HAL
archives-ouvertes.fr

Rôle du phlogopite sur la genèse de magmas riches en potassium : approche expérimentale

Pierre Condamine

▶ **To cite this version:**

Pierre Condamine. Rôle du phlogopite sur la genèse de magmas riches en potassium : approche expérimentale. Géochimie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. <NNT : 2015CLF22596>. <tel-01368051>

HAL Id: tel-01368051

https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01368051

Submitted on 12 Oct 2016

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.

N° d'Ordre : D.U. 2596

UNIVERSITE BLAISE PASCAL

U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N° 831

THESE

Soutenue le 18 septembre 2015

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Pétrologie

par

Pierre CONDAMINE

Titulaire du Master 2 Recherche :

« Magmas et Volcans »

Rôle du phlogopite sur la genèse de magmas riches en potassium : Approche expérimentale

Othmar MÜNTENER	Université de Lausanne	Rapporteur
Bruno SCAILLET	Université d'Orléans	Rapporteur
Dmitri IONOV	Université de Montpellier	Examinateur
Hervé MARTIN	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examinateur
Etienne MEDARD	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Didier LAPORTE	Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

ἕν οἶδα ὅτι οὐδὲν οἶδα
Socrate

Sommaire

Résumé **9**

Abstract **11**

Introduction **13**

Contexte de l'étude **13**

Problématique scientifique **14**

Plan de thèse **14**

Partie I. Les liquides riches en K_2O **17**

I.1. Les liquides riches en K_2O **18**

I.1.1. Définition des liquides riches en K_2O 18

I.1.2. Lamproïtes 21

I.1.3. Kamafugites 22

I.1.4. Séries potassique et ultrapotassique types « Province Romaine » 24

I.1.5. Série ultrapotassique transitionnelle 26

I.1.6. Série shoshonitique 27

I.1.7. Autres types de liquides riches en K_2O 28

I.1.8. Conclusion et remarques sur la classification des liquides riches en K_2O 32

I.2. Origine mantellique des liquides riches en K_2O **33**

I.2.1. Sources de K_2O dans le manteau 33

I.2.2. Composition de la source 35

I.2.3. Rôle de la pression 36

I.2.4. Rôle des éléments volatils 38

I.3. Approche scientifique **42**

I.3.1. Problématique des liquides primaires 42

I.3.2. Expérimentation et modélisation 43

I.3.3. Problématique scientifique 44

Partie II. Méthodes expérimentales et analytiques **45**

II.1. Méthodes expérimentales 46
II.1.1. Matériaux de départ 46
II.1.2. Expérimentation en piston-cylindre 49
II.1.3. Extraction des liquides 66
II.1.4. Atteinte des équilibres thermodynamiques 79
II.2. Méthodes analytiques 88
II.2.1. Préparation et étude préliminaire des charges 88
II.2.2. Analyse des éléments majeurs 89
II.2.3. Analyse des éléments en traces 95
II.2.4. Analyse des éléments volatils 96

Partie III. Rôle du phlogopite sur la fusion du manteau (domaine du spinelle) 105
III.1. Stabilité des phases hydratées dans le manteau 106
III.1.1.Stabilité de la pargasite 107
III.1.2. Stabilité du phlogopite 109
III.1.3. Stabilité des autres phases hydratées dans le manteau 116
III.2. Fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa 120
III.2.1. Résumé 121
III.2.4. Abstract 122
III.2.3. Introduction 122
III.2.4. Methods 123
III.2.5. Results 125
III.2.6. Discussion 130
III.2.7. Conclusions 132
III.2.8. References 133
III.2.9. Supplementary materials 135

Partie IV. Rôle du phlogopite sur la fusion du manteau (domaine du grenat) 143
IV.1. Fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa 144
IV.1.1. Résumé 145
IV.1.2. Abstract 146
IV.1.3. Keywords 146
IV.1.4. Introduction 146
IV.1.5. Methods 148

IV.1.6. Results 159
IV.1.7. Discussion 166
IV.1.8. Conclusion 180
IV.2. Rôle de la proportion de phlogopite sur la fusion du manteau 181
IV.2.1. Présentation de pMELTS 181
IV.2.2. Rôle sur les relations de phases 183
IV.2.3. Rôle sur la composition des liquides 190
IV.2.4. Conclusion 197

Partie V. Fusion de phlogopite pur et formation de liquides ultrapotassiques 199
V.1. Approche expérimentale de la fusion du phlogopite pur 200
V.1.1. Introduction 200
V.1.2. Méthodes expérimentales 202
V.1.3. Résultats expérimentaux 203
V.1.4. Discussion 211
V.1.5. Conclusion 219
V.2. Production de liquides riches en K_2O dans le manteau terrestre 220
V.2.1. Rôle des assemblages mantelliques 220
V.2.2. Rôle des éléments volatils (H_2O, CO_2, F) 222
V.2.3. Cas des sources à phlogopite et amphibole 225
V.2.4. Bilan 226

Partie VI. Rôle du phlogopite et de l'amphibole sur le partage des éléments en traces 231
VI.1. Rôle des phases hydratées sur le partage des éléments en traces 232
VI.1.1. Introduction 232
VI.1.2. Méthodes expérimentales 233
VI.1.3. Résultats expérimentaux 238
VI.1.4. Discussion 251
VI.1.5. Conclusion 253
VI.2. Rôle des phases hydratées sur le partage du fluor 254
VI.2.1. Résumé 254
VI.2.2. Introduction 254
VI.2.3. Méthodes expérimentales 256
VI.2.4. Résultats expérimentaux 258

VI.2.5. Discussion 264
VI.2.6. Conclusion 270

Conclusion générale 271
Production de liquides riches en K_2O dans le manteau péridotitique 271
Modèles alternatifs de fusion par veines 273
Source des liquides riches en K_2O 273
Perspectives scientifiques 274

Références 275

Résumé

Des liquides riches en K_2O (K_2O > 2 pds. % ; K_2O/Na_2O > 1) sont observés dans la majeure partie des contextes géodynamiques sur Terre. Ces liquides sont principalement caractérisés par leurs teneurs en K_2O variant entre 3 et 13 pds. % et des rapports K_2O/Na_2O de 1 – 40. Les compositions chimiques des différents groupes de liquides riches en K_2O observés sont extrêmement variables, depuis des termes très sous-saturés en silice (kamafugites, kimberlites, lamproïtes madupitiques à olivine) à des termes sur-saturés en silice (shoshonites, lamproïtes à phlogopite). Ces fortes teneurs en K_2O et les rapports K_2O/Na_2O élevés ne peuvent pas être obtenus par la fusion de péridotites fertiles ou réfractaires.

Des expériences de fusion partielle en piston-cylindre ont été réalisées sur des péridotites à phlogopite ± amphibole dans les domaines de stabilité du spinelle et du grenat (1 et 3 GPa) afin de déterminer la capacité du manteau lithosphérique à produire des liquides riches en K_2O. La présence de faibles teneurs en fluor dans le matériel de départ stabilise le phlogopite à des températures supérieures aux études antérieures. Les faibles degrés de fusion obtenus à 1 GPa sont sur-saturés en silice et leur teneur en K_2O est tamponnée à 4 – 6 pds. % par la présence de phlogopite résiduel pour des péridotites fertile et réfractaire, respectivement. Les expériences réalisées à 3 GPa montrent que les premiers degrés de fusion sont sous-saturés en silice mais plus riches en K_2O (6 – 8 pds. % pour la lherzolite et la harzburgite, respectivement) que dans le domaine du spinelle, démontrant l'importance de la pression sur la genèse de liquides riches en K_2O. Les modélisations réalisées montrent également que l'augmentation de la proportion de phlogopite dans la source ne modifie pas la teneur en K_2O des liquides formés mais diminue leurs rapports K_2O/Na_2O. Par conséquent, la fusion de péridotite à phlogopite dans la gamme de pression étudiée ne permet pas d'obtenir des liquides aussi riches en K_2O que certains lamproïtes et kamafugites. Une série d'expériences réalisée sur du phlogopite pur à 1 et 3 GPa montrent que les liquides dérivés de telles sources sont très riches en K_2O (12 – 14 pds. %) et comparables aux lamproïtes. Les différentes lithologies dans le manteau ne permettent cependant pas d'expliquer la grande gamme de composition des liquides riches en K_2O et nécessitent des conditions riches en éléments volatils (H_2O, CO_2, F) et des fugacités d'oxygène réductrices.

Mots clés : *Potassique ; Ultrapotassique ; Phlogopite ; Pargasite ; Lamproïte ; Fluor*

Abstract

K_2O-rich melts (K_2O > 2 wt. %; K_2O/Na_2O > 1) have been described in all of the major geodynamic settings on Earth. These melts are mainly characterized by their huge K_2O content, ranging between 2 – 13 wt. % and K_2O/Na_2O ratios of 1 – 40. The chemical compositions of the different K_2O-rich melt groups span a very high variability, from strongly silica undersaturated melts (kamfugites, kimberlites, madupitic lamproites) to silica-rich terms (shoshonites, phlogopite lamproites). These very high K_2O contents together with strong K_2O/Na_2O ratios cannot be derived from partial melting of fertile or depleted peridotites.

Partial melting experiments have been conducted in piston cylinder apparatus on phlogopite ± amphibole-peridotite in the spinel and garnet stability fields (1 – 3 GPa) in order to determine the ability of the lithospheric mantle to produce K_2O-rich melts. The presence of small amounts of fluorine in the starting material leads to stabilize phlogopite at higher temperatures than previously determined. The first degrees of melting at 1 GPa are silica-rich and their K_2O contents are buffered to 4 – 6 wt. % in the presence of residual phlogopite, depending on the source fertility (lherzolite and harzburgite, respectively). In the garnet stability field at 3 GPa, low-degree melts are silica-undersaturated but are enriched in K_2O, compared to the garnet stability field: from 6 to 8 wt. % in lherzolite and harzburgite sources, respectively. These results suggest that pressure is a key parameter in the mantle to produce K_2O-rich melts. Partition coefficient modelings show that increasing the phlogopite proportion in the mantle source does not modify the K_2O content of derived melts, but decreases their K_2O/Na_2O ratios. Consequently, partial melting of phlogopite-peridotite in this range of pressure cannot accounts for the highest K_2O contents observed in natural lamproites and kamafugites. A series of experiments has been realized on pure phlogopite at 1 and 3 GPa, showing that derived melts are strongly enriched in K_2O (12 – 14 wt. %) and share chemical affinities with lamproites. Peridotite or pyroxenite melting in the presence of phlogopite, however, do not permit to reproduce the high chemical variability of natural K_2O-rich melts requires volatile-rich conditions (H_2O, CO_2, F) and reduced oxygen fugacities.

Keywords: *Potassic; Ultrapotassic; Phlogopite; Pargasite; Lamproite; Fluorine*

Introduction

Contexte de l'étude

La majorité des magmas émis à la surface de la Terre sont issus de magmas dits primaires qui évoluent, depuis leur formation dans le manteau, par des processus de cristallisation fractionnée ou d'assimilation. Depuis la fin du XIXème siècle, la grande variabilité des laves observées a attiré la curiosité de nombreux pétrologues (Judd 1887 ; Hussak 1890 ; Iddings 1895 ; Washington 1906) qui ont rapidement tenté de classer, à partir de critères géochimiques, ces roches. C'est particulièrement le cas pour les laves riches en K_2O avec la description de roches à leucite en Australie par Judd (1887), de la série shoshonite par Iddings (1895), des kamafugites Italiennes par Sabatini (1899) ou encore des leucitites (Washington 1906). Dès les années 1960 – 1970, des études expérimentales ont été menées (Yoder et Tilley 1962 ; Kushiro et al. 1968 ; O'Hara 1968), notamment grâce au développement d'appareils permettant de reproduire les conditions de haute pression – haute température (Boyd et England 1960). Ces premiers travaux expérimentaux ont permis d'établir un modèle général dans lequel les magmas basaltiques sont issus de la fusion partielle du manteau lherzolitique.

Quelques années plus tard, la grande variabilité chimique observée dans les laves de nombreux contextes géodynamiques tels que les zones d'accrétion (dorsales médio-océaniques, rifts continentaux) ou encore les zones de recyclage de la lithosphère océanique (zones de subduction) a fait naître de nombreuses hypothèses : variabilité chimique de la source et variabilité des conditions de fusion dans le manteau. Des études expérimentales ont par exemple permis de comprendre que des paramètres tels que la température, la pression ou encore la présence d'éléments volatils aboutissait à une modification de la composition des liquides (Mysen et Boettcher 1975a ; Jaques et Green 1980). La géochimie a quant à elle permis de mettre en avant les hétérogénéités du manteau grâce à l'utilisation des compositions isotopiques (e.g. Allègre et Turcotte 1986). En parallèle, des modèles ont été développés afin de comprendre le rôle du recyclage de la croûte océanique dans les zones de subduction sur la géochimie du manteau (e.g. Edgar 1980 ; Wyllie et Sekine 1982).

