stabilité du grenat ( $P > 2,5$  GPa). Quel que soit le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de la source, la stabilisation du grenat, phase alumineuse à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  très faible, permet de générer des liquides à rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés. Ces liquides sont produits à faible taux de fusion, en équilibre avec du grenat, et présentent donc des signatures en éléments en traces caractéristiques. Les liquides ultracalciques des séries alcalines (mélilitites, certaines néphélinites et basaltes alcalins) sont probablement générés dans ces conditions, même si la nature exacte de leur source est encore débattue (lherzolite à grenat vs clinopyroxénite à grenat, rôle du  $\text{CO}_2$ ). En présence de  $\text{CO}_2$ , les teneurs en CaO peuvent être très élevées (continuum de composition mélilitites – carbonatites) ; en l'absence de  $\text{CO}_2$ , seuls les rapports

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont élevés et des teneurs élevées en CaO peuvent être obtenues par fractionnement d'olivine.

- la fusion de sources à rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés. Un tel mécanisme peut générer des liquides ultracalciques à basse pression (< 3 GPa). La teneur en CaO et le rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des liquides augmentent avec le taux de fusion et atteignent un maximum lors de la disparition du clinopyroxène du résidu. Les liquides ultracalciques appauvris, observés en association avec des laves de la série tholeiitique (rides médio-océaniques, îles océaniques, arc intraocéaniques, bassins arrière-arc), les liquides ultracalciques à néphéline-normative observés dans les arcs et certains liquides ultrapotassiques résultent probablement de la fusion de sources à rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés.

#### Origine des liquides ultracalciques appauvris

Les liquides ultracalciques appauvris à hypersthène normatif sont caractérisés par des teneurs très faibles en éléments incompatibles, et sont associés à des laves magnésiennes, dans des zones où le manteau est appauvri. L'étude des relations de phases au liquidus d'une composition ultracalcique appauvrie représentative, CaHy, montre que les températures de genèse de ces liquides sont très élevées (1410 °C pour une composition extrême, 1350 °C au moins en conditions anhydres, > 1300 – 1320 °C en conditions hydratées). Les liquides ultracalciques appauvris sont donc des marqueurs de températures particulièrement élevées dans le manteau ; à ce titre, ils ont été observés en Islande (association ride médio-océanique – point chaud), sur un des segments les plus "chauds" de la ride médio-atlantique (i.e. caractérisé par des laves très magnésiennes et un manteau très appauvri – 43°N MAR), et dans une zone de subduction intra-océanique. De plus, ces liquides ultracalciques appauvris ne peuvent être générés qu'à partir de sources à rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> élevés (probablement > 1, que ce soient des lherzolites ou des wehrlites) ; ils traduisent donc la présence d'hétérogénéités au sein du manteau moyen lherzolitique (rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ~ 0,8 – 0,9). Les analyses de lherzolites mantelliques (ex. Herzberg et al. 1988, GriseLin et al. 2003) montrent effectivement une grande dispersion des rapports CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ainsi, l'utilisation du rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme indicateur du taux de fusion dans le manteau (Niu et Hékinian 1997) est fortement questionnable : en effet, bien que la variation en fonction du taux de fusion soit monotone pour une source donnée (Wasylenki et al. 2003), les valeurs absolues dépendent du

rapport initial de la source. Pour des lherzolites réfractaires, i.e. à teneurs faibles en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , les expériences et la modélisation thermodynamique prédisent un comportement très différent en terme de teneurs en  $\text{CaO}$  et rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport aux lherzolites fertiles. Ainsi, le rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  des liquides ne passerait pas par un maximum lors de la disparition du clinopyroxène du résidu, probablement en raison de la grande quantité d'orthopyroxène en équilibre qui peut dissoudre plus de  $\text{CaO}$  que d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  à haute température et pour des compositions réfractaires.

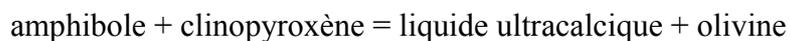
### *Fusion partielle de roches riches en clinopyroxènes*

Les roches ultramafiques riches en clinopyroxène (wehrlites, clinopyroxénites) peuvent être générées lors des premiers stades de la cristallisation fractionnée de liquides basaltiques, et à ce titre, forment probablement une grande partie de l'interface manteau-croûte dans les zones de subduction et au niveau des rides médio-océaniques. De telles roches peuvent également être obtenues par réaction (métasomatose) entre des liquides basaltiques ou carbonatitiques et les lherzolites du manteau supérieur. Leur fusion peut être envisagée en tant qu'hétérogénéités mantelliques, ou lors de l'interaction des magmas basaltiques avec la croûte inférieure. Les liquides de fusion de wehrlites sont beaucoup moins contraints que les liquides de fusion de lherzolites, qui évoluent sur un cotectique olivine-clinopyroxène-orthopyroxène dont la position dépend peu de la roche de départ. Les premiers degrés de fusion d'une wehrlite (ou clinopyroxénite) sont contrôlés par la fusion des phases accessoires (spinelle, amphibole, orthopyroxène), et la concentration des composants mineurs du clinopyroxène (Ca-tschermack, jadéite, clinoenstatite) dans le liquide. Ces caractéristiques sont ensuite conservées tout au long de la fusion, qui consiste essentiellement en l'addition de composant diopside au liquide, et la position des liquides dans le tétraèdre des basaltes (néphéline-normatif ou hypersthène-normatif) est contrôlée par la composition des premiers degrés de fusion. Les liquides résultant de la fusion de wehrlites deviennent ultracalciques lorsque le taux de fusion est suffisamment important, pour des températures très élevées dans le cas d'une wehrlite réfractaire (à l'extrême, vers 1500 °C dans le système simple  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  à 1,0 GPa), mais qui peuvent être abaissées par l'ajout d'alcalins et d'eau à la source. Ainsi, la fusion de wehrlites à amphibole permet de générer des liquides ultracalciques à néphéline-normative pour des températures supérieures à 1200 °C.

### Interactions magma / croûte dans les arcs et importance de l'amphibole

L'amphibole joue un rôle très important dans le magmatisme des zones de subduction. En effet, les magmas primaires des zones de subduction ("high-Mg basalts") peuvent contenir jusqu'à 2,5 % d'eau, ce qui favorise la cristallisation précoce d'amphibole, au détriment du plagioclase. Selon certains auteurs, la cristallisation fractionnée d'amphibole pour des pressions crustales serait un des points clefs du développement de la série de différenciation calco-alcaline (ex. Cawthorn et O'Hara 1976, Foden et Green 1992). En fait, les basaltes hydratés cristallisent une amphibole riche en alcalins et pauvre en silice, proche du pôle pargasite ; le fractionnement d'une phase pauvre en silice entraîne un important enrichissement en silice des liquides et la production rapide d'andésites et dacites. D'autre part, les cumulats à amphibole ainsi produits sont à néphéline normative, i.e. de l'autre côté du plan olivine-diopside-plagioclase du tétraèdre des basaltes. La fusion de ces cumulats (ou de roches métasomatiques riches en amphibole) permet ainsi de générer des magmas alcalins dans les arcs.

Les inclusions magmatiques et laves ultracalciques à néphéline-normative observées dans les arcs peuvent être générées par la réaction :



La fusion peut affecter aussi bien des amphiboles interstitielles au sein de cumulats à olivine – clinopyroxène (le taux de fusion sera très faible) que des cumulats à clinopyroxène – amphibole (le taux de fusion sera très élevé). La présence de ces inclusions dans les olivines les plus magnésiennes de certains basaltes d'arc est un témoin de l'interaction des basaltes magnésiens avec la base de croûte, probablement dans des chambres magmatiques à l'interface manteau-croûte. Les températures nécessaires pour obtenir des liquides ultracalciques à partir d'assemblages à olivine-clinopyroxène-amphibole sont d'environ 1200 °C, et l'intrusion de magmas basaltiques (T = 1180 – 1300 °C) est une source de chaleur suffisante pour permettre la fusion.