Ces modèles géodynamiques introduisent la notion de cycles et d'échanges entre les différentes enveloppes terrestres (e.g. Wyllie et Sekine 1982). De nombreux auteurs évoquent alors la présence de minéraux, notamment des phases hydratées alcalines (amphibole, phlogopite), qui se stabilisent dans le manteau sous l'effet du recyclage lithosphérique et qui pourraient ainsi modifier les mécanismes de fusion du manteau lithosphérique ainsi que la composition des magmas formés (e.g. Kushiro et al. 1967 ; Yoder et Kushiro 1969 ; Flower 1971).

Problématique scientifique

Des liquides riches en K_2O (K_2O > 2 pds. % ; K_2O/Na_2O > 1) ont été observés sous forme d'inclusions magmatiques et de laves dans la majorité des contextes géodynamiques (Foley et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Gupta 2015 et références incluses). Ces liquides primitifs ont des compositions extrêmement variées et sont caractérisés par des teneurs en K_2O très élevées (2 – 13 pds. %) et par des rapports K_2O/Na_2O de 1 – 40. Ces caractéristiques ne peuvent pas être dérivées de la fusion partielle de péridotites et nécessitent la fusion de sources mantelliques plus exotiques.

L'objectif de cette thèse est de déterminer, en adoptant une approche expérimentale, quelle est la capacité des péridotites à phlogopite à produire de tels liquides riches en K_2O ? Quelles conditions sont favorables à la formation de ces liquides : hétérogénéités dans la source, conditions P – T de fusion, présence d'éléments volatils, fugacité d'oxygène… Quelles informations ces liquides riches en K_2O fournissent-ils sur les conditions physico-chimiques du manteau terrestre ?

Plan de thèse

Ce manuscrit de thèse est organisé en 6 parties brièvement présentées ci-dessous :

- La **partie I** est une synthèse bibliographique des compositions de liquides riches en K_2O observées sur Terre. Différentes occurrences sont décrites afin de dégager une classification des liquides potassiqes à ultrapotassiques. Le cycle du potassium dans le manteau est également discuté en parallèle des mécanismes de pétrogenèse proposés pour expliquer ces compositions particulières. L'approche scientifique adoptée est enfin détaillée.
- La **partie II** détaille dans un premier temps les techniques expérimentales adoptées. Les conditions expérimentales en piston-cylindre sont détaillées pour discuter des spécifités de l'expérimentation en présence d'éléments volatils. Les techniques analytiques qui ont permis de caractériser les produits expérimentaux en éléments majeurs, volatils et en traces sont ensuite exposées.
- La **partie III** propose dans un premier temps une revue de la stabilité des phases hydratées alcalines dans le manteau supérieur afin de mieux appréhender le recyclage du potassium à haute pression. Dans un deuxième temps, l'étude expérimentale des relations de phases et des produits de fusion de péridotites à phlogopite enrichies et réfractaires dans le domaine de stabilité du spinelle (1 GPa), présentée sous la forme d'un article publié dans *Earth and Planetary Science Letters*. Cette étude permet de discuter de la formation des liquides potassiques à ultrapotassiques retrouvés en domaine post-collisionnel.
- La **partie IV** est une étude expérimentale des relations de phases et des liquides silicatés produits par fusion de péridotites à phlogopite enrichies et réfractaires dans le domaine de stabilité du

grenat (3 GPa), présentée sous la forme d'un article sousmis à *Contributions to Mineralogy and Petrology*. S'en suit une discussion, à partir de modélisations pMELTS et des données expérimentales disponibles, abordant le rôle de la proportion de phlogopite sur les relations de phases et la composition des liquides silicatés. Ces deux-sous parties permettent d'aborder la pétrogenèse de différents groupes de roches ultrapotassiques (type Province Romaine et transitionnels).

- La **partie V** est une étude expérimentale des relations de phases et des liquides silicatés produits par fusion de phlogopite à 1 et 3 GPa, permettant de discuter la pétrogenèse du groupe ultrapotassique des lamproïtes. La deuxième sous-partie est une synthèse de la capacité du manteau terrestre à produire des liquides riches en K_2O. Les rôles des assemblages mantelliques étudiés par le passé et des éléments volatils sur les teneurs en K_2O des liquides dérivés sont abordés. Cette sous-partie permet également d'aborder le cas du groupe ultrapotassique des kamafugites.
- La **partie VI** présente d'abord les résultats préliminaires d'une étude expérimentale portant sur la détermination des coefficients de partage entre phases hydratées alcalines (amphibole, phlogopite) et liquides silicatés représentatifs de faibles taux de fusion en équilibre avec des péridotites à spinelle et grenat (1 et 3 GPa). Une grande variété d'éléments en traces (terres rares, métaux de transition, LILE, HFSE) a été étudiée. Dans un second temps, le partage du fluor entre ces mêmes phases hydratées et une grande variété de liquides silicaté. Cette sous-partie permet de discuter le lien étroit observé entre teneurs en K_2O et en F des liquides potassiques à ultrapotassiques.

Partie I. Les liquides riches en K_2O

Cette première partie est une introduction générale à l'étude des liquides riches en K_2O, depuis leur reconnaissance dans de nombreux contextes géodynamiques jusqu'aux hypothèses développées afin d'en expliquer leur large spectre de compositions. La définition de ces liquides riches en K_2O est suivie d'une discussion (sous-partie I.1) sur les classifications qui ont été proposées par le passé et qui permettent aujourd'hui de considérer quatre groupes majeurs : les shoshonites, les séries potassique (KS) et ultrapotassiques (HKS) Italiennes, les lamproïtes et les kamafugites. Les sources de K_2O dans le manteau supérieur sont abordées dans la sous-partie I.2. Les hypothèses qui ont été proposées afin d'expliquer la grande variété de compositions et de contextes géodynamiques dans lesquels sont retrouvés ces liquides riches en K_2O sont ensuite discutées. Enfin, l'approche scientifique adoptée pour étudier la genèse de ces liquides riches en K_2O dans le manteau est argumentée dans la sous-partie I.3.

I.1. Les liquides riches en K_2O

I.1.1. Définition des liquides riches en K_2O

I.1.2. Lamproïtes

I.1.3. Kamafugites

I.1.4. Séries potassique et ultrapotassique types « Province Romaine »

I.1.5. Série ultrapotassique transitionnelle

I.1.6. Série shoshonitique

I.1.7. Autres types de liquides riches en K_2O

I.1.8. Conclusion et remarques sur la classification des liquides riches en K_2O

I.2. Origine mantellique des liquides riches en K_2O

I.2.1. Sources de K_2O dans le manteau

I.2.2. Composition de la source

I.2.3. Rôle de la pression

I.2.4. Rôle des éléments volatils

I.3. Approche scientifique

I.3.1. Problématique des liquides primaires

I.3.2. Expérimentation et modélisation

I.3.3. Problématique scientifique

I.1. Les liquides riches en K_2O

I.1.1. Définition des liquides riches en K_2O

I.1.1.1. Définition

Bien que les roches riches en K_2O et d'origine supposée mantellique soient volumétriquement très limitées à la surface de la Terre (e.g. Peccerillo 2005), elles ont été observées très tôt dans de nombreux contextes géodynamiques (Judd 1887 ; Hussak 1890 ; Iddings 1895 ; Washington 1906 ; Holmes et Harwood 1937). Très tôt, les auteurs ont tenté de caractériser ces roches afin de distinguer leurs teneurs en K_2O particulières. Par exemple, Johannsen (1939) a défini une roche comme étant potassique dès lors que son rapport molaire K_2O/Na_2O était compris entre 1 et 3. Cette notion a ensuite évolué, aboutissant à différencier des roches potassiques et ultrapotassiques (Carmichael et al. 1974 ; Bogatikov et al. 1985 ; Bergman 1987). De manière générale, le spectre de composition des liquides riches en K_2O (2 – 13 pds. %) est très large puisqu'il varie de compositions très sous-saturées en silice (~ 35 pds. % SiO_2) à sur-saturées en silice (> 60 pds. % SiO_2).

Toute roche contenant des éléments alcalins peut être désignée comme appartenant à une série sodique ou potassique. Cependant, la définition établie par Foley et al. (1987) et qui est largement utilisée aujourd'hui différencie les roches potassiques (K_2O/Na_2O > 1) des roches ultrapotassiques (K_2O > 3 pds. % ; K_2O/Na_2O > 2), pour des teneurs en MgO > 3 pds. %. Foley et al. (1987) n'ont cependant pas établi de teneur minimale en K_2O pour les roches potassiques. Selon Peccerillo (1992, 2005), les roches potassiques sont définies par une teneur en K_2O > 2 pds. %, un rapport K_2O/Na_2O = 1,0 – 2,5 pour des concentrations en MgO > 3 – 4 pds. % et en SiO_2 < 55 – 57 pds. %. Les roches ultrapotassiques ont une teneur en K_2O > 3 pds. % et un rapport K_2O/Na_2O > 2,5 – 3,0. Ces teneurs minimales en MgO et SiO_2 permettent d'exclure les roches de sources crustales et les roches acides dont les teneurs élevées en K_2O et les rapports K_2O/Na_2O témoignent de l'évolution par cristallisation fractionnée ou par assimilation et ne signifient pas que les liquides parentaux soient riches en K_2O. Cependant, les teneurs maximales en SiO_2 convenues par Peccerillo (1992, 2005) ne permettent pas d'intégrer l'étude de nombreux liquides riches en K_2O (> 3 pds. %), MgO (> 3 pds. %) et sur-saturés en silice (> 60 pds. %) des domaines post-collisionnel et dont l'origine est supposée mantellique (Pearce et Houjun 1988; Harris et al. 1994; Chung et al. 2001; Lustrino et Wilson 2007).

Les définitions établies par Foley et al. (1987) seront par conséquent utilisées dans cette thèse, conjointement à la teneur en K_2O minimale des roches potassiques (K_2O > 2 pds. %) établie par Peccerillo (1992, 2005). De plus, selon les définitions de Foley et al. (1987), les roches ultrapotassiques peuvent être considérées comme potassiques. Pour plus de clarté dans la suite de cette thèse, les laves et inclusions magmatiques seront réunies sous le terme de liquides riches en K_2O. Les

termes de liquides potassiques et liquides ultrapotassiques permettront de désigner spécifiquement l'un des deux groupes définis par Foley et al. (1987) :

- liquide potassique : MgO > 3 pds. %, K_2O > 2 pds. % et K_2O/Na_2O > 1.
- liquide ultrapotassique : MgO > 3 pds. %, K_2O > 3 pds. % et K_2O/Na_2O > 2.

I.1.1.2. Classification

La grande variabilité de compositions chimiques des liquides riches en K_2O a été observée dans la plupart des contextes géodynamiques. Pour ces raisons, ces liquides ont fait l'objet de nombreuses classifications au cours des dernières décennies, principalement basées sur leur chimie ou sur leur minéralogie. La description de ces laves dans des localités types a également abouti à multiplier les noms et à rendre la nomenclature des roches riches en K_2O très confuse, critiquée et ne fait l'objet d'aucun consensus aujourd'hui (Mitchell et Bergman 1991 ; Peccerillo 1992 ; Gupta 2015). Cette thèse ayant pour principal objet d'étude des verres silicatés expérimentaux, les différentes classifications basées sur la minéralogie des roches riches en K_2O (Woolley et al. 1996 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Le Maître et al. 2002) ne sont pas détaillées dans cette partie.

Les roches riches en K_2O ont tout d'abord été classées à partir de leur teneur en K_2O par Appleton (1972) puis Peccerillo et Taylor (1976). Cette classification a été particulièrement utilisée pour les roches d'Italie (Rogers et al. 1985) et d'Indonésie (Edwards et al. 1994). Sous les recommandations de l'IUGS ('International Union of Geological Sciences'), Le Bas et al. (1986) ont ensuite établi une classification basée sur les teneurs en SiO_2 et en éléments alcalins des roches (diagramme TAS ; Figure I.1) : pour les roches riches en K_2O (K_2O/Na_2O > 1), Le Bas et al. (1986) ont suggéré d'aposer le suffixe « potassique ». Cependant, cette classification ignore les autres éléments majeurs, aboutissant à classer des liquides de contextes géodynamiques très différents dans des champs identiques. Foley et al. (1987), à partir d'une base de données d'environ 800 analyses, ont défini les roches potassiques à partir de critères chimiques (voir I.1.1.1). A partir de ces définitions, Foley et al. (1987) ont distingué 3 groupes de roches ultrapotassiques : les lamproïtes (I), les kamafugites (II) et les roches type Province Romaine (III). Cette classification a cependant des limites (e.g. Conticelli et Peccerillo 1992 ; Gupta 2015), notamment car un quatrième groupe transitionnel est identifiable, intermédiaire en composition aux groupes I et III. De plus, cette classification ne permet pas de distinguer les contextes géodynamiques spécifiques de formation de ces liquides et les quatre groupes de roches ont ainsi parfois été observés dans des aires très limitées (e.g. en Italie ; Gupta 2015).

Plus récemment, Peccerillo (2005) a proposé de diviser les roches riches en K_2O en cinq groupes majeurs découpés à partir du diagramme TAS (Le Bas et al. 1986) et formant un continuum de teneurs en K_2O : les shoshonites, la série potassique de type Romain (KS), la série ultrapotassique

de type Romain (HKS), les lamproïtes et les kamafugites. Bien que ce découpage permette en partie de distinguer les conditions de pétrogenèse de chacun de ces groupes, la Figure I.1 montre que les champs de compositions chimiques se recoupent en partie. Mitchell et Bergman (1991) ont eux regroupés les deux séries de type Romain sous l'appellation de type Province Romaine, comme précédemment proposé par Foley et al. (1987). Ces auteurs ont également distingué les groupes de roches potassiques suivants : les kimberlites, les lamprophyres et les roches plutoniques riches en K_2O.

Par conséquent, la classification des laves ultrapotassiques établie par Foley et al. (1987) sera utilisée dans la suite de cette thèse. Elle est complétée par le découpage réalisé par Mitchell et Bergman (1991) pour les laves et roches intrusives potassiques afin d'englober la totalité des liquides riches en K_2O observés dans la nature. Les 8 groupes de liquides riches en K_2O résultant de ces classifications sont présentés dans les paragraphes suivants (I.1.2 à I.1.6). Etant donné que 8 groupes se dégagent de cette classification, chacun des groupes fera l'objet d'une présentation synthétique de leur occurrence, de leur chimie en éléments majeurs, volatils et traces. L'étude des éléments en traces des liquides riches en K_2O n'étant pas l'objectif de cette thèse, les compositions en éléments en traces des différents groupes ne feront pas l'objet d'une discussion approfondie.

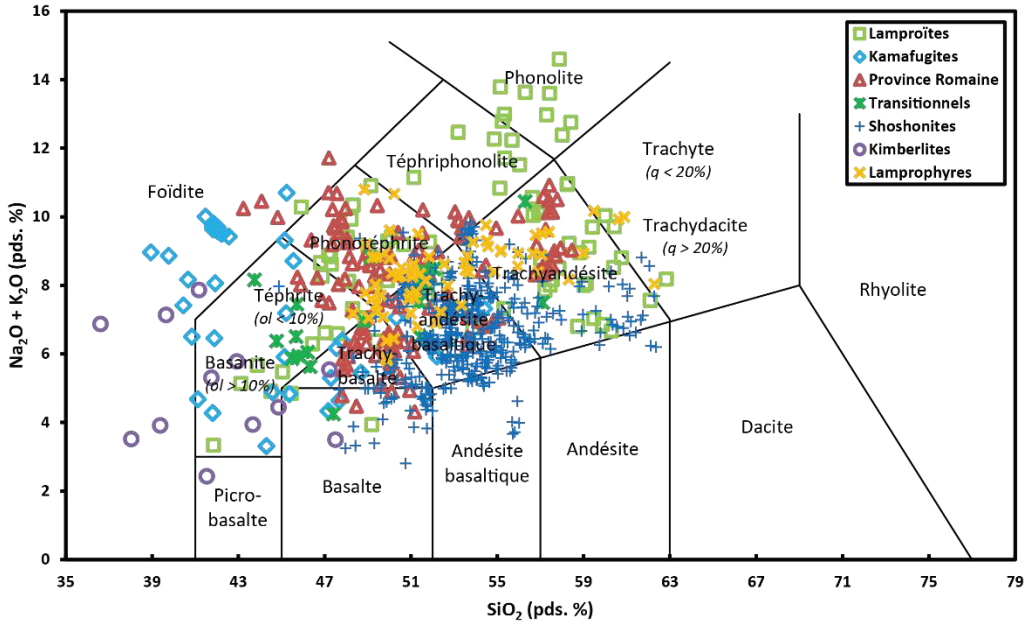

Figure I.1. Diagramme TAS illustrant les compositions en éléments alcalins ($Na_2O + K_2O$) et SiO_2 des sept groupes majeurs de liquides riches en K_2O, tels que décrits par Peccerillo (2005) et Mitchell et Bergman (1991). Les données couvrent seulement quelques localités pour les lamproïtes (Jaques et al. 1986 ; Mirnejad et Bell 2006 ; Prelević et al. 2008), kamafugites (Peccerillo 2005 ; Gupta 2015), Province Romaine (Kamenetsky et al. 1995 ; Schiano et al. 2004 ; Peccerillo 2005), transitionnels (Feldstein et Lange 1999), shoshonites (Morrison 1980), kimberlites (Smith et al. 1985) et lamprophyres (Carmichael et al. 1996 ; Maria et Luhr 2008).

I.1.2. Lamproïtes

Les lamproites correspondent au groupe I des roches ultrapotassiques décrites par Foley et al. (1987). Ce sont les laves qui présentent les enrichissements en K_2O les plus extrêmes (jusqu'à 12 pds. % ; Mirnejad et Bell 2006). Ces laves représentent de très faibles volumes de roches uniquement observés en domaine intraplaque (USA, Groenland, Inde, Australie, Antarctique, Afrique du Sud ou encore Russie) et en domaine post-collisionnel (Turquie, Espagne, Maroc ou encore Italie) (Bergman 1987 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Mirnejad et Bell 2006 ; Egorov et al. 2006 ; Gupta 2015). Les localitées les mieux documentées sont Leucite Hills (USA ; Mitchell et Bergmann 1991 ; Mirnejad et Bell 2006), West Kimberley (Australie ; Jaques et al. 1986), dans la zone Bétique – Rif (Espagne – Maroc ; Benito et al. 1999 ; Duggen et al. 2005 ; Prelević et al. 2008) ou encore dans les Apennines (Italie ; Conticelli et Peccerillo 1992). La minéralogie des lamproïtes est principalement constituée de : phlogopite, richtérite potassique, olivine, leucite, sanidine, diopside et orthopyroxène dont les différents assemblages ont abouti à une très grande variété de noms, souvent dérivés des localités types (Mitchell et Bergman 1991 ; Le Maitre et al. 2002).

En terme de composition en éléments majeurs, les lamproïtes ont des compositions sous-saturées à sur-saturées en silice généralement pauvres en Al_2O_3 (< 11 pds. %) et CaO (< 7 pds. %) (Figure I.2 ; Foley et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991). Leur richesse en K_2O (2 – 12 pds. % ; Mirnejad et Bell 2006) et leur teneur très faible en Na_2O (< 2 pds. %) aboutit à des rapports K_2O/Na_2O extrêmes (4 – 40 ; Figure I.3). Les lamproïtes sont également définies comme des roches peralcalines avec un rapport molaire $(K_2O + Na_2O) / Al_2O_3 > 1$. La plupart des lamproïtes sont généralement si riches en K_2O que le rapport K_2O/Al_2O_3 est supérieur à 0,8 – 1 (roches perpotassiques). La teneur en SiO_2 varie fortement entre deux pôles généralement associés géographiquement : les lamproïtes madupitiques à olivine (≤ 50 pds. % SiO_2) et les lamproïtes à phlogopite (50 – 60 pds. % SiO_2) (Mitchell et Bergman 1991 ; Woolley et al. 1996). Les teneurs en MgO varient également énormément entre les deux pôles : 3 – 13 pds. % MgO pour les lamproïtes à phlogopite et 10 – 30 pds. % MgO pour les lamproïtes madupitiques à olivine (Foley et al. 1987). Le caractère primitif (Mg# de 0,75 – 0,80) des deux populations de lamproïtes est aujourd'hui considéré comme un marqueur de conditions de genèse différentes (pression – température – composition) dans le manteau (Mitchell et Bergman 1991).

Les lamproïtes sont également des roches riches en éléments volatils, en particulier H_2O qui varie de 1 à 4 pds. % dans les lamproïtes à phlogopite et de 2 à 8 pds. % dans les lamproïtes madupitiques à olivine (Mitchell et Bergman 1991 ; Foley 1992a). Au contraire, le CO_2 n'est présent qu'en très faible quantité (0,02 – 0,8 pds. %) voire absent, aboutissant aux rapports H_2O/CO_2 les plus élevés des liquides ultrapotassiques (Kuehner et al. 1981 ; Aoki et al. 1981 ; Foley 1992a). De plus, ce sont les liquides riches en K_2O présentant les plus fortes teneurs en F (0,2 – 0,8 pds. % ; Aoki et al. 1981 ; Jaques et al. 1986).

Les lamproïtes sont les roches ultrapotassiques les plus riches en éléments incompatibles, notamment Ba (2000 – 5000 ppm), Zr (> 500 ppm) et les terres rares en général (Woolley et al. 1996). De plus, les HREE et LREE sont également extrêmement fractionnés, aboutissant à des rapports La/Yb de 30 à 300 (Figure I.4 et Figure I.5 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Foley 1992a). Afin de réconcilier la géochimie en éléments majeurs et en traces des lamproïtes, de nombreux modèles de pétrogenèse ont été développés et sont présentés dans la sous-partie I.2.

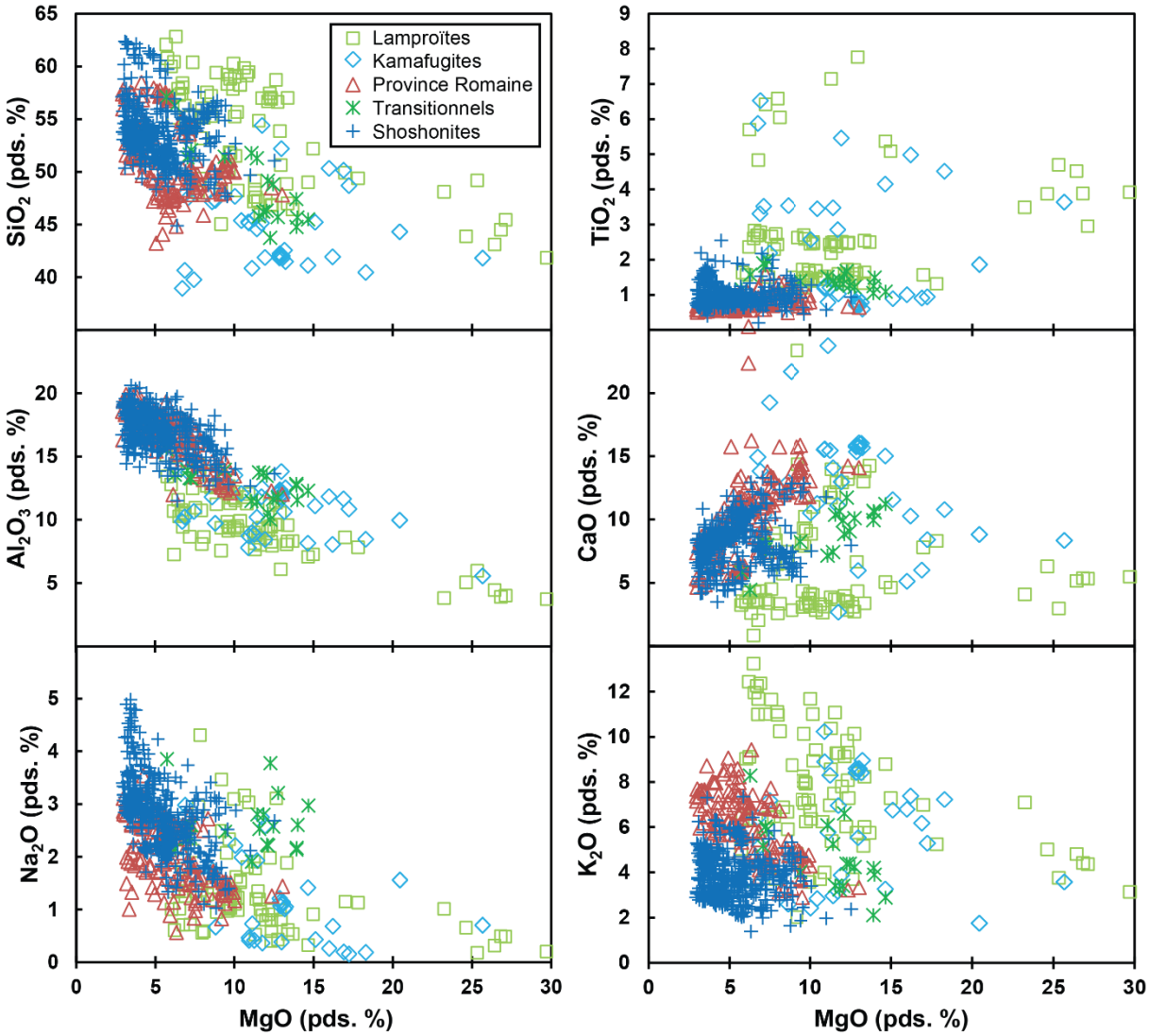

Figure I.2. Comparaison des compositions en éléments majeurs des cinq groupes principaux (lamproïtes, kamafugites, Province Romaine, transitionnels et shoshonites) de liquides riches en K_2O. Pour les sources des données, se référer à la Figure I.1.