### Perspectives scientifiques

- Les études expérimentales sur la fusion du manteau lherzolitique ont permis de constituer une importante base de données. Cependant, le spectre de compositions des

sources lherzolitiques (qui est probablement relativement étendu, voir fig. 4.15) n'a pas été entièrement couvert, particulièrement pour les roches réfractaires à rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevés. Ainsi, bien que la modélisation thermodynamique (pMELTS, Ghioso et al. 2002) soit en bon accord avec les expériences pour des compositions proches de celles utilisées pour la calibration (fig. 4.14a), les divergences sont importantes pour des compositions plus éloignées (fig. 4.14b). L'influence des variations de composition et de minéralogie de la source sur la nature des liquides de fusion a déjà donné lieu à quelques études (ex., Pickering-Witter et Johnston 2000, Schwab et Johnston 2001, Wasylenki et al. 2003), mais un important travail expérimental est encore nécessaire pour calibrer les modèles thermodynamiques de fusion pour des compositions s'éloignant de lherzolites "moyennes". Il serait particulièrement intéressant d'étudier la fusion de lherzolites très réfractaires, pauvre en  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , afin de déterminer l'évolution des rapports  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , et notamment le contrôle exercé par l'orthopyroxène après la disparition du clinopyroxène du résidu.

- Cette étude a mis en évidence un aspect du rôle de l'amphibole dans le magmatisme d'arc : l'importance des réactions de déstabilisation dans les cumulats crustaux ou le manteau métasomatisé. De telles réactions ont également été décrites dans des nodules de lherzolites mantelliques en domaine intraplaque. L'amphibole est un minéral caractérisé par de faibles températures de fusion ( $\sim 1100$  °C), et sera la première phase à réagir lors d'un apport de chaleur, par exemple lors de l'intrusion d'un magma dans la croûte, ou par suite d'une augmentation de température dans le manteau. La plupart des études antérieures sur la fusion de l'amphibole (ou d'assemblages amphibole-clinopyroxène, amphibole-orthopyroxène, ex. Holloway 1973, Foley 1991, Lykins et Jenkins 1992) se sont concentrées sur la détermination des réactions de fusion, mais la composition des liquides obtenus n'a pas été déterminée précisément, essentiellement en raison de limitations expérimentales. Une extension de la présente étude vers les faibles taux de fusion (éventuellement avec un matériel de départ ne contenant que de l'amphibole, le clinopyroxène et l'olivine étant produits lors de la fusion), permettrait de caractériser la composition des liquides produits dans la réaction de fusion de l'amphibole :  $\text{amphibole} = \text{olivine} + \text{clinopyroxène} + \text{liquide}$ . Il serait ainsi possible d'évaluer l'importance de cette réaction, dans la croûte des arcs, mais également au sein du manteau métasomatisé des domaines intraplaques continentaux.

- Le magmatisme d'arc semble être un phénomène plus complexe que le magmatisme des dorsales océaniques, en raison notamment de la présence d'une épaisse croûte pouvant interagir avec les magmas basaltiques. L'étude des inclusions vitreuses dans les minéraux précoces permet de retracer les processus de fusion crustale et d'assimilation, qui sont aussi visibles au sein des cristaux, sous forme de variations de compositions plus ou moins régulières, de phénomènes de dissolution,... Probablement en raison de difficultés analytiques (du moins pour le cas des éléments en traces dans l'olivine), très peu d'études ont cherché à coupler analyse des inclusions magmatiques / variation de composition des minéraux hôtes. Pourtant, si les inclusions magmatiques enregistrent tous les liquides produits par un mélange magmatique ou une évolution par cristallisation fractionnée, les cristaux hôtes devraient avoir des évolutions parallèles. Dans le cas particulier des inclusions ultracalciques à néphéline normative, se pose le problème de l'équilibre inclusion / phase hôte pour les teneurs en CaO (§4.1.4.2), qui nécessite une étude détaillée à l'échelle microscopique de la composition des inclusions et des phases hôtes. Une telle étude pourrait être appliquée à l'ensemble d'une population d'olivines (ou d'autres minéraux) d'un basalte magnésien, afin de retracer son histoire à partir des relations inclusions magmatiques / minéralogie.

**Annexe**

## **Annexe 1 : Analyse des matériaux de départ**

Les compositions de départ utilisées dans les séries d'expériences au liquidus (CaHy, CaHyH, CaNe, CaNe+2,5, CaNe+5, CaNe+10, CaNe+2,5H), ont été directement analysées sur les expériences superliquidus à l'aide de la microsonde électronique. Cette technique est difficilement utilisable pour des matériaux de départ riches en MgO (comme OCA2), à température de liquidus élevée, pour lesquels aucune expérience n'a été effectuée au-dessus du liquidus.

Plusieurs essais ont été réalisés sur un mélange d'oxydes OCA2b (similaire à OCA2). L'objectif était de comparer différentes techniques d'analyses, afin de déterminer quelle est la technique la mieux adaptée pour l'analyse du matériau de départ OCA2. Trois techniques ont été utilisées : (1) fusion directe à très haute température, à 1 atm et analyse du verre à la microsonde, (2) fusion alcaline à plus basse température et analyse du verre à la microsonde, (3) fusion alcaline, dissolution du verre et analyse par ICP-AES.

- Fusion alcaline :

La méthode utilisée est similaire à celle proposée par Robinson et al. (1998). La poudre à analyser est mélangée dans un mortier en agathe avec du métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$  – synthétisé par Mahmed Benbakkar) dans les proportions 75:25. Le mélange est ensuite versé dans un creuset en graphite ouvert, lui-même placé dans un support en platine attaché au dispositif de trempe rapide du four 1 atm (fig. 2.1.). La température du four est montée vers  $1250^\circ\text{C}$  puis la canne placée dans la partie chaude du four. L'échantillon est trempé par chute dans un bécher d'eau au bout de 2 min, la bille de verre brun obtenue est mise en résine et polie. La capsule de graphite doit être ouverte et l'expérience réalisée à l'air pour éviter la réduction du fer en Fe métallique qui est un phénomène extrêmement rapide (des billes de Fe métal sont observées avec une capsule fermée pour une durée de fusion inférieure à la minute). Des températures supérieures ( $1300^\circ\text{C}$ ) conduisent également à la réduction du fer. Les verres obtenus sont analysés à la microsonde électronique, selon deux procédures différentes : en utilisant la procédure standard ou en considérant la masse manquante comme de l'oxygène, ce qui revient à maximiser les corrections (ZAF ou PAP). Dans ce dernier cas, le programme utilisé calcule les analyses en proportions massiques d'atomes, la différence à 100 étant attribuée à O.

- Fusion totale :

L'échantillon est aggloméré sous forme de bille sur un fil de platine pré-équilibré en fer suspendu à une canne porte échantillon (fig. 2.1). La température de liquidus de la composition OCA2b est estimée aux environs de 1500 °C. Le four est donc monté à 1550 °C, sous atmosphère contrôlée (FMQ). La canne est abaissée puis l'échantillon trempé au bout de 2 minutes. La bille de verre obtenue est brun-noir et homogène, sauf en bordure où les teneurs en alcalins sont plus basses que les teneurs moyennes. Une durée de 2 minutes est suffisante pour assurer un bon équilibre chimique dans l'échantillon, des durées plus longues se traduisent par des pertes d'alcalins par évaporation.

|                                | pesée | fusion totale | fusion alcaline |           | ICP-AES |
|--------------------------------|-------|---------------|-----------------|-----------|---------|
|                                |       |               | standard        | diff. = O |         |
| SiO <sub>2</sub>               | 44,44 | 44,60         | 45,39           | 44,92     | 44,43   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,97  | 0,97          | 0,95            | 0,96      | 0,98    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,50  | 7,71          | 7,87            | 7,83      | 7,58    |
| FeO                            | 10,01 | 10,30         | 10,14           | 10,11     | 10,17   |
| MgO                            | 20,08 | 19,76         | 19,08           | 19,74     | 20,22   |
| CaO                            | 14,49 | 15,23         | 15,02           | 14,93     | 15,28   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,89  | 0,93          | 0,96            | 1,00      | 0,85    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,52  | 0,49          | 0,53            | 0,52      | 0,49    |
| écart-type (1σ)                |       |               |                 |           |         |
| SiO <sub>2</sub>               |       | 0,24          | 0,26            | 0,23      | 0,44    |
| TiO <sub>2</sub>               |       | 0,04          | 0,07            | 0,06      | 0,05    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       | 0,04          | 0,13            | 0,15      | 0,08    |
| FeO                            |       | 0,08          | 0,34            | 0,18      | 0,10    |
| MgO                            |       | 0,07          | 0,24            | 0,32      | 0,20    |
| CaO                            |       | 0,13          | 0,20            | 0,29      | 0,15    |
| Na <sub>2</sub> O              |       | 0,04          | 0,06            | 0,07      | 0,08    |
| K <sub>2</sub> O               |       | 0,03          | 0,07            | 0,05      | 0,05    |

Les résultats montrent que la fusion totale, la fusion alcaline suivie d'une analyse microsonde prenant en compte la masse manquante et la fusion alcaline suivie d'une analyse ICP – AES donnent des résultats équivalents. La teneur en CaO est probablement inférieure à la quantité théorique en raison d'un problème sur la composition de la poudre de diopside synthétique utilisée.