I.1.3. Kamafugites

Les kamafugites correspondent au groupe II des roches ultrapotassiques définies par Foley et al. (1987). Il s'agit du groupe de roches ultrapotassiques le moins riche en K_2O (< 7 pds. %) dont le nom provient de la contraction de la série de roches katungite – mafurite – ugandite. Ces roches ont été

décrites uniquement en contexte de rift continental et dans très peu de localités, principalement en Italie (San Venanzo et Cupaello), en Finlande, en Afrique du Sud, en République démocratique du Congo ou en Ouganda (Foley et al. 1987). Les roches de Toro Ankole et Bufumbira dans le rift Est-Africain (Ouganda) (Holmes 1937, 1950) constituent les échantillons types des kamafugites. Les kamafugites sont principalement composées des minéraux suivants : phlogopite, diopside, leucite, kalsilite, mélilite et olivine (Holmes 1950 ; Mitchell et Bergman 1991).

Les kamafugites partagent plusieurs caractéristiques avec les lamproïtes (Figure I.2 ; Figure I.6), notamment leurs faibles teneurs en Al_2O_3 (< 12 pds. %) et Na_2O (< 2 pds. %). Ces faibles teneurs en Na_2O associées à des teneurs en K_2O comprises entre 3 et 7 pds. % mènent à des rapports K_2O/Na_2O très variables de 2 – 40. Le rapport K_2O/Al_2O_3 est très variable (0,2 – 1,0) mais globalement plus faible que dans les lamproïtes. Le caractère le plus distinctif du groupe des kamafugites est la sous-saturation en silice (32 – 46 pds. % SiO_2), qui diminue légèrement depuis les katungites vers les ugandites, matérialisée par le remplacement de la leucite et de l'augite par la kalsilite et la mélilite. De plus, ces laves sont très riches en CaO (8 – 18 pds. %) et ont donc des rapports CaO/Al_2O_3 très élevés (1,5 – 2,2). Les teneurs en MgO varient entre 8 et 26 pds. % pour des Mg# de 0,45 à 0,80 (Foley et al. 1987 ; Foley 1992a).

Les kamafugites de Toro Ankole (Ouganda) contiennent entre 1 et 3 pds. % de H_2O et des teneurs en CO_2 qui varient en général entre 0,1 et 2 pds. %, bien qu'elles atteignent parfois 4 pds. % (Foley 1992a). Récemment, Hudgins et al. (2015) ont mesuré des teneurs en CO_2 atteignant 1 pds. % dans des inclusions magmatiques de Virunga (République démocratique du Congo) mais estiment que ces concentrations peuvent atteindre ~ 10 pds. % dans les magmas primaires. Les teneurs en F des kamafugites (0,06 – 0,28 pds. %) sont supérieures à celles des roches ultrapotassiques du groupe III mais inférieures à celles des lamproïtes (Aoki et al. 1981 ; Edgar et Arima 1985 ; Edgar et al. 1996).

La géochimie des éléments en traces des kamafugites de Virunga (République démocratique du Congo) et de Toro Ankole (Ouganda) a été étudiée en détails par Rogers et al. (1992, 1998). Ces laves sont riches en éléments incompatibles, en particulier Ba (100 – 7000 ppm), Rb (150 – 3000 ppm), Sr (4500 – 9500 ppm) et Zr (800 – 1200 ppm) (Figure I.5). Les terres rares légères sont enrichies, aboutissant à un rapport La/Yb variant de 30 à 60 (Figure I.4). Les modèles de pétrogenèse développés afin de réconcilier les teneurs en CaO très élevées et les signatures en éléments traces sont discutées dans la sous-partie I.2.

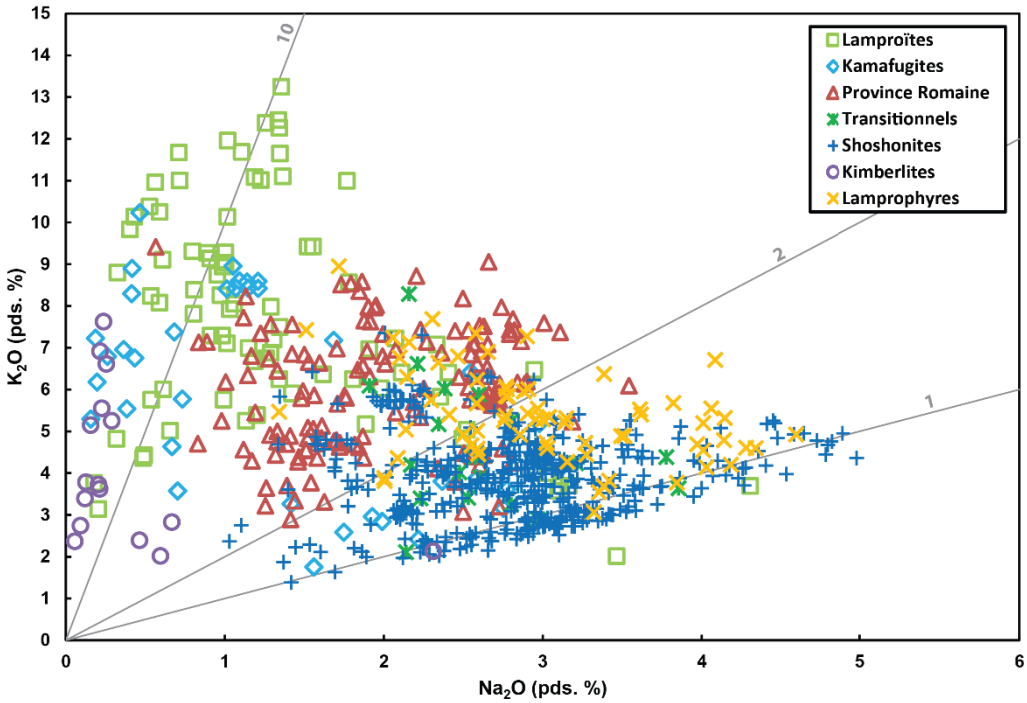

Figure I.3. Comparaison des teneurs en K_2O et Na_2O des différents groupes de liquides riches en K_2O étudiés. Les droites grisées comportent des valeurs correspondant au rapport K_2O/Na_2O des liquides. Les liquides sont considérés comme potassiques pour $K_2O/Na_2O > 1$ et ultrapotassiques lorsque $K_2O/Na_2O > 2$. Les sources de données sont reportées sur la Figure I.1.

I.1.4. Séries potassique et ultrapotassique types « Province Romaine »

Les liquides riches en K_2O de type Province Romaine font référence à des laves potassiques à ultrapotassiques Italiennes qui ont été abondamment étudiées depuis plusieurs décennies (e.g. Washington 1906). Ces liquides correspondent au complexe groupe III défini par Foley et al. (1987) et contiennent 4 – 10 pds. % K_2O. Elles ont principalement été décrites dans des zones d'orogenèse actives d'arcs volcaniques comme en Italie (e.g. Vico, Roccamonfina, Vulsini, Vésuve ; Appleton 1972 ; Rogers et al. 1985 ; Conticelli et Peccerillo 1992 ; Schiano et al. 2004) et en Indonésie (e.g. Muriah, Batu Tara ; Stolz et al. 1988 ; Edwards et al. 1991 ; van Bergen et al. 1992). Les minéraux caractéristiques des roches de type Province Romaine sont : augite, leucite, olivine, feldspath alcalin et néphéline (Mitchell et Bergman 1991 ; Conticelli 2005 ; Gupta 2015). Le plagioclase est également très présent dans ces roches, si bien que Foley et al. (1987) et Foley (1992a) ont suggéré de nommer ce groupe les plagioleucitites ou plus communément le groupe des leucitites.

D'un point de vue des éléments majeurs, les liquides de type Province Romaine peuvent se découpler en deux grandes séries :

- une série KS ('potassic series') potassique saturée à légèrement sous-saturée en silice et où la teneur en K_2O (2,5 – 3,0 pds. %) est légèrement supérieure aux shoshonites. La série entière évolue depuis les trachy-basaltes jusqu'aux trachytes.

- une série HKS (‘high-potassium series’) ultrapotassique sous-saturée en silice et très riche en K_2O (> 3 pds. %). Les roches de cette série sont comprises dans les foïdites, basanites, téphrites jusqu’aux phonolites dans un diagramme TAS.

Globalement, les teneurs en SiO_2 varient de 42 à 63 pds. % (Figure I.2 ; Foley et al. 1987), bien que ces teneurs témoignent parfois de processus tardifs tels que de la cristallisation fractionnée et/ou de l’assimilation. Par conséquent, les Mg# des laves sont systématiquent inférieurs (≤ 0,70) à ceux des deux autres groupes majeurs de roches ultrapotassiques, pour des teneurs en MgO de 3 – 12 pds. %. La découverte récente d’inclusions magmatiques (Kamenetsky et al. 1995 ; Schiano et al. 2000 ; Schiano et al. 2004) a relancé l’intérêt de ce groupe de liquides riches en K_2O et a permis d’en étudier les compositions les plus primitives, préservées des processus post-formation. Les liquides de type Province Romaine sont également caractérisés pour des teneurs en Al_2O_3 très importantes (12 – 22 pds. %) et en TiO_2 très faibles (< 1,2 pds. %) (Peccerillo 2005). Les rapports K_2O/Al_2O_3 sont par conséquent les plus faibles des roches ultrapotassiques (Figure I.3 ; Foley et al. 1987). Les teneurs en CaO varient beaucoup, d’environ 4 pds. % jusqu’à 15 pds. % pour les produits les plus basiques des séries et les inclusions magmatiques (e.g. Kamenetsky et al. 1995). Enfin, les teneurs en Na_2O sont en moyenne supérieures à celles observées dans les deux autres groupes ultrapotassiques principaux, variant de 1 à 4 pds. % Na_2O et induisant des rapports K_2O/Na_2O compris entre 2 et 8.

Les liquides de type Province Romaine sont caractérisés par des teneurs en H_2O globalement plus faibles que dans les lamproïtes et kamafugites, très souvent < 2 pds. % (Stolz et al. 1988 ; Foley 1992a). Dans des séries d’inclusions magmatiques d’Italie (Vulsini et Vésuve), Kamenetsky et al. (1995) et Marianelli et al. (1995) ont observé des teneurs équivalentes. Les teneurs en CO_2 dans ces laves n’ont fait l’objet que de peu de mesures, même dans les inclusions magmatiques. Quelques données d’Alban Hills (Italie) indiquent cependant des teneurs variant de 0,4 à 2,3 pds. % de CO_2 (Foley 1992a). Les teneurs en fluor varient de 0,06 à 0,29 pds. % (Savelli 1967 ; Foley 1992a).

Les liquides type Province Romaine sont en général pauvres en HFSE, aboutissant à des anomalies négatives en Ti, Nb, Ta et Zr (Figure I.5 ; Rogers et al. 1985 ; Schiano et al. 2004). Ils sont au contraire riches en LILE tels que Cs, Rb, Ba et K (Schiano et al. 2004). Cette signature couplée des LILE et HFSE est considérée comme représentative des magmas d’arcs (Pearce 1982 ; Schiano et al. 2004). La pétrogenèse de ce groupe complexe et varié de compositions de liquides riches en K_2O est discutée dans la sous-partie I.2.

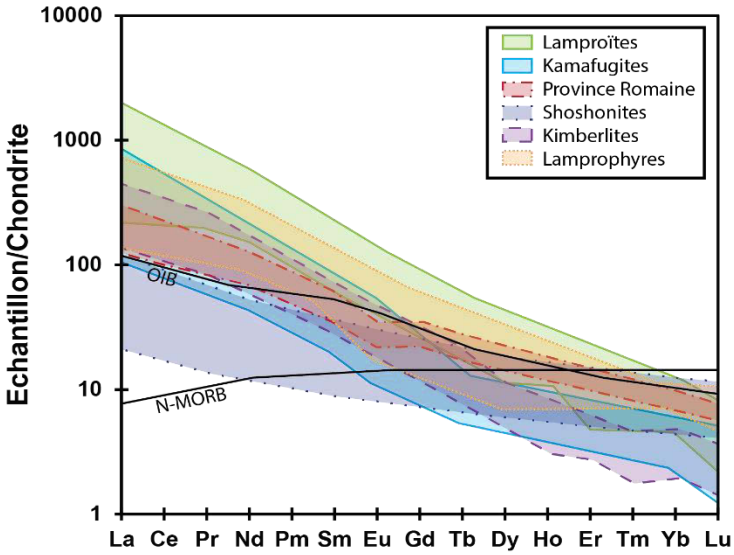

Figure I.4. Diagramme de distribution des terres rares dans les groupes de liquides riches en K_2O suivants : lamproïtes, kamafugites, Province Romaine, shoshonites, kimberlites et lamprophyres (modifié d'après Mitchell et Bergman 1991). Quelques localités sont reportées pour chaque groupe : lamproïtes (Leucite Hills, West Kimberley et la zone Bétique – Rif), kamafugites (Toro Ankole), Province Romaine (Vulsini), kimberlites (groupe II micacé uniquement : New Elands et Swartruggens) et lamprophyres (minettes de Navajo). Les concentrations dans les échantillons sont normalisées aux valeurs des chondrites (Thompson et al. 1989).