Dans le cas de l'analyse de verres, produits par fusion alcaline, à la microsonde électronique, les corrections de matrices ne sont pas effectuées correctement. En effet, l'absorption des rayons X émis par l'excès d'oxygène n'est pas prise en compte (Li et B sont de très petite taille et possèdent une absorption presque nulle) : les éléments de numéro atomique proche de l'oxygène sont fortement affectés (notamment Mg et Si).

# Références Bibliographiques

---

## A

---

Adam J (1988) Dry, hydrous, and CO<sub>2</sub>-bearing liquidus phase relationships in the CMAS system at 28 kb and their bearing on the origin of alkali basalts. *J Geol* 96: 709-719

Albarède F, Provost A (1977) Petrologic and geochemical mass-balance equations: an algorithm for least-square fitting and general error analysis. *Computers and Geosciences* 3: 309-326

Alibert C, Michard A, Albarède F (1983) The transition from alkali basalts to kimberlites: isotope and trace element evidence from melilitites. *Contrib Mineral Petrol* 82: 172-186

Allègre CJ, Turcotte D (1986) Implications of a two-component marble-cake mantle. *Nature* 323: 123-127

Ancey M, Bastenaire F, Tixier R (1978) Application des méthodes statistiques en microanalyse. *in Microanalyse, microscopie électronique à balayage, Maurice, F, Meny, L, Tixier, R ed.* Les éditions du Physicien, Orsay, p 323-347

Andrew AS, Hensen BJ, Dunlop AC, Agnew PD (1995) Oxygen and hydrogen isotope evidence for the origin of platinum-group element mineralization in alaskan-type intrusions at Fifield, Australia. *Economic Geology* 90: 1831-1840

Aoki KI (1971) Petrology of mafic inclusions from Itinome-gata, Japan. *Contrib Mineral Petrol* 30: 314-331

Arculus RJ (1978) Mineralogy and Petrology of Grenada, Lesser Antilles island arc. *Contrib Mineral Petrol* 65: 413-424

Arculus RJ, Wills KJA (1980) The petrology of plutonic blocks and inclusions from the Lesser Antilles island arc. *J Petrol* 21: 743-799

---

## B

---

Baker M, Stolper EM (1994) Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 2811-2827

Baker M, Hirschmann MM, Ghiorso MS, Stolper EM (1995) Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations. *Nature* 375: 308-311

Baker MB, Hirschmann MM, Wasylenki LE, Stolper EM, Ghiorso MS (1996) Reply to, Quest for low degree mantle melts. *Nature* 381: 286

Barclay J, Carmichael ISE (2004) A hornblende basalt from western Mexico: water-saturated phase relations constrain a pressure-temperature window of eruptibility. *J Petrol* 45: 485-506

Barsdell M (1988) Petrology and petrogenesis of clinopyroxene-rich tholeiitic lavas, Merelava volcano, Vanuatu. *J Petrol* 29: 927-964

- Barsdell M, Berry RF (1990) Origin and evolution of primitive island-arc ankaramites from Western Epi, Vanuatu. *J Petrol* 31: 747-777
- Barsdell M, Smith IEM, Spörli KB (1990) The origin of reversed geochemical zoning in the northern New Hebrides volcanic arc. *Contrib Mineral Petrol* 81: 148-155
- Basaltic Volcanism Study Project (1981) Basaltic volcanism on the terrestrial planets. Pergamon Press, Inc., New York, 1286 pp
- Bell PM, Davis BTC (1969) Melting relations in the system jadeite-diopside at 30 and 40 kilobars. *Am J Sci* 267-A: 17-32
- Blundy DB, Brodholt JP, Wood BJ (1991) Carbon-fluid equilibria and the oxydation state of the upper mantle. *Nature* 349: 321-324
- Boettcher AL, Windom KE, Bohlen SR, Luth RW (1981) Low-friction, anhydrous, low- to high-temperature furnace sample assembly for piston-cylinder apparatus. *Rev Sci Instrum* 52: 1903-1904
- Bowen NL (1928) The evolution of the igneous rocks. University Press, Princeton, 334 pp
- Brey G, Green DH (1977) Systematic study of liquidus phase relations in olivine melilitite + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> at high pressures and petrogenesis of an olivine melilitite magma. *Contrib Mineral Petrol* 61: 141-162
- Brey G, Huth J (1984) The enstatite-diopside solvus to 60 kbar, in Kornprobst J, ed, *Kimberlites II: the mantle and crust-mantle relationships*. Elsevier, Amsterdam 257-264

---

## C

---

- Cabane H (2002) Etude expérimentale et théorique du mûrissement d'Ostwald dans les systèmes magmatiques. Implications pétrogénétiques. PhD thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, 289 pp
- Carr MJ, Rose WI (1984) CENTAM: a data base of Central American volcanic rocks. *J Volc Geophys Res* 33: 239-240
- Cawthorn RG, O'Hara MJ (1976) Amphibole fractionation in calc-alkaline magma genesis. *Am J Sci* 276: 309-320
- Chakraborty S (1995) Diffusion in silicate melts. *in Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Stebbins, J, McMillan, P and Dingwell, D ed. Mineralogical Society of America, Washington, p 411-503
- Chazot G, Menzies M, Harte B (1996) Silicate glasses in spinel lherzolites from Yemen: origin and chemical composition. *Chem Geol* 134: 159-179

- Chen CY, Frey FA, Garcia MO (1990) Evolution of alkalic lavas at Haleakala Volcano, East Maui, Hawaii; major, trace element and isotopic constraints. *Contrib Mineral Petrol* 105: 197-218
- Cherniak DJ (2001) Pb diffusion in Cr-diopside, augite, and enstatite, and consideration of the dependence of cation diffusion in pyroxene on oxygen fugacity. *Chem Geol* 177: 381-397
- Chou I-M (1986) Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. *Am J Sci* 286: 638-658
- Clague DA, Frey FA (1982) Petrology and trace element geochemistry of the Honolulu volcanics, Oahu: implication for the oceanic mantle below Hawaii. *J Petrol* 23: 447-504
- Clark T (1980) Petrology of the Turnagain ultramafic complex, northwestern British Columbia. *Can J Earth Sci* 17: 744-757
- Clemente B (1994) Genèse des basaltes martiens : fusion d'un manteau riche en fer à 1 GPa. Master thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, 48 pp
- Conrad WK, Kay RW (1984) Ultramafic and Mafic inclusions from Adak island: crystallization history, and implications for the nature of primary magmas and crustal evolution in the Aleutian arc. *J Petrol* 25: 88-125
- Crank J (1979) *Mathematics of diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 414 pp
- Cross W, Iddings JP, Pirsson LV, Washington HS (1903) *Quantitative classification of igneous rocks*. University of Chicago Press, Chicago
- Cundari A, Ferguson AK (1991) Petrogenetic relationship between melilitite and lamproite in the Roman Comagmatic Region: the lavas of San Venanzo and Cupello. *Contrib Mineral Petrol* 107: 343-357

## D

---

- Dalton JA, Presnall DC (1998) The continuum of primary carbonatitic-kimberlitic melt compositions in equilibrium with lherzolites: data from the system CMAS-CO<sub>2</sub> at 6 GPa. *J Petrol* 39: 1953-1964
- Davidson JP (1987) Crustal contamination versus subduction zone enrichment: examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochim Cosmochim Acta* 51: 2185-2198
- Debari S, Kay SM, Kay RW (1987) Ultramafic xenoliths from Adagdak volcano, Adak, Aleutian Islands, Alaska: deformed igneous cumulates from the MOHO of an island arc. *J Geol* 95: 329-341
- De Hoog JCM, Mason PRD, van Bergen MJ (2001) Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Gallunggung Volcano, Indonesia. *Geochim Cosmochim Acta* 65: 3147-3164

Deines P, Nafziger RH, Ulmer GC, Woermann E (1974) Temperature-oxygen fugacity tables for selected gas-mixtures in the system C-H-O at one atmosphere total pressure. The Pennsylvania State University, University Park, 129 pp

Della-Pasqua FN, Kamenetsky VS, Gasparon M, Crawford AJ, Varne R (1995) Al-spinels in primitive arc volcanics. *Mineral Petrol* 53: 1-26

Della-Pasqua FN, Varne R (1997) Primitive ankaramitic magmas in volcanic arcs: a melt-inclusion approach. *Can Mineral* 35: 291-312

Deloule E, Paillat O, Pichavant M, Scaillet B (1995) Ion microprobe determination of water in silicate glasses: methods and applications. *Chem Geol* 125: 19-28

Devine JD, Gardner JE, Brack HP, Layne GD, Rutherford MJ (1995) Comparison of microanalytical methods for estimating H<sub>2</sub>O contents of silicic volcanic glasses. *Am Mineral* 80: 319-328

Desgrolard F (1996) Pétrologie des laves d'un volcan intraplaque océanique : le Karthala, Ile de la Grande Comore (RFI des Comores). PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 177 pp

Donaldson CH (1979) An experimental investigation of the delay in nucleation of olivine in mafic magmas. *Contrib Mineral Petrol* 69: 21-32

Draper DS, Johnson AD (1992) Anhydrous PT phase relations of an Aleutian high-MgO basalt: an investigation of the role of olivine-liquid reaction in the generation of arc high-alumina basalts. *Contrib Mineral Petrol* 112: 501-519

Dunworth EA, Wilson M (1998) Olivine melilitites of the SW German tertiary volcanic province: mineralogy and petrogenesis. *J Petrol* 39: 1805-1836

Dupuy C, Barszczus HG, Dostal J, Vidal P, Liotard JM (1989) Subducted and recycled lithosphere as the mantle source of ocean island basalts from southern Polynesia, central Pacific. *Chem Geol* 77: 1-18

## E

---

Eckert JO Jr, Newton RC, Kleppa OJ (1991) The DH of reaction and recalibration of garnet-pyroxene-plagioclase-quartz geobarometers in the CMAS system by solution calorimetry. *Am Mineral* 76: 148-160

Eggler DH (1978) The effect of CO<sub>2</sub> upon partial melting of peridotite in the system Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 35 kbar, with an analysis of melting in a peridotite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. *Am J Sci* 278: 305-343

## F

---

- Falloon TJ, Green DH (1987) Anhydrous partial melting of MORB pyrolite and other peridotite compositions at 10 kbar and implications for the origin of primitive MORB glasses. *Mineral Petrol* 37: 181-219
- Falloon TJ, Green DH (1988) Anhydrous partial melting of peridotite from 8 to 35 kb and the petrogenesis of MORB. *J Petrol* 29: 379-414
- Falloon TJ, Green DH, Hatton CJ, Harris KL (1988) Anhydrous partial melting of a fertile and depleted peridotite from 2 to 30 kb and application to basalt petrogenesis. *J Petrol* 29: 1257-1282
- Falloon TJ, Green DH, O'Neill HSC, Ballhaus CG (1996) Quest for low degree mantle melts. *Nature* 381: 285
- Falloon TJ, Green DH, O'Neill HSC, Hibberson WO (1997) Experimental test of low-degree peridotite partial melt compositions: implications for the nature of anhydrous near-solidus peridotite melts at 1 GPa. *Earth Planet Sci Lett* 152: 149-162
- Falloon TJ, Green DH, Jacques AL, Hawkins JW (1999) Refractory magmas in back-arc basin settings - experimental constraints on the petrogenesis of a Lau Basin example. *J Petrol* 40: 255-277
- Falloon TJ, Danyushevsky LV (2000) Melting of refractory mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPa under anhydrous and H<sub>2</sub>O-undersaturated conditions: implications for the petrogenesis of high-Ca boninites and the influence of subduction components on mantle melting. *J Petrol* 41: 257-283
- Falloon TJ, Danyushevsky LV, Green DH (2001) Peridotite melting at 1 GPa: reversal experiments on partial melt compositions produced by peridotite-basalt sandwich experiments. *J Petrol* 42: 2363-2390
- Faure F (2001) Les textures de croissance rapide dans les roches magmatiques basiques et ultrabasiques: étude expérimentale et nanoscopique. PhD thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 252 pp
- Fenner CN (1929) The crystallisation of basalts. *Am J Sci* 18: 225-253
- Fine G, Stolper EM (1985) Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. *Earth Planet Sci Lett* 76: 263-278
- Fleet ME (1975) Growth habits of clinopyroxene. *Can Mineral* 13: 336-341
- Foden JD, Varne R (1980) The petrology and tectonic setting of quaternary - recent volcanic centres of Lombok and Sumbawa, Sunda arc. *Chem Geol* 30: 201-226
- Foden JD (1983) The petrology of the calcalkaline lavas of Rinjani volcano, East Sunda arc: a model for island arc petrogenesis. *J Petrol* 24: 98-130
- Foden JD, Green DH (1992) Possible role of amphibole in the origin of andesite: some experimental and natural evidence. *Contrib Mineral Petrol* 109: 479-493

Foley S (1991) High-pressure stability of the fluor- and hydroxy-endmembers of pargasite and K-richterite. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 2689-2694

Foley S (1992) Petrological characterization of the source components of potassic magmas: geochemical and experimental constraints. *Lithos* 28: 187-204

Ford CE, Russell DG, Craven JA, Fisk MR (1983) Olivine-liquid equilibria: temperature, pressure and composition dependence of the crystal/liquid cation partition coefficients for Mg, Fe<sup>2+</sup>, Ca and Mn. *J Petrol* 24: 256-265

Francis DM (1976) The origin of amphibole in lherzolite xenoliths from Nunivak Island, Alaska. *J Petrol* 17: 357-378

Franz L, Becker K-P, Kramer W, Herzig PM (2002) Metasomatic mantle xenoliths from the Bismarck Microplate (Papua New Guinea) - thermal evolution, geochemistry, and extent of slab-induced metasomatism. *J Petrol* 43: 315-343

Freda C, Baker DR, Ottolini L (2001) Reduction of water-loss from gold-palladium capsules during piston-cylinder experiments by use of pyrophyllite powder. *Am Mineral* 86: 234-237

Freer R, Carpenter MA, Long JVP, Reed SJB (1982) "Null result" diffusion experiments with diopside: implications for pyroxene equilibria. *Earth Planet Sci Lett* 58: 285-292

## G

---

Gaetani G, Grove TL (1998) The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contrib Mineral Petrol* 131: 323-346

Gaetani G, Kent AJR, Grove TL, Hutcheon ID, Stolper EM (2003) Mineral/melt partitioning of trace elements during hydrous peridotite partial melting. *Contrib Mineral Petrol* 145: 391-405

Gaetani GA, Watson EB (2000) Open system behaviour of olivine-hosted melt inclusions. *Earth Planet Sci Lett* 183: 27-41

Gaetani GA, Cherniak DJ, Watson EB (2002) Diffusive reequilibration of CaO in olivine-hosted melt inclusions. *Goldschmidt*: A254

Gamble RP, Taylor LA (1980) Crystal/liquid partitioning in augite: effects of cooling rate. *Earth Planet Sci Lett* 47: 21-33

Gerlach TM, Graeber EJ (1985) Volatile budget of Kilauea volcano. *Nature* 313: 273-277

Ghiorso MS, Hirschmann MM, Reiners PW, Kress VC (2002) The pMELTS: a revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 3: 2001GC000217

Gill JB (1981) *Orogenic andesites and plate tectonics*. Springer Verlag, New York

Gioncada A, Clocchiati R, Sbrana A, Bottazzi P, Massare D, Ottolini L (1998) A study of melt inclusions at Vulcano (Aeolian Islands, Italy): insights on the primitive magmas and on the volcanic feeding system. *Bull Volc* 60: 286-306

Green DH, Ringwood AE (1967) The genesis of basaltic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 15: 103-190

Green DH, Ringwood AE (1970) Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. *Phys Earth Planet Int* 3: 359-371

Green DH, Falloon TJ, Eggins SM, Yaxley GM (2001) Primary magmas and mantle temperatures. *Eur J Mineral* 13: 437-451

Green DH, Schmidt MW, Hibberson, WO (2004) Island-arc ankaramites: primitive melts from fluxed refractory lherzolitic mantle. *J Petrol* 45: 391-403

Griselin M, Davies GR (2003) The major element composition of unaltered peridotites: implications for the nature of partial melting. *Geophys Res Abstract* 5: 02201