I.1.5. Série ultrapotassique transitionnelle

La série ultrapotassique transitionnelle est une logique du découpage par compositions chimiques effectué par Foley et al. (1987). Cette série constitue un quatrième groupe, mineur, de composition intermédiaire aux trois autres groupes de roches ultrapotassiques décrites. Bien que leurs compositions soient très variables et parfois seulement potassiques, Foley et al. (1987) et Mitchell et Bergman (1991) ont établi des localités types dans la Sierra Nevada (USA ; Van Kooten 1980 ; Feldstein et Lange 1999), mais également en Nouvelle-Galles du Sud (Australie). Van Kooten (1980) a décrit la minéralogie principale suivante pour les roches de la Sierra Nevada : phlogopite, sanidine, leucite et diopside.

Les laves de la Sierra Nevada (USA) ont des affinités de compositions avec les lamproïtes (Figure I.2 et Figure I.6), bien qu'elles ne soient pas peralcalines, avec des teneurs en Al_2O_3 de 10 – 14 pds. %. Les teneurs en SiO_2 varient de 43 à 57 pds. %. Les teneurs en K_2O sont très variables (1 – 8 pds. %) et les teneurs en MgO dépassent 13 pds. % pour les laves les plus primitives (Mg# = 0,60 – 0,77), favorables à une source mantellique (Van Kooten 1980 ; Feldstein et al. 1999 ; Elkins-Tanton et Grove 2003). Les laves sont également riches en CaO, généralement compris entre 7 et 12 pds. %. Les teneurs en Na_2O sont globalement plus élevées que dans les autres groupes ultrapotassiques et varient entre 2 et 4 pds. %, conduisant à des rapports K_2O/Na_2O très variables, de 1 à 4 (Figure I.3 ; Feldstein et al. 1999 ; Elkins-Tanton et Grove 2003). Les teneurs en H_2O obtenues par Feldstein et Lange (1999) indiquent des concentrations faibles en eau, de 0,4 – 1,6 pds. %. Les modélisations réalisées par Feldstein et Lange (1999) montrent cependant que les concentrations pré-éruptives en éléments volatils (H_2O et F) doivent être supérieures à 2 pds. %.

L'étude des éléments en traces des laves de la Sierra Nevada (Van Kooten 1980 ; Feldstein et al. 1999) montre que ces liquides sont extrêmement enrichis en LILE, en particulier Ba (1400 – 3700

ppm), Rb et Sr et appauvris en HFSE (Figure I.5). Les LREE et HREE sont fortement fractionnées, avec des rapports La/Yb de 18 – 42 (Figure I.4 ; Van Kooten 1980). Ces signatures géochimiques, en particulier en LILE et HFSE, sont comparables aux magmas d'arc et ont suggéré aux auteurs que ces laves proviennent de processus d'extension post-subduction (Van Kooten 1980 ; Feldstein et al. 1999 ; Elkins-Tanton et Grove 2003). Ces hypothèses sont discutées dans la sous-partie I.2.

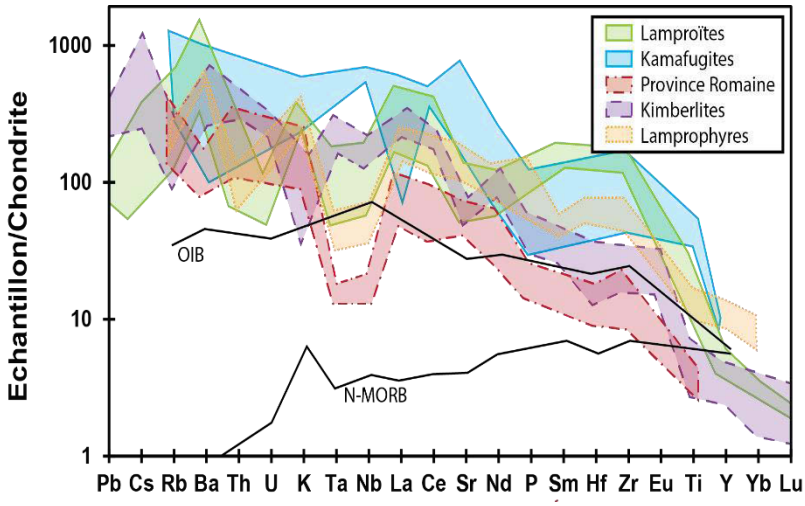

Figure I.5. Diagramme de distribution des éléments en traces dans les groupes de liquides riches en K_2O suivants : lamproïtes, kamafugites, Province Romaine, kimberlites et lamprophyres (modifié d'après Mitchell et Bergman 1991). Quelques localités sont reportées pour chaque groupe : lamproïtes (Leucite Hills, West Kimberley et la zone Bétique – Rif), kamafugites (Toro Ankole), Province Romaine (Vulsini), kimberlites (groupe II micacé) et lamprophyres (minettes du Colorado ; Thompson et al. 1989).

I.1.6. Série shoshonitique

Les shoshonites sont des roches sous-saturées à sur-saturées en silice (Figure I.6) qui ont d'abord été décrites par Iddings (1895) puis étudiées plus en détails par Joplin (1968) et Morrison (1980) au niveau des marges continentales actives et des arcs insulaires. Les termes d'absarokite et banakite désignent un enrichissement modal en olivine et en silice, respectivement. Selon Peccerillo et Taylor (1976), ces roches contiennent 1,5 – 2,5 pds. % K_2O et un rapport K_2O/Na_2O = 1 pour les termes les plus basiques (Figure I.3). Selon Morrison (1980), la suite shoshonite doit être associée aux séries calco-alcalines des marges actives. Joplin (1968) inclut également certaines roches modérément riches en K_2O de domaines intraplaques. Ceci a abouti à définir une multitude de roches sous le terme de shoshonite, dont quelques lamprophyres (Joplin 1968). Il est de nos jours admis que les shoshonites correspondent à une suite de liquides partant de termes basiques (trachy-basaltes) et évoluent jusqu'aux termes acides trachytiques.

Les shoshonites décrites par Morrison (1980) sont sous-saturées (hypersthène et olivine normatifs) à sur-saturées en silice. Les termes les plus représentés correspondent, dans un diagramme TAS, aux trachy-basaltes et trachy-andésite basaltiques et évoluent vers les termes acides parallèlement aux séries calco-alcalines (Figure I.2). Les teneurs en K_2O évoluent d'un minimum de ~ 2 pds. % pour les termes basiques (~ 48 pds. % SiO_2) jusqu'à environ 6 pds. % pour les termes les plus acides. Les teneurs en Na_2O évoluent conjointement, de 1 – 3 pds. % jusqu'à environ 4 pds. %, induisant un rapport K_2O/Na_2O qui est > 0,6 à 50 pds. % SiO_2 et > 1 à 55 pds. % SiO_2. Les teneurs en

Al_2O_3 sont élevées (14 – 19 pds. %) alors que le contenu en TiO_2 est faible (< 1,2 pds. %). Les concentrations en MgO varient de 2 à 10 pds. % alors que FeO est légèrement appauvri (5 – 9 pds. %).

L'étude des environnements tectoniques, au niveau des zones de subduction dans les arcs et les marges continentales actives, a montré que les shoshonites sont toujours les roches les plus jeunes de ces zones et les plus éloignées des fosses océaniques, par comparaison aux séries calco-alcalines (Morrison 1980 ; Mitchell et Bergman 1991).

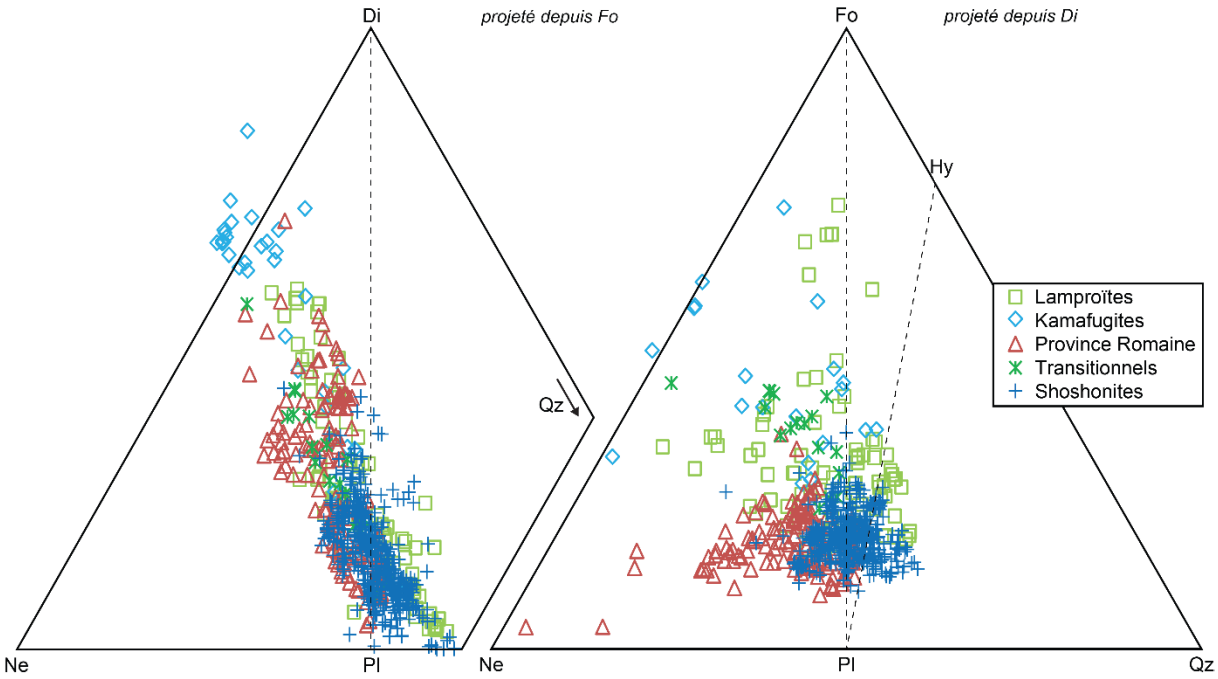

Figure I.6. Projections depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz (gauche) et depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz (droite) du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de comparer les compositions des 5 groupes principaux de liquides riches en K_2O. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : 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) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les sources de données sont reportées sur la Figure I.1.

I.1.7. Autres types de liquides riches en K_2O

D'autres types de roches potassiques à ultrapotassiques ont été observés sur Terre et élargissent d'autant plus la gamme de compositions en éléments majeurs et élements en traces des liquides riches en K_2O. Ces liquides correspondent aux kimberlites, aux lamprophyres et aux roches plutoniques (shonkinites, fergusites, missourites, malignites ou encore yakutites). Ces types de liquides sont décrits ici succinctement mais ne feront pas l'objet de discussion spécifique dans la suite de cette partie, notamment car les compositions chimiques sont parfois très éloignées des produits de péridotite aux pressions étudiées expérimentalement (1 – 3 GPa) ou car les données disponibles sont très fragmentaires.

I.1.7.1. Kimberlites

Les kimberlites sont actuellement divisées en deux groupes sur des bases géochimiques et minéralogiques (Smith et al. 1985 ; Mitchell 1986 ; Ringwood et al. 1992). Elles sont notamment connues pour contenir parfois des diamants, témoingnant d'une origine mantellique profonde (> 150 km ; e.g. Carswell et Gibb 1987). Bien que ces deux groupes soient classés sous le nom de kimberlites, les nombreuses études ont montré que la chimie en éléments majeurs, traces et isotopiques des deux populations étaient très différentes (Mitchell 1986). Les kimberlites du groupe I sont caractérisées par la présence de phénocristaux d'olivine, phlogopite, monticellite, spinelle, pérovskite et calcite. Les kimberlites du groupe I étant considérées comme des produits de fusion à très haute pression (zone de transition, asthénosphère ; Ringwood et al. 1992), leur caractéristique et pétrogenèse ne seront pas abordées. Le groupe II des kimberlites, aussi appelées kimberlites micacées ou 'orangeites' (Mitchell 1995), se distingue par la présence en grande quantité de phlogopite, traduisant leur caractère ultrapotassique. Leur rapport K_2O/Na_2O peut en effet atteindre 21 (Figure I.3 ; Mitchell et Bergman 1991).

Les compositions moyennes de kimberlites classées dans le groupe I et II ont été reportées par Ringwood et al. (1992). Les kimberlites du groupe II sont des laves riches en éléments volatils (~ 6 pds. % H_2O et 3,6 pds. % CO_2 ; Ringwood et al. 1992) très sous-saturées en silice (Figure I.7) (SiO_2 < 40 pds. %). Elles sont extrêmement pauvres en Al_2O_3 (~ 3 pds. % ; Figure I.8) et Na_2O (~ 0,1 pds. %). Ce sont par conséquent des roches ultrapotassiques (K_2O > 3 pds. %) dont les rapports K_2O/Na_2O sont très élevés (Smith et al. 1985). Leur teneur en MgO (~ 30 pds. %) et les Mg# associés (~ 0,89) sont très élevés et indiquent une source mantellique profonde. L'étude des éléments traces (Figure I.5) est surtout marquée par le fractionnement important des terres rares et l'enrichissement très important des LREE, avec un rapport La/Yb très élevé (> 100 ; Figure I.4).

Ces caractéristiques ont conduit les auteurs à suggérer que les kimberlites micacées provenaient d'un mélange de liquide profond et de péridotite à grenat (Fraser et Hawkesworth 1992) ; d'un processus à deux étapes dans lequel un liquide/fluide potassique percole au travers d'un protolithe carbonaté ou d'un liquide carbonaté qui percole au travers d'un prorolithe potassique métasomatisé à des pressions > 4 – 5 GPa (Ulmer et Sweeney 2002) ; de très faibles taux de fusion (~ 0,2 pds. %) d'une péridotite à grenat métasomatisée contenant ~ 2 pds. % de phlogopite à 6 GPa (Novella et Frost 2014).

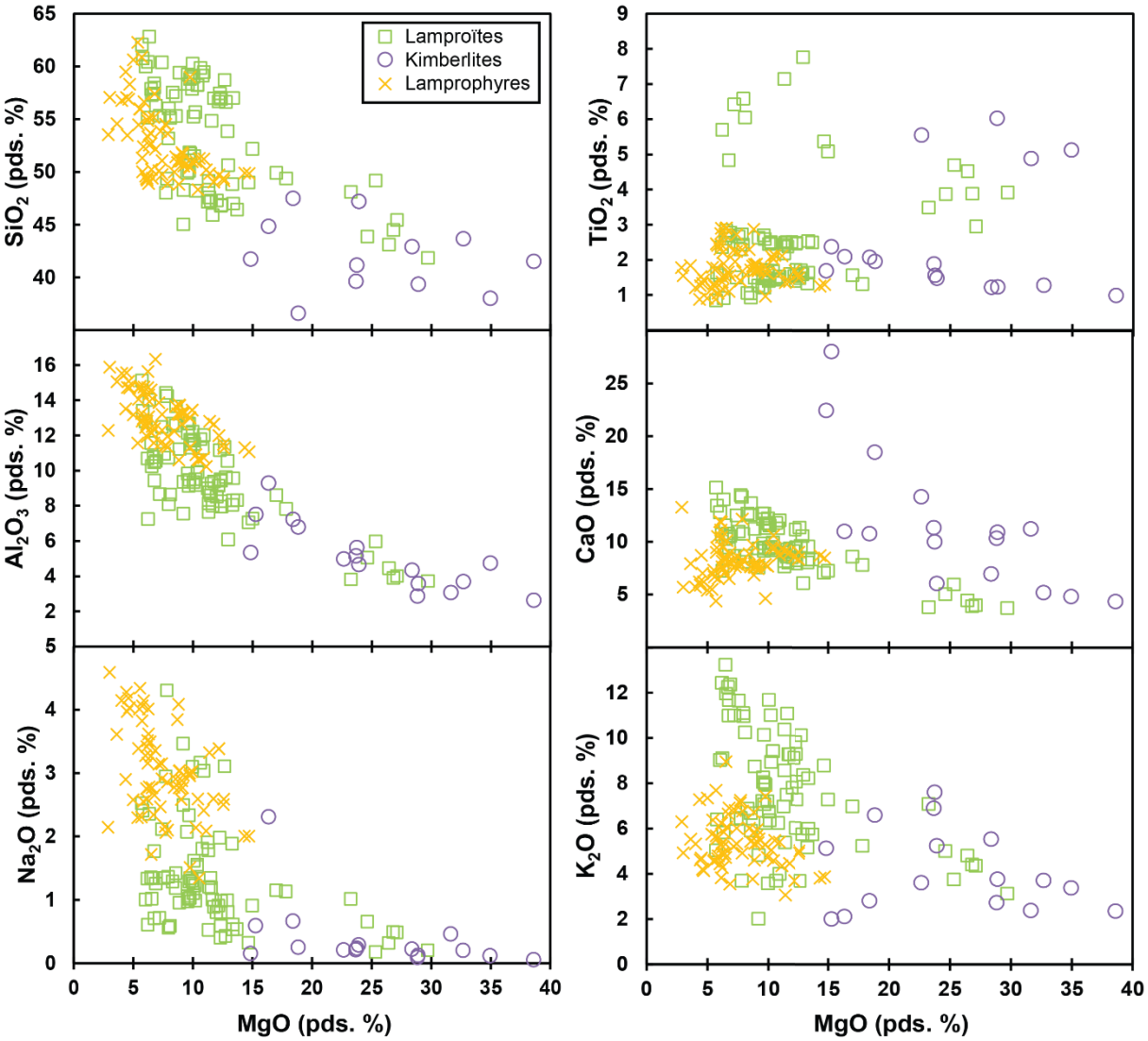

Figure I.7. Comparaison des compositions en éléments majeurs des trois groupes de liquides riches en K_2O autrefois réunis sous le terme de clan des lamprophyres (lamproïtes, kimberlites et lamprohpyres ; Mitchell et Bergman 1991). Pour les sources de données, se référer à la Figure I.1.

I.1.7.2. Lamprophyres

Le terme de lamprophyre a longtemps fait débat car il a été attribué à de nombreuses roches sur des critères de reconnaissance macroscopique (Mitchell et Bergman 1991). Cette tendance a donc abouti à retrouver des compositions de roches très variables (lamprophyres, lamproïtes, kimberlites ; Figure I.8) et des conditions de pétrogenèse supposées très diférentes sous une même appelation (Figure I.8 ; Woolley et al. 1996 ; Le Maître et al. 2002). Les lamprophyres sont aujourd'hui des roches magmatiques filoniennes à texture microgrenue riches en biotite, feldspath ± amphibole ± clinopyroxène ± olivine (Rock et al. 1991) principalement associées aux domaines continentaux en extension (Thompson et al. 1989). Les minettes représentent la variété de lamprophyre la plus étudiée, en particulier au Mexique (Mascota et Colima, Carmichael et al. 1996 ; Righter et Carmichael 1996 ;

Maria et Luhr 2008). Des lamprophyres ont également été observés dans le Massif Central (France, e.g. Agranier 2001).

Les minettes les plus primitives observées au Mexique contiennent environ 47 – 49 pds. % SiO_2 (Figure I.7) bien que le SiO_2 puisse atteindre plus de 60 pds. % dans d'autres localités (Thompson et al. 1989 ; Righter et Carmichael 1996). La composition des minettes est très proche de celle des lamproïtes à phlogopite dont les teneurs en silice sont intermédiaires (~ 55 pds. % SiO_2 ; Figure I.9). Les minettes sont caractérisées par des teneurs en Al_2O_3 faibles (< 11 pds. %) et CaO faibles à intermédiaires (4 – 9 pds. %). Les teneurs très faibles en Na_2O (≤ 2 pds. %) et les fortes teneurs en K_2O (5 – 9 pds. %) mènent à des rapports K_2O/Na_2O élevés (> 3 ; Figure I.3) (Mitchell et Bergman 1991 ; Righter et Carmichael 1996 ; Maria et Luhr 2008). Les teneurs en MgO sont comprises entre 6 et 11 pds. %. Récemment, l'étude d'inclusions magmatiques primaires a permis de déterminer des teneurs très élevées en éléments volatils, en particulier en H_2O (~ 7 pds. %), CO_2 (1500 ppm) et F (~ 1 pds. %) (Maria et Luhr 2008). Les terres rares sont généralement moins abondantes que dans les lamproïtes. De plus, le fractionnement des LREE et HREE est moins important que dans les lamproïtes (La/Yb = 30 – 125 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Figure I.4).

Les caractéristiques des inclusions magmatiques ont récemment mené à considérer ces liquides riches en K_2O comme des produits de fusion de veines de pyroxénite à phlogopite mélangés à des liquides de fusion des péridotites alentours (Maria et Luhr 2008).

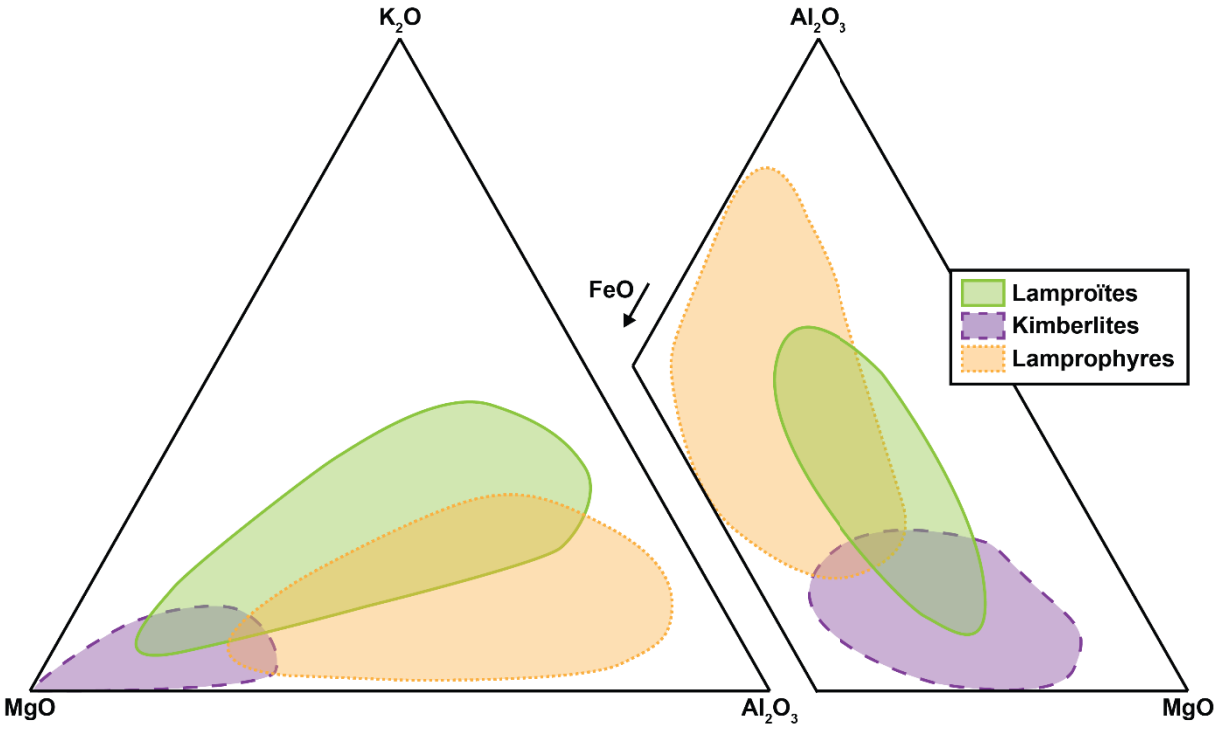

Figure I.8. Diagrammes ternaires illustrant les différences de compositions chimiques en Al_2O_3, MgO, FeO et K_2O des lamproïtes, kimberlites et lamprophyres (modifié d'après Bergman 1987). Ces trois types de roches ont longtemps été regroupés sous le terme de clan des lamprophyres (Mitchell et Bergman 1991).

I.1.7.3. Roches potassiques plutoniques

Outre les laves et inclusions magmatiques riches en K_2O observées, des roches potassiques à ultrapotassiques intrusives ont été répertoriées mais leur mode de mise en place et leur lien avec des laves potassiques sont encore inexpliqués. Les variétés principales sont nommées shonkinites, fergusites, missourites, malignites ou encore yakutites (Mitchell et Bergman 1991). Les yakutites sont principalement composées d'orthose, aegirine et kalsilite et ont été décrites dans le complexe de Murun en Sibérie (Russie), associées à des syénites potassiques (Orlova 1988 ; Mitchell et Vladykin 1996) mais les données de compositions chimiques sont extrêmement fragmentaires.