Grove TL (1981) Use of PtFe to eliminate the iron-loss problem in 1 atmosphere gas mixing experiments: theoretical and practical considerations. *Contrib Mineral Petrol* 78: 298-304

Grove TL, Gerlach DC, Sando TW (1982) Origin of calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation assimilation and mixing. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 80: 160-182

Grove TL, Baker MB (1984) Phase equilibrium controls on tholeiitic versus calc-alkaline differentiation trends. *J Geophys Res* 89: 3253-3274

Gurenko AA, Chaussidon M (1995) Enriched and depleted primitive melts included in olivine from Icelandic tholeiites; origin by continuous melting of a single mantle column. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 2905-2917

Gust DA, Perfit MR (1987) Phase relations of a high-Mg basalt from the Aleutian Island Arc: Implications for primary island arc basalts and high-Al basalts. *Contrib Mineral Petrol* 97: 7-18

## H

---

Hammouda T, Laporte D (2000) Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. *Geology* 28: 283-285

Hauri E, Wang J, Dixon JE, King PL, Mandeville C, Newman S (2002) SIMS analysis of volatiles in silicate glasses 1. Calibration, matrix effects and comparisons with FTIR. *Chem Geol* 183: 99-114

Helz RT (1973) Phase relations of basalts in their melting ranges at  $p(\text{H}_2\text{O}) = 5$  kbar as a function of oxygen fugacity. *J Petrol* 14: 249-302

- Helz RT (1976) Phase relations of basalts in their melting ranges at  $p(\text{H}_2\text{O}) = 5$  kbar. Part 2: melt compositions. *J Pet* 17: 139-193
- Herzberg C, Feigenson M, Skuba C, Ohtani E (1988) Majorite fractionation recorded in the geochemistry of peridotites from South Africa. *Nature* 332: 823-826
- Hesse M, Grove TL (2003) Absarokites from the western Mexican Volcanic Belt: constraints on mantle wedge conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 146: 10-27
- Himmelberg GR, Loney RA (1995) Characteristics and petrogenesis of Alaskan-type ultramafic-mafic intrusions, southeastern Alaska. USGS Prof Paper 1564, 47 p.
- Hirose K, Kushiro I (1993) Partial melting of dry peridotites at high pressures: determination of compositions of melts segregated from peridotites using aggregates of diamonds. *Earth Planet Sci Lett* 114: 477-489
- Hirose K, Kawamoto T (1995) Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: the effect of  $\text{H}_2\text{O}$  on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planet Sci Lett* 133: 463-473
- Hirose K (1997) Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of  $\text{CO}_2$  in alkali-basalt magma generation. *Geophys Res Letters* 24: 2837-2840
- Hirose K, Kushiro I (1998) The effect of melt segregation on polybaric mantle melting: estimation from the incremental melting experiments. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 107: 111-118
- Hirschmann MM, Stolper EM (1996) A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the "garnet signature" in MORB. *Contrib Mineral Petrol* 124:185-208
- Hirschmann MM, Baker MB, Stolper EM (1998) The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. *Geochim Cosmochim Acta* 62: 883-902
- Hirschmann MM, Ghiorso MS, Stolper EM (1999) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. II. Isobaric variations in melts near the solidus and owing to variable source composition. *J Petrol* 40: 297-313
- Hirschmann MM, Kogiso T, Baker M, Stolper EM (2003) Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite. *Geology* 31: 481-484
- Hoernle K, Schmincke H-U (1993) The petrology of the tholeiites through melilitite nephelinites on Gran Canaria, Canary Islands: crystal fractionation, accumulation and depths of melting. *J Petrol* 34: 573-597
- Hofmann AW (1988) Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet Sci Lett* 90: 297-314
- Holloway JR (1972) The system pargasite- $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}_2$ : a model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid – I. Experimental results to 8 kbar. *Geochim Cosmochim Acta* 37: 351-666

Holloway JR, Burnham CW (1972) Melting relations of basalt with equilibrium water pressure less than total pressure. *J Petrol* 13: 1-29

Holloway JR, Pan V, Gudmundsson G (1992) High-pressure fluid-absent melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ratio and dissolved CO<sub>2</sub>. *Eur J Mineral* 4: 105-114

Holloway JR, Jakobsson S (1986) Volatile solubilities in magmas: transport of volatiles from mantles to planet surfaces. *J Geophys Res* 91D: 505-508

Holm PM, Lou S, Nielsen R (1982) The geochemistry and petrogenesis of the lavas of the Vulsinian district, Roman Province, Central Italy. *Contrib Mineral Petrol* 80: 367-378

Huebner JS (1971) Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. *in Research techniques for high pressures and high temperatures, Ulmer, G ed.* Springer, Berlin, p 123-177

---

## I

---

Irvine TN (1974) Petrology of the Duke Island ultramafic complex, southeastern Alaska. *Geological Society of America Memoir* 138, 240 pp

---

## J

---

Jakobsson S, Oskarsson N (1990) Experimental determination of fluid compositions in the system C-O-H at high P and T and low fO<sub>2</sub>. *Geochim Cosmochim Acta* 54: 355-362

Jakobsson S, Oskarsson N (1994) The system C-O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: an experimental study. *Geochim Cosmochim Acta* 58: 9-17

Jambon A (1994) Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements. *in Volatiles in Magmas, Carroll, M, Holloway, JR ed.* Mineralogical Society of America, p 479-517

Jaques AL, Green DH (1980) Anhydrous melting of peridotite at 0-15 kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. *Contrib Mineral Petrol* 73: 287-310

Johannes WJ, Bell PM, Mao HK, Boettcher AL, Chipman DW, Hays JF, Newton RC, Seifert F (1971) An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction. *Contrib Mineral Petrol* 32: 24-38

Johannes WJ, Bode B (1978) Loss of iron to Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. *Contrib Mineral Petrol* 67: 221-225

Johnson KTM, Kushiro I (1992) Segregation of high-pressure partial melts from peridotite using aggregates of diamond: a new experimental approach. *Geophys Res Lett* 19: 1703-1706

Johnson KTM (1998) Experimental determination of partition coefficients for rare earth and high-field strength elements between clinopyroxene, garnet and basaltic melt at high pressures. *Contrib Mineral Petrol* 133: 60-68

## K

---

Kägi R (2000) The liquid line of descent of hydrous, primary, calc-alkaline magmas under elevated pressure. An experimental approach. PhD thesis, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, 115 pp

Kamenetsky VS, Métrich N, Cioni R (1995) Potassic primary melts of Vulcini (Roman Province): evidence from mineralogy and melt inclusions. *Contrib Mineral Petrol* 120: 186-196

Kamenetsky VS, Clocchiatti R (1996) Primitive magmatism of Mt Etna: insights from mineralogy and melt inclusions. *Earth Planet Sci Lett* 142: 553-572

Kamenetsky VS, Crawford AJ, Eggins SM, Mühe R (1997) Phenocryst and melt inclusion chemistry of near-axis seamounts, Valu Fa Ridge, Lau Basin: insight into mantle wedge melting and the addition of subduction components. *Earth Planet Sci Lett* 151: 205-223

Kamenetsky VS, Crawford AJ (1998) Melt-peridotite reaction recorded in the chemistry of spinel and melt inclusions in basalt from 43°N, Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet Sci Lett* 164: 345-352

Kamenetsky VS, Eggins SM, Crawford AJ, Green DH, Gasparon M, TJ Falloon (1998) Calcic melt inclusions in primitive olivine at 43°N MAR: evidence for melt-rock reaction/melting involving clinopyroxene-rich lithologies during MORB generation. *Earth Planet Sci Lett* 160: 115-132

Kawamoto T, Hirose K (1994) Au-Pd sample containers for melting experiments on iron and water bearing systems. *Eur J Mineral* 6: 381-385

Kay SM, Kay RW (1985) Role of crystal cumulates and the oceanic crust in the formation of the lower crust of the Aleutian arc. *Geology* 13: 461-464

Kennedy AK, Grove TL, Johnson RW (1990) Experimental and major element constraints on the evolution of lavas from Lihir Island, Papua New Guinea. *Contrib Mineral Petrol* 104: 722-734

Kennedy AK, Hart SR, Frey FA (1990) Composition and isotopic constraints on the petrogenesis of alkaline arc lavas: Lihir Island, Papua New Guinea. *J Geophys Res* 95: 6929-6942

King PL, Vennemann TW, Holloway JR, Hervig RL, Lowenstern JB, Forneris JF (2002) Analytical techniques for volatiles: a case study using intermediate (andesitic) glasses. *Am Mineral* 87: 1077-1089