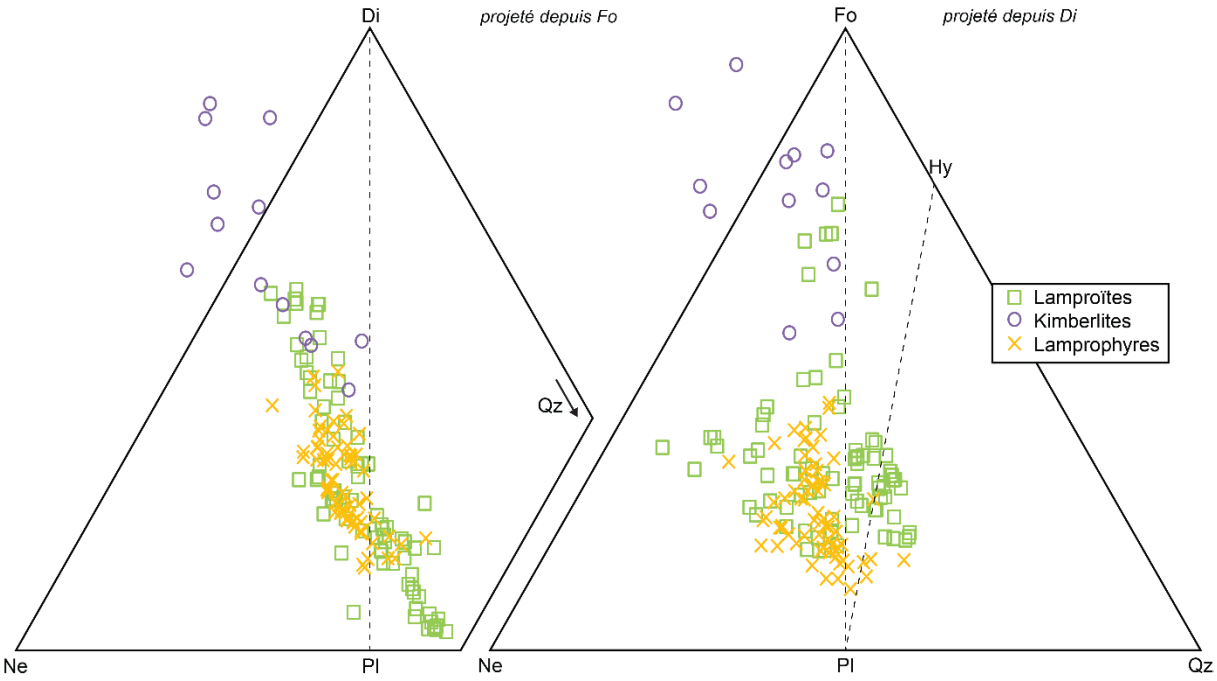

Figure I.9. Projections depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz (gauche) et depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz (droite) du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de comparer les compositions des trois groupes de liquides riches en K_2O autrefois réunis sous le terme de clan des lamprophyres (Mitchell et Bergman 1991). Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : 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) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les sources de données sont reportées sur la Figure I.1.

I.1.8. Conclusion et remarques sur la classification des liquides riches en K_2O

Dans ce travail de thèse, les liquides (roches et inclusions magmatiques) riches en K_2O (potassiques à ultrapotassiques) ont été classés dans 8 catégories distinctes afin de couvrir la grande majorité des compositions observées sur Terre. De nombreuses appelations locales (plusieurs centaines sont répertoriées) ont été omises afin de ne pas alourdir une nomenclature déjà très fournie (Woolley et al. 1996 ; Le Maître et al. 2002). De plus, chacune des 8 catégories a fait l'objet d'une description volontairement très générale pour plusieurs raisons :

- les classifications actuelles utilisent, selon les auteurs, des critères chimiques (majeurs, traces ; e.g. Foley et al. 1987), géodynamiques (Morrison 1980) ou minéralogiques (Woolley et al. 1996). Ces approches sont complémentaires mais aboutissent également à un chevauchement des champs de compositions étudiées qu'il est difficile d'éviter (e.g. shoshonites et groupe de type Province Romaine ; Figure I.1).
- la variabilité de compositions chimiques au sein d'un même groupe est parfois très importante et nécessiterait de détailler de nombreuses occurrences.
- l'objectif de ce travail de thèse est avant tout de déterminer la capacité du manteau lithosphérique à produire des liquides riches en K_2O. C'est une approche directe qui vise à étudier une large gamme de compositions de liquides d'un point de vue général.

I.2. Origine mantellique des liquides riches en K_2O

Comme évoqué précédemment, le très grand spectre de compositions en éléments majeurs (Figure I.2 et Figure I.7) et en éléments en traces (Figure I.4 et Figure I.5) observable entre les grands groupes de liquides riches en K_2O traduit d'une part la grande diversité de processus pré-, syn- et post-fusion impliqués dans la genèse des liquides riches en K_2O ; d'autre part l'hétérogénéité de composition chimique du manteau. Les processus de fusion de telles sources et les modèles pétrogénétiques développés par le passé ne sont pas abordés dans cette partie et font l'objet de discussions dans les parties suivantes, lors des applications des résultats expérimentaux. Par conséquent, cette sous-partie s'attarde uniquement sur l'hétérogénéité de composition chimique du manteau et son influence sur la formation de liquides riches en K_2O.

Cette sous-partie détaille dans un premier temps les sources potentielles de K_2O dans le manteau, à l'origine de la stabilisation de minéraux hydratés alcalins et/ou de la formation de liquides riches en K_2O. Dans un deuxième temps, les rôles de la composition de la source mantellique, de la pression et des éléments volatils sur la composition des liquides formés sont discutés en vue d'aborder les différentes hypothèses qui ont été développées par le passé pour comprendre la formation des liquides riches en K_2O.

I.2.1. Sources de K_2O dans le manteau

Le potassium est un élément alcalin dont le comportement est contrôlé par de nombreux processus dans le manteau, menant à un véritable cycle du K_2O entre les différentes enveloppes terrestres. Certains processus tels que la fusion partielle vont appauvrir le manteau lithosphérique en potassium. D'autres processus vont au contraire permettre d'enrichir le manteau supérieur en K_2O tels que la métasomatose par des fluides/liquides, le recyclage de matériel crustal ou la remontée de

liquides issus de la fusion profonde du manteau (Workman et Hart 2005 ; Davis et Hirschmann 2013). Le potassium est en effet un élément très incompatible dans les lithologies les plus communes du manteau supérieur (péridotite, pyroxénite). Par conséquent, le potassium va être très facilement mobilisé, lors des processus déshydratation / fusion mantelliques, dans les fluides hydratés (Tatsumi et al. 1986), les carbonatites (Sweeney et al. 1995) ou encore les liquides silicatés (Gaetani et Grove 1998). Les premiers degrés de fusion de telles sources vont donc être enrichis en K_2O (e.g. Laporte et al. 2004 ; Davis et Hirschmann 2013), laissant un résidu au contraire appauvri en potassium. Les carbonatites vont par la suite constituer un excellent agent métasomatique, en particulier pour les LILE, grâce à leur très haute capacité de mouillage (e.g. Hammouda et Laporte 2000).

I.2.1.1. Recyclage de K_2O dans le manteau

Durant la subduction de la lithosphère océanique, de nombreuses phases hydratées alcalines sont stables dans les lithologies de la croûte océanique recyclée (Wyllie et Sekine 1982 ; Schmidt 1996 ; Schmidt et Poli 1998 ; Harlow et Davies 2004 ; Kawamoto 2006). L'amphibole pargasitique va par exemple être stable jusqu'à des pressions < 3 GPa (Kawamoto 2006 et références incluses) dans la croûte continentale en subduction. Le phlogopite est également présent dans la croûte continentale en subduction, notamment dans les métasédiments riches en aluminium (Konzett et Fei 2000). Dans ces environnements riches en aluminium, le phlogopite va rapidement être décomposé en phengite (mica alumineux riche en K_2O) associée à des fluides riches en Mg et K (Massone 1992). En étudiant des compositions de basaltes et métasédiments représentatifs de la croûte continentale en subduction, Schmidt (1996) et Schmidt et Poli (1998) ont montré que la phengite était stable en conditions sub-solidus dans ces assemblages jusqu'à des pressions de ~ 10 GPa. Cette stabilité à très haute pression fait de la phengite un réservoir idéal pour le recyclage du potassium ainsi que des LILE (Rb, Ba, Sr ; e.g. LaTourette et al. 1995) à très grande profondeur dans le manteau supérieur. De plus, la phengite se décompose continuellement lors de son enfouissement à partir de 3 GPa, permettant l'incorporation de fluides/liquides métasomatiques dans le coin mantellique sur une large gamme de pression.

I.2.1.2. Réservoirs de K_2O dans le manteau

Le transport du potassium dans le manteau dû à la déshydratation voire la fusion de la lithosphère océanique dans les zones de subduction permet un recyclage continuel du potassium entre croûte et manteau terrestres. Les fluides/liquides métasomatiques formés par déshydration/fusion de la croûte continentale en subduction vont percoler dans le manteau et permettre la stabilisation de nouvelles phases minérales, réservoirs de K_2O (Harlow et Davies 2004 ; Frost 2006). Les études expérimentales réalisées par le passé (Mitchell et Bergman 1991 ; Konzett et al. 1997 ; Konzett et Fei 2000 ; Frost 2006) indiquent une stabilité continue de ces phases hydratées alcalines, depuis de très

faibles pressions (< 1 GPa) jusqu'à de très fortes pressions (> 20 GPa) avec la présence d'amphibole pargasitique (0 – 3 GPa), de phlogopite (0 – 9 GPa), de richtérite potassique (7 – 14 GPa) et d'une phase X (13 – 22 GPa). Ces différentes phases minérales sont donc des réservoirs à très haute pression du potassium et des autres LILE (e.g. Rb, Cs, Ba).

I.2.2. Composition de la source

Le manteau est quasi-exclusivement composé de roches ultramafiques qui peuvent être divisées en deux grands groupes. Les péridotites, contenant plus de 40 % d'olivine (Le Maître et al. 2002), représentent l'essentiel du manteau supérieur terrestre. Les pyroxénites (clinopyroxénites, orthopyroxénites, webstérites) ne représenteraient qu'environ 2 – 5 % du manteau (Allègre et Turcotte 1986 ; Hirschmann et Stolper 1996). Mais les proportions de pyroxénite varient en fonction des contextes géodynamiques de moins de 2 % dans la source des MORBs (Pertermann et Hirschmann 2003) jusqu'à 30 % dans la source des OIBs (Sobolev et al. 2005). La fusion partielle du manteau va produire un large éventail de compositions péridotitiques résiduelles, depuis les lherzolites enrichies représentatives du manteau primitif vers les harzburgites appauvries (voire dépourvues) en clinopyroxène. Les pyroxénites sont présentes en masses ou filons dans les péridotites et représenteraient des cumulats formés dans le domaine de stabilité du grenat à partir de basaltes ou des produits de la lithosphère océanique recyclée par la subduction (Allègre et Turcotte 1986 ; Hirschmann et al. 2003).

A relativement basse pression (~ 1 GPa), les liquides issus de la fusion d'un assemblage péridotitique suivent le cotectique ol + opx + cpx jusqu'à disparition du clinopyroxène du résidu, selon l'équation générale : orthopyroxène + clinopyroxène + spinelle = olivine + liquide (e.g. Baker et Stolper 1994). Cette réaction aboutit à la formation de liquide enrichis en orthopyroxène, donc riches en silice aux faibles degrés de fusion (Figure I.10 ; Baker et al. 1995). Les nombreuses études expérimentales menées sur la fusion de péridotite anhydre (Kushiro et al. 1972 ; Hirose et Kushiro 1993 ; Kushiro 1996 ; Baker et Stolper 1994 ; Walter 1998 ; Falloon et al. 2001) montrent également que la composition des liquides varie beaucoup en fonction du taux de fusion, de la composition de la source ou encore de la pression.

Dans le cas de péridotites réfractaires (i.e. appauvries en Al_2O_3, TiO_2, CaO et Na_2O) de type harzburgites, les études expérimentales (Falloon et al. 1988 ; Robinson et al. 1998 ; Wasylenki et al. 2003 ; Laporte et al. 2004) ont montré qu'à degrés de fusion comparables avec des liquides dérivés de lherzolites fertiles, les liquides dérivés de harzburgites sont appauvris en SiO_2, TiO_2, Na_2O et K_2O et enrichis en FeO et MgO. Aux très faibles degrés de fusion, ces liquides ont également une plus grande teneur en CaO, qui s'explique par un coefficient de partage global $\overline{D}^{Ca}_{péridotite/liquide}$ plus faible et un comportement incompatible plus fort de CaO à cause de l'absence ou des faibles proportions de

pyroxène. La productivité de ces sources est également bien inférieure à celle des lherzolites fertiles (Pickering-Witter et Johnston 2000 ; Laporte et al. 2004). Ce type de source a notamment été invoqué par de nombreux auteurs dans la formation des liquides riches en K_2O tels que les lamproïtes afin d'expliquer leur faible teneur en Al_2O_3, CaO et Na_2O (Figure I.2). La présence de phlogopite dans de telles lithologies va en effet aboutir à des sources à très forts rapports K_2O/Na_2O, susceptibles de produire des liquides potassiques à ultrapotassiques.