- Kirkpatrick RJ, Robinson GR, Hays JF (1976) Kinetics of crystal growth from silicate melts: anorthite and diopside. *J Geophys Res* 81: 5715-5720
- Koepke J, Feig ST, Snow J, Freise M (2004) Petrogenesis of oceanic plagiogranites by partial melting of gabbros: an experimental study. *Contrib Mineral Petrol* 146: 414-432
- Koga KT, Kelemen PB, Shimizu N (2001) Petrogenesis of the crust-mantle transition zone and the origin of lower crustal wehrlite in the Oman ophiolite. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2: 2000GC000132
- Kogiso T, Tatsumi Y, Shimoda G, Barszczus HG (1997) High  $\mu$  (HIMU) ocean island basalts in souther Polynesia: new evidence for whole mantle scale recycling of subducted oceanic crust. *J Geophys Res* 102: 8085-8103
- Kogiso T, Hirose K, Takahashi E (1998) Melting experiments on homogeneous mixtures of peridotite and basalt: application to the genesis of ocean island basalts. *Earth Planet Sci Lett* 162: 45-61
- Kogiso T, Hirschmann MM (2001) Experimental study of clinopyroxenite partial melting and the origin of ultra-calcic melt inclusions. *Contrib Mineral Petrol* 142: 347-360
- Kogiso T, Hirschmann MM, Frost DJ (2003) High-pressure partial melting of garnet pyroxenite: possible mafic lithologies in the source of ocean-island basalts. *Earth Planet Sci Lett* 216: 603-617
- Kohlstedt DL, Mackwell SJ (1998) Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Z. Phys Chem* 207: 147-162
- Kornprobst J (1969) Contribution à l'étude structurale de la zone interne du Rif. PhD thesis, Paris, 376 pp
- Kress VC, Carmichael ISE (1991) The compressibility of silicate liquids containing  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib Mineral Petrol* 108: 82-92
- Kushiro I (1968) Composition of magmas formed by partial zone melting of the Earth's upper mantle. *J Geophys Res* 73: 619-634
- Kushiro I (1969) The system forsterite-diopside-silica with and without water at high pressures. *Am J Sci* 267: 269-294
- Kushiro I (1974) Melting of hydrous upper mantle and possible generation of andesitic magma: an approach from synthetic systems. *Earth Planet Sci Lett* 22: 294-299
- Kushiro I (1990) Partial melting of mantle wedge and evolution of island arc crust. *J Geophys Res* 95: 15929-15939
- Kushiro I (1996) Partial melting of a fertile mantle peridotite at high pressures: an experimental study using aggregates of diamond. *in Earth processes: reading the isotopic code*, Basu, A, Hart, S ed. *Geophys Monograph* 95: p 109-122

Kushiro I, Walter MJ (1998) Mg-Fe partitioning between olivine and mafic-ultramafic melts. *Geophys Res Lett* 25: 2337-2340

Kushiro I, Mysen BO (2002) A possible effect of melt structure on the Mg-Fe<sup>2+</sup> partitioning between olivine and melt. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 2267-2272

---

## L

---

Lacroix A (1916) Sur quelques roches volcaniques mélanocrates des possessions françaises de l'Océan Indien et du Pacifique. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* 163: 177-183

Langmuir CH, Klein EM, Plank T (1992) Petrological systematics of mid-ocean ridge basalts: constraints on melt generation beneath ocean ridges. *in Mantle flow and melt generation at mid-ocean ridges, Phipps Morgan, J, Blackman, D and Sinton, J ed.* American Geophysical Union, Washington, p 183-280

Laporte D (2004) Physico-chimie des processus magmatiques - approche expérimentale. HDR thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, 92 pp

Laporte D, Toplis M, Seyler M, Devidal J-L (2004) A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite. *Contrib Mineral Petrol* 146: 463-484

LaTourrette T, Hervig RL, Holloway JR (1995) Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. *Earth Planet Sci Lett* 135: 13-30

Laubier M (2003) Etude des inclusions magmatiques dans un basalte de ride de la zone FAMOUS : implications pétrogénétiques. Master thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 50 pp

Lavecchia G, Boncio P (2000) Tectonic setting of the carbonatite-melilitite association of Italy. *Mineralogical Magazine* 64: 583-592

Lee WJ, Wyllie PJ (2000) The system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at 1 GPa, metasomatic wehrlites and primary carbonatite magmas. *Contrib Mineral Petrol* 138: 214-228

Leshner CE, Walker D (1988) Cumulate maturation and melt migration in a temperature gradient. *J Geophys Res* 93: 10295-10311

Libourel G (1999) Systematics of calcium partitioning between olivine and silicate melt: implications for melt structure and calcium content of magmatic olivine. *Contrib Mineral Petrol* 136: 63-80

Longhi J, Walker D, Hays JF (1978) The distribution of Fe and Mg between olivine and lunar basaltic liquids. *Geochim Cosmochim Acta* 42: 1545-1558

Longhi J (2002) Some phase equilibrium systematics of lherzolite melting: I. Geochemistry, Geophysic, Geosystems 3: 2001GC000204

Lykins RW, Jenkins DM (1992) Experimental determination of pargasite stability relations in the presence of orthopyroxene. *Contrib Mineral Petrol* 112: 405-413

---

## M

---

Maaløe S, Sørensen IB, Hertogen J (1986) The trachybasaltic suite of Jan Mayen. *J Petrol* 27: 439-466

Maaløe S, James D, Smedley P, Petersen S, Garmann LB (1992) The Koloa volcanic suite of Kauai, Hawaii. *J Petrol* 33: 761-784

McDade P, Wood BJ, van Westrenen W, Brooker R, Gudmundsson G, Soulard H, Najorka J, Blundy J (2002) Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Mineralogical Magazine* 66: 1021-1028

McKenzie D, Bickle MJ (1988) The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. *J Petrol* 29, 625-679

Maclenan J, McKenzie D, Gronvöld K (2001) Plume-driven upwelling under central Iceland. *Earth Planet Sci Lett* 194: 67-82

Médard E (2000) Genèse des ankaramites d'arc : fusion partielle de pyroxénites ? Approche expérimentale. Master thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 43 pp

Médard E, Schmidt MW, Schiano P (2004) Liquidus surfaces of ultracalcic primitive melts: formation conditions and sources. *Contrib Mineral Petrol* 148: 201-215

Melson WG, O'Hearn T, Kimberly P (1999) Volcanic glasses from sea-floor spreading centers and other deep sea tectonic settings: major and minor element compositions in the Smithsonian www data set. AGU: F1177

Merrill RB, Wyllie PJ (1973) Absorption of iron by platinum capsules in high pressure rock melting experiments. *Am Mineral* 58: 16-20

Métrich N, Clocchiatti R (1996) Sulfur abundance and its speciation in oxidized alkaline melts. *Geochim Cosmochim Acta* 60: 4151-4160

Métrich N, Schiano P, Clocchiatti R, Maury RC (1999) Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth Planet Sci Lett* 167: 1-14

Mossman DJ, Coombs DS, Kawachi Y, Reay A (2000) High-Mg arc-ankaramitic dikes, Greenhills complex, Southland, New Zealand. *Can Mineral* 38: 191-216

Müntener O, Kelemen PB, Grove TL (2001) The role of H<sub>2</sub>O during crystallization of primitive arc magmas under uppermost mantle conditions and genesis of igneous pyroxenites: an experimental study. *Contrib Mineral Petrol* 141: 643-658

Mysen BO, Boettcher AL (1975) Melting of a hydrous mantle: II. Geochemistry of crystals and liquids formed by anatexis of mantle peridotite at high pressures and high temperatures as a function of controlled activities of water, hydrogen and carbon dioxide. *J Petrol* 16: 549-593

---

## N

---

Niida K, Green DH (1999) Stability and chemical composition of paragonitic amphibole in MORB under upper mantle conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 135: 18-40

Niu Y, Hékinian R (1997) Spreading rate dependence of the extent of mantle melting beneath ocean ridges. *Nature* 385: 326-329

Nohda S, Wasserburg GJ (1981) Nd and Sr isotopic study of volcanic rocks from Japan. *Earth and Planetary Sciences Letters* 52: 265-276

---

## O

---

O'Hara MJ (1968) The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. *Earth-Sci Rev* 4: 60-133

O'Hara MJ (1972) Data reduction and projection schemes for complex compositions. in *Progress in experimental petrology - third progress report of research supported by NERC at Edinburgh and Manchester Universities*, ed. p 103-126

Olafsson M, Eggler DH (1983) Phase relations of amphibole, amphibole-carbonate, and phlogopite-carbonate peridotite: petrologic constraints on the asthenosphere. *Earth Planet Sci Lett* 64: 305-315

O'Neill HSC (1987) Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) and magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). *Am Mineral* 72: 67-75

O'Neill HSC, Pownceby MI (1993) Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures. I. An experimental and theoretical assessment of the electrochemical method using stabilized zirconia electrolytes, with revised values for the Fe-"FeO", Co-CoO, Ni-NiO, Cu-Cu<sub>2</sub>O oxygen buffers, and new data for the W-WO<sub>2</sub> buffer. *Contrib Mineral Petrol* 114: 296-314

O'Reilly SY, Griffin WL (1988) Mantle metasomatism beneath western Victoria, Australia: I. Metasomatic processes in Cr-diopside lherzolites. *Geochim Cosmochim Acta* 52: 433-447

Ottolini L, Bottazzi P, Zanetti A, Vannucci R (1995) Determination of hydrogen in silicates by Secondary Ion Mass Spectrometry. *The Analyst* 120: 1309-1313

Ottolini L, Hawthorne FC (2001) SIMS ionization of hydrogen in silicates: a case study of kornepurine. *Journal of Analytical and Atomic Spectrometry* 16: 1266-1270

Ottolini L, Camara F, Hawthorne FC, Stirling J (2002) SIMS matrix effects in the analysis of light elements in silicate minerals: comparison with SREF and EMPA data. *Am Mineral* 87: 1477-1485

## P

---

Pan V, Holloway JR, Hervig RL (1991) The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalt melts. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 1587-1595

Pawley AR, Holloway JR, McMillan P (1992) The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon-oxygen fluids in basaltic melt at low pressure. *Earth Planet Sci Lett* 110: 213-225

Pertermann M, Hirschmann MM (2003) Anhydrous partial melting experiments on MORB-like eclogite: phase relations, phase compositions and mineral-melt partitioning of major elements at 2-3 GPa. *J Petrol* 44: 2173-2201

Pertermann M, Hirschmann MM (2003) Partial melting experiments on a MORB-like pyroxenite between 2 and 3 GPa: constraints on the presence of pyroxenite in basalt source regions from solidus location and melting rate. *J Geophys Res* 108: 2125 DOI:10.1029/2000JB000118

Pichavant M, Mysen BO, Macdonald R (2002) Source and H<sub>2</sub>O content of high-MgO magmas in island arc settings: an experimental study of a primitive calc-alkaline basalt from St. Vincent, Lesser Antilles arc. *Geochim Cosmochim Acta* 66: 2193-2209

Pickering JM, Schwab BE, Johnston AD (1998) Off-center hot spots: double thermocouple determination of the thermal gradient in a 12.7 (1/2 in.) CaF<sub>2</sub> piston-cylinder furnace assembly. *Am Mineral* 83: 228-235

Pickering-Witter JM, Johnston AD (2000) The effects of variable bulk composition on the melting systematic of fertile peridotitic assemblages. *Contrib Mineral Petrol* 140: 190-211

Portnyagin MV, Pletchov PY, Mironov NL, Tetroeva SA (2001) Olivine hosted melt inclusions in Kamchatka lavas: implications for the origin of high-Ca low-Si melt inclusions in island-arc settings. *EUG XI*: 447

Presnall DC, Dixon SA, Dixon JR, O'Donnell TH, Brenner NL, Schrock RL, Dycus DW (1978) Liquidus phase relations on the join diopside-forsterite-anorthite from 1 atm to 20 kbar: their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma. *Contrib Mineral Petrol* 66: 203-220

Presnall DC, Dixon JR, O'Donnell TH, Dixon SA (1979) Generation of mid-ocean ridge tholeiites. *J Petrol* 20: 3-35

## Q

---

Qin Z, Lu F, Anderson TJr (1992) Diffusive reequilibration of melt and fluid inclusions. *Am Mineral* 77: 565-576

---

## R

---

- Renner J, Evans B, Hirth G (2002) Grain growth and inclusion formation in partially molten carbonate rocks. *Contrib Mineral Petrol* 142: 501-514
- Richard M (1986) Géologie et Pétrologie d'un jalon de l'arc Taïwan-Luzon : l'île de Batan (Philippines). Ph.D. thesis, Université de Bretagne Occidentale
- Ringwood AE (1974) The petrological evolution of island arc systems. *Journal of the Geological Society of London* 130: 183-204
- Roberts MP, Pin Ch, Clemens JD, Paquette J-L (2000) Petrogenesis of mafic to felsic plutonic rock associations: the calc-alkaline Quérigut complex, French Pyrenees. *J Petrol* 41: 809-844
- Robie RA, Hemingway BS, Fisher JR (1979) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pa) pressure and higher temperatures.
- Robinson JAC, Wood BJ, Blundy JD (1998) The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. *Earth Planet Sci Lett* 155: 97-111
- Roeder PL, Emslie RF (1970) Olivine-liquid equilibrium. *Contrib Mineral Petrol* 19: 275-289
- Rogers NW, Hawkesworth CJ, Parker RJ, March JS (1985) The geochemistry of potassic lavas from Vulcini, central Italy and implications for mantle enrichment processes beneath the Roman region. *Contrib Mineral Petrol* 90: 244-257

---

## S

---

- Saxena SK, Fei Y (1987) High pressure and high temperature fluid fugacities. *Geochim Cosmochim Acta* 51: 783-791
- Schairer JF, Yoder HS (1969) Critical planes and flow and flow sheet for a portion of the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> having petrological implications. *Carnegie Inst. Washington, Ann Rept Dir Geophys Lab* 202-214
- Schiano P, Bourdon B (1999) On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses. *Earth Planet Sci Lett* 169: 173-188
- Schiano P, Eiler JM, Hutcheon ID, Stolper EM (2000) Primitive CaO-rich, silica-undersaturated melts in island arcs: evidence for the involvement of clinopyroxene-rich lithologies in the petrogenesis of arc magmas. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 1: 1999GC000032
- Schiano P, Clocchiatti R, Ottolini L, Busà T (2001) Transition of Mount Etna lavas from a mantle-plume to an island-arc magmatic source. *Nature* 412: 900-904

- Schiano P (2003) Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Sci Rev* 63: 121-144
- Schiano P, Clocchiatti R, Boivin P, Médard E (2004) The nature of melt inclusions inside minerals in an ultramafic cumulate from Adak volcanic center, Aleutian arc: implications for the origin of high-Al basalts. *Chem Geol* 203: 169-179
- Schiano P, Clocchiatti R, Ottolini L, Sbrana A (2004) The relationship between potassic, calc-alkaline and Na-alkaline magmatism in South Italy volcanoes: a melt inclusion approach. *Earth Planet Sci* 220: 121-137
- Schmidt MW (1996) Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust. *Science* 272: 1927-1930
- Schmidt MW, Green DH, Hibberson WO (2004) Ultracalcic magmas generated from Ca-depleted mantle: an experimental study on the origin of ankaramites. *J Petrol* 45: 531-554
- Schwab BE, Johnston AD (2001) Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility. *J Petrol* 42: 1789-1811
- Serri G, Innocenti F, Manetti P (1993) Geochemical and petrological evidence of the subduction of delaminated Adriatic continental lithosphere in the genesis of the Neogene-Quaternary magmatism of central Italy. *Tectonophysics* 223: 117-147
- Shaw CSJ, Klügel A (2002) The pressure and temperature conditions and timing of glass formation in mantle-derived xenoliths from Baarley, West Eifel, Germany: the case for amphibole breakdown, lava infiltration and mineral - melt reaction. *Mineral Petrol* 74: 163-187
- Sigurdsson IA, Steinthorsson S, Grönvold K (2000) Calcium-rich melt inclusions in Cr-spinels from Borgarfjörður, northern Iceland. *Earth Planet Sci Lett* 183: 15-26
- Sisson TW, Grove TL (1993) Experimental investigations of the role of H<sub>2</sub>O in calc-alkaline differentiation and subduction zone magmatism. *Contrib Mineral Petrology* 113: 143-166
- Sisson TW, Bronto S (1998) Evidence for pressure-release melting beneath magmatic arcs from basalt at Gallunggung, Indonesia. *Nature* 391: 883-886
- Slater L, McKenzie D, Grönvold K, Shimizu N (2001) Melt migration and movement beneath Theistareykir, NE Iceland. *J Petrol* 42: 321-354
- Snoke AW, Quick JE, Bowman HR (1981) Bear Mountain igneous complex, Klamath Mountains, California: an ultrabasic to silicic calc-alkaline suite. *J Petrol* 22: 501-552
- Sobolev AV, Barsukov VL, Nevsorov VN, Slutsky AB (1980) The formation conditions of the high-magnesian olivines from the monomineralic fraction of Luna 24 regolith. *Lunar and Planetary Science Conference 11th*: 105-116
- Sobolev AV, Shimizu N (1993) Ultradepleted primary melt included in olivine from the Mid-Atlantic Ridge. *Nature* 363: 151-154

Sobolev AV, Chaussidon M (1996) H<sub>2</sub>O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: implications for H<sub>2</sub>O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet Sci Lett* 137: 45-55

Soulard H, Provost A, Boivin P (1992) CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (CMASN) at 1 bar from low to high Na<sub>2</sub>O contents; topology of an analogue for alkaline basic rocks. *Chem Geol* 96: 459-477

Sours-Page R, Johnson KTM, Nielsen R, Karsten JL (1999) Local and regional variation of MORB parent magmas: evidence from melt inclusions from the Endeavour Segment of the Juan de Fuca Ridge. *Contrib Mineral Petrol* 134: 342-363

Stolper EM (1980) A phase diagram for mid-ocean ridge basalts: preliminary results and implications for petrogenesis. *Contrib Mineral Petrol* 74: 13-27

Stolper EM, Newman S (1994) The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth Planet Sci Lett* 121: 293-325

Streckeisen A (1973) Plutonic rocks. Classification and nomenclature recommended by the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geotimes* 18: 26-30

## T

---

Takahashi E (1980) Melting relations of an alkali-olivine basalt to 30 kbar, and their bearing on the origin of alkali basalt magmas. *Year Book - Carnegie Institution of Washington* 79: 271-276

Tatsumi Y (1982) Origin of high-magnesian andesites in the Setouchi volcanic belt, southwest Japan II. Melting phase relations at high pressures. *Earth Planet Sci Lett* 60: 305-317

Tatsumi Y, Sakuyama M, Fukuyama H, Kushiro I (1983) Generation of arc basalt magmas and thermal structure of the mantle wedge in subduction zones. *J Geophys Res* 88: 5815-5825

Tatsumi Y, Koyaguchi T (1989) An absarokite from a phlogopite lherzolite source. *Contrib Mineral Petrol* 102: 34-40

Tatsumi Y, Furukawa Y, Yamashita S (1994) Thermal and geochemical evolution of the mantle wedge in the northeast Japan arc 1. Contribution from experimental petrology. *J Geophys Res* 99: 22275-22283

Tatsumi Y, Eggins SM (1995) Subduction zone magmatism. Blackwell Science, Cambridge, 211 pp

Tatsumi Y, Arai R, Ishizaka K (1999) The petrology of a melilite-olivine nephelinite from Hamada, SW Japan. *J Petrol* 40: 497-509

Taylor HPJr (1967) The zoned ultramafic complexes of southeastern Alaska. in *Ultramafic and related rocks*, *Wyllie, P ed.* John Wiley, New York: 96-118

Trønnes RG (1990) Basaltic melt evolution of the Hengill volcanic system, SW Iceland, and evidence for clinopyroxene assimilation in primitive tholeiitic magmas. *J Geophys Res* 95:15893-15910

Tiepolo M, Tribuzio R, Vannucci R (2002) The compositions of mantle-derived melts developed during the Alpine continental collision. *Contrib Mineral Petrol* 144: 1-15

Thibault Y., Holloway J.R. (1994) Solubility of CO<sub>2</sub> in a Ca-rich leucitite: effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity. *Contrib Mineral Petrol* 116: 216-224

Thirwall MF, Graham AM (1984) Evolution of high-Ca, high-Sr C-series basalts from Grenada, Lesser Antilles: the effects of intra-crustal contamination. *J Geol Soc London* 141: 427-445

Turner S, Foden J, George R, Evans P, Varne R, Elburg M, Jenner G (2003) Rates and processes of potassic magma evolution beneath Sangeang Api volcano, East Sunda arc, Indonesia. *J Petrol* 44: 491-515

## U

---

Ulmer P (1986) *Basische und ultrabasische Gesteine des Adamello (Provinzen Brescia und Trento, Norditalien)*. PhD thesis, ETH, Zürich

Ulmer P (1989) The dependence of the Fe<sup>2+</sup>-Mg cation-partitioning between olivine and basaltic liquid on pressure, temperature and composition; an experimental study to 30 kbars. *Contrib Mineral Petrol* 101: 261-273

Ulmer P, Luth RW (1991) The graphite-COH fluid equilibrium in P, T, fO<sub>2</sub> space. An experimental determination to 30 kbar and 1600 °C. *Contrib Mineral Petrol* 106: 265-272

Ulmer P (2001) Partial melting in the mantle wedge - the role of H<sub>2</sub>O in the genesis of mantle-derived "arc-related" magmas. *Phys Earth Planet Int* 127: 215-232

## V

---

Vielzeuf D, Clemens J (1992) The fluid-absent melting of phlogopite + quartz; experiments and models. *Am Mineral* 77: 1206-1222

## W

---

Wagner LR (1960) The major element variation of the layered series of the Skaergaard intrusion and a re-estimation of the average composition of the hidden layered series and of the successive residual magmas. *J Petrol* 1: 364-398

Wallace ME, Green DH (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335: 343-346

Wallace ME, Green DH (1991) The effect of bulk rock composition on the stability of amphibole in the upper mantle: implications for solidus positions and mantle metasomatism. *Mineral Petrol* 44: 1-19

Walter MJ (1998) Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere. *J Petrol* 39: 29-60

Wasylenki LE, Baker M, Hirschmann MM, Stolper EM (1996) The effect of source depletion on equilibrium mantle melting. *EOS Transactions, American Geophysical Union* 77: F847

Wasylenki LE (1999) Partial melting of depleted peridotite in the Earth's upper mantle and implications for generation of mid-ocean ridge basalts. PhD thesis, Californian Institute of Technology, Pasadena, pp

Wasylenki LE, Baker MB, Kent AJR, Stolper EM (2003) Near-solidus melting of the shallow upper mantle: partial melting experiments on depleted peridotite. *J Petrol* 44: 1163-1191

Watson EB (1994) Diffusion in volatile-bearing magmas. *in Volatiles in magmas, Carroll, M and Holloway, J ed.* Mineralogical Society of America, Fredericksburg, p 371-411

Watson EB, Wark DA, Price JD, van Orman JA (2002) Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. *Contrib Mineral Petrol* 142: 640-652

Weast RC, Selby SM, Hodgman CD (1966) Handbook of chemistry and physics. The Chemical Rubber Co, Cleveland

Wendlandt RF, Mysen BO (1980) Melting phase relations of natural peridotite + CO<sub>2</sub> as a function of degree of partial melting at 15 and 30 kbar. *Am Mineral* 65: 37-44

White WM, Hofmann AW (1982) Mantle heterogeneity and isotopes in oceanic basalts. *Nature* 295: 363-364

Wilson M, Rosembaum JM, Dunworth EA (1995) Melilitites: partial melts of the thermal boundary layer? *Contrib Mineral Petrol* 119: 181-196

Wyllie PJ, Huang WL (1976) Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> at mantle pressures with geophysical and petrological applications. *Contrib Mineral Petrol* 54: 79-107

## Y

---

Yaxley GM, Crawford AJ, Green DH (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet Sci Lett* 107: 305-317

Yoder HSJr, Tilley CE (1962) Origin of basalt magmas: an experimental study of natural and synthetic rock systems. *J Petrol* 3: 342-532

---

## Z

---

Zamora D (2000) Fusion partielle de la croûte océanique subductée. Approche expérimentale et géochimique. PhD thesis, Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, 276 pp

Zhang Y, Stolper EM (1991) Water diffusion in basaltic melt. *Nature* 351: 306-309

Zhang Y, Stolper EM, Wasserburg GJ (1991) Diffusion of water in rhyolitic glasses. *Geochim Cosmochim Acta* 55: 441-456

Zhang Y, Stolper EM, Ihinger PD (1995) Kinetics of the reaction  $\text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2\text{OH}$  in rhyolitic and albite glasses: preliminary results. *Am Mineral* 80: 593-612