Les pyroxénites ont été évoquées à de nombreuses reprises comme une source plausible d'une grande variété de liquides riches en alcalins (e.g. Giannetti et Luhr 1990 ; Kaeser et al. 2009 ; Hirschmann et al. 2003 ; Tuff et al. 2005). Les liquides expérimentaux dérivés de pyroxénites ont des compositions beaucoup plus variables que les liquides dérivés de péridotite. Ils sont caractérisés par des teneurs en FeO et CaO plus importantes mais sont cependant appauvris en SiO_2 et MgO (Pickering-Witter et Johnston 2000 ; Schwab et Johnston 2001 ; Kogiso et Hirschmann 2001 ; Lambart et al. 2009). La productivité de sources pyroxénitiques est également plus importante que celle des péridotites (Hirschmann et Stolper 1996 ; Petermann et Hirschmann 2003 ; Lambart et al. 2009). Les pyroxénites ont également été évoquées comme des hétérogénéités mantelliques présentes dans la source de magmas en domaines océaniques (MORBs, OIBs ; Hirschmann et Stolper 1996 ; Keshav et al. 2004) mais également pour expliquer les compositions très sous-saturées en silice et riches en CaO du groupe II des roches ultrapotassiques (kamafugites ; Lloyd et al. 1985).

I.2.3. Rôle de la pression

Dans le domaine de stabilité du spinelle (P < 3 GPa), une péridotite va fondre selon l'équation : orthopyroxène + clinopyroxène + spinelle = olivine + liquide (e.g. Baker et Stolper 1994). Lorsque la pression augmente, le volume de phase de l'olivine diminue aux dépens de l'orthopyroxène. Les liquides formés vont par conséquent être appauvris en silice et enrichis en MgO, se traduisant par une augmentation de la sous-saturation en silice (Figure I.10). Dans le domaine de stabilité du grenat (P ~ 3 GPa), l'orthopyroxène devient un produit de la réaction de fusion et l'olivine un réactant, selon l'équation : olivine + clinopyroxène + grenat = orthopyroxène + liquide (Walter 1998). Ce changement dans la réaction de fusion se traduit par un éloignement des cotectiques ol + opx + cpx du quartz normatif (Figure I.10) et par la production de liquide sous-saturés en silice (néphéline normative). Ce changement dans la réaction de fusion est également accompagné d'une augmentation de la compatibilité de l'aluminium dans les pyroxènes et la présence de grenat à ces pressions implique un coefficient de partage $D^{Al}_{péridotite/liquide}$ supérieur. De plus, la pression augmente la compatibilité de Na_2O dans le clinopyroxène (Blundy et al. 1995 ; Foley et al. 2009) mais alors que K_2O reste très incompatible dans une péridotite à grenat ($D^{K_2O}_{péridotite/liquide}$ = 0,003 ; Davis et al. 2011), permettant donc d'accroître le rapport K_2O/Na_2O des liquides de fusion. La présence de

grenat à haute pression (~ 3 GPa) va également influencer considérablement les signatures en éléments en traces des magmas produits. Le grenat fractionne en effet fortement les terres rares lourdes par rapport aux terres rares légères ($D_{gt/liq}^{La}$ = 0,0005 et $D_{gt/liq}^{Yb}$ = 5 ; Adam and Green 2006).

La fusion à haute pression de péridotite est une source possible des liquides les plus enrichis en MgO et CaO, tels que les kamafugites et kimberlites (Figure I.2 et Figure I.7) et a été proposée par de nombreux auteurs (Ringwood 1992 ; Ulmer et Sweeney 2002 ; Novella et Frost 2014), appuyée par la présence de xénolithes de péridotite à grenat dans certains échantillons naturels (Nixon et al. 1981 ; Foley 1992a). Le fort fractionnement des terres rares lourdes et légères observé dans la majorité des groupes de liquides riches en K_2O est favorable à la fusion de sources mantelliques à haute pression, dans le domaine de stabilité du grenat (P ≥ 3 GPa) (Figure I.4). Les faibles teneurs en Al_2O_3 observées dans les lamproïtes (Figure I.2) ont également conduit à des modèles de formation à haute pression, impliquant des sources péridotitiques fertiles ou réfractaires métasomatisées (Mitchell et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Mirnejad et Bell 2006). Cependant, l'expérimentation à très haute pression (4 – 6 GPa ; Foley et al. 2009) sur une péridotite à phlogopite et CO_2 ne permet pas de produire des liquides perpotassiques, avec des rapports K_2O/Al_2O_3 comparables à ceux observés dans les lamproïtes naturels (0,6 – 1,4).

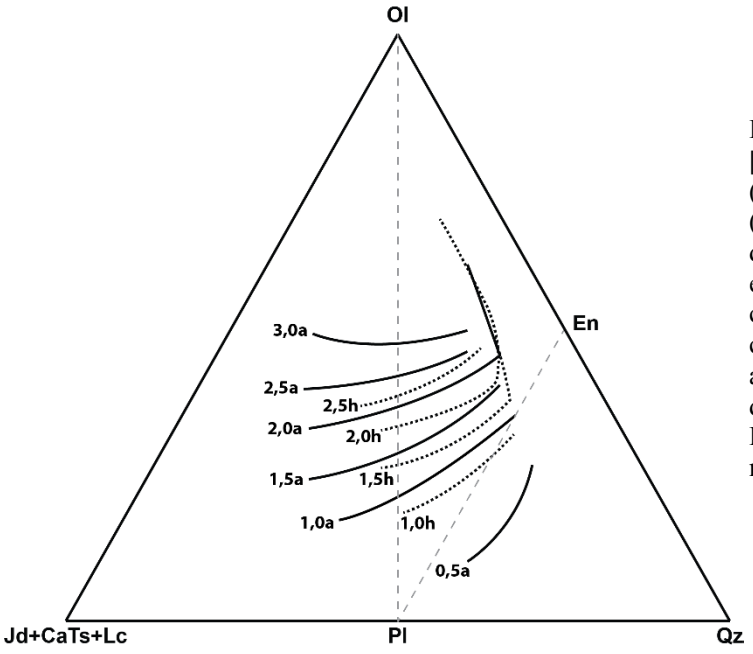

Figure I.10. Projections sur le plan Ol-[Jd+CaTs+Lc]-Qz du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962), d'après Ulmer (2001), permettant d'illustrer le décalage des cotectiques ol + opx + (cpx) déterminé expérimentalement entre 0,5 et 3 GPa. Les courbes continues représentent les cotectiques en conditions anhydres (a) alors que les courbes en pointillés sont déterminées en conditions hydratées (h). Le plan de sous-saturation en silice est marqué la droite Ol – Pl.

I.2.4. Rôle des éléments volatils

I.2.4.1. Rôle de l'eau

Le rôle de l'eau sur la composition des liquides issus de la fusion du manteau a été étudié à de nombreuses reprises (Kushiro et al. 1972 ; Hirose et Kawamoto 1995 ; Kawamoto et Holloway 1997 ; Gaetani et Grove 1998 ; Falloon et Danyushevsky 2000 ; Balta et al. 2011 ; Tenner et al. 2012). Très peu de compositions de liquides issus de la fusion d'assemblages mantelliques en présence de H_2O ont été déterminées à haute pression, dans le domaine de stabilité du grenat (~ 3 Gpa, Kawamoto et Holloway 1997 ; Hall 1999 ; Tenner et al. 2012). La présence d'eau lors de la fusion partielle favorise l'expansion du volume de phase de l'olivine, entrainant un décalage des liquides vers des compositions plus saturées en silice qu'en conditions anhydres (Figure I.10 ; Ulmer 2001). En conditions hydratées, aucun liquide formé par fusion de péridotite en dessous de 1 GPa ne peut être à néphéline normative, contre 0,7 GPa en conditions anhydres (Ulmer 2001). Dans des assemblages péridotitiques à phlogopite à 1 et 3 GPa et en conditions sous-saturées et saturées en H_2O, Mengel et Green (1989) et Conceição et Green (2004) ont également montré que la présence d'eau en excès diminue légèrement la teneur en K_2O des liquides formés. Par conséquent, il est peu probable que les liquides les plus riches en K_2O soient issus d'assemblage péridotitique saturés en H_2O.

I.2.4.2. Rôle du CO_2

Le CO_2 est un élément volatil dont la présence dans le manteau va drastiquement modifier les processus mantelliques ainsi que les compositions des liquides issus de la fusion partielle. L'effet du CO_2 sur les relations de phases dans le manteau a fait l'objet de nombreuses études dans des systèmes simples ou naturels (Kushiro 1975 ; Mysen et Boettcher 1975a ; Brey et Green 1977 ; Wendlandt et Mysen 1980 ; Hirose 1997). Malgré tout, très peu de compositions de liquides dérivés d'assemblages mantelliques en présence de CO_2 ont été déterminées (Hirose 1997 ; Dasgupta et Hirschmann 2006 ; Dasgupta et al. 2007), en particulier dans le domaine de stabilité du spinelle. La présence de CO_2 dans des liquides silicatés va augmenter les volumes de phases (donc la stabilité) du grenat et de l'orthopyroxène, aux dépens de l'olivine et du clinopyroxène (Brey et Green 1977 ; Dasgupta et al. 2007). Les liquides dérivés d'une péridotite contenant du CO_2 vont par conséquent être appauvris en silice et enrichis en magnésium par comparaison aux liquides formés en absence de CO_2. La présence de CO_2 augmente aussi considérablement la teneur en CaO des liquides (augmentation de la teneur en diopside normatif ; Figure I.11), en diminuant le coefficient d'activité du calcium (e.g. Hirose 1997). Dasgupta et al. (2007) estiment par exemple que la teneur en CaO dans un liquide silicaté augmente de ~ 0,4 pds. % pour 1 pds. % de CO_2 dissous.

L'effet du CO_2 est cependant limité à des pressions inférieures à ~ 2 GPa car la solubilité du CO_2 dans un liquide silicaté est alors beaucoup plus faible. L'addition de CO_2 à ces faibles pressions augmente néanmoins légèrement la teneur en néphéline normative des liquides dérivés de péridotite (Wendlandt et Mysen 1980). A partir de 3 GPa, les liquides silicatés issus de la fusion de péridotite à CO_2 sont très riches en néphéline normative et partagent de nombreuses caractéristiques avec les néphélinites, mélilitites (Hirose 1997 ; Dasgupta et al. 2007). De plus, les premiers degrés de fusion de péridotite contenant du CO_2 à des pressions de 3 GPa sont carbonatitiques et ont des capacités de mouillage et de vecteur métasomatique (en particulier les LILE) (e.g. Hammouda et Laporte 2000). Les liquides dérivés d'une péridotite à CO_2 sont également enrichis en MgO à cause de la diminution du volume de phase de l'olivine.

L'effet du CO_2 sur la composition des liquides de fusion d'une péridotite a mené de nombreux auteurs à considérer les kamafugites et kimberlites comme des produits de fusion d'une source carbonatée (e.g. Mitchell et Bergman 1991 ; Ulmer 2002), caractérisées par une sous-saturation très importante en silice et des teneurs en diopside normatif très élevées (Figure I.11). Les teneurs en MgO et CaO très élevées (Figure I.2 et Figure I.7) sont favorables à une source mantellique contenant du CO_2.

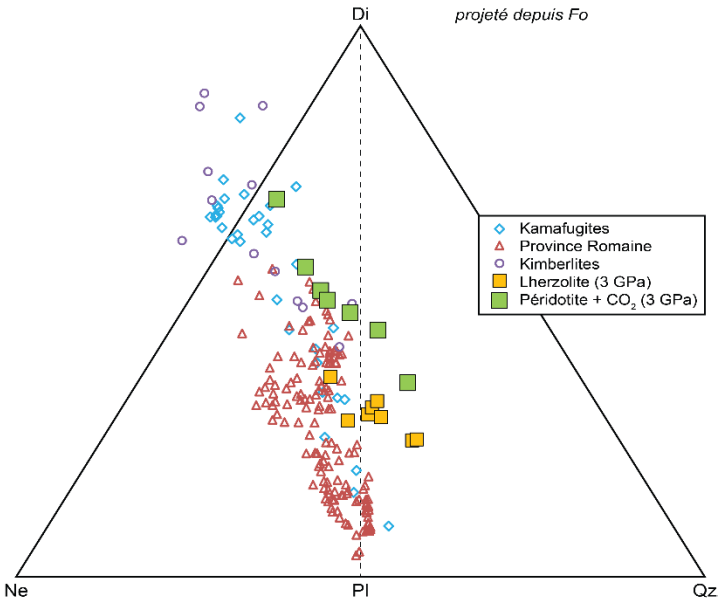

Figure I.11. Projections depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de mettre en évidence l' effet du CO_2 sur la composition des liquides dérivés de lherzolite à 3 GPa. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : C = (CaO – 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) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les données expérimentales sur la fusion de lherzolite à 3 GPa sont issues de Hirose et Kushiro (1993), Walter (1998) et Davis et al. (2011). Pour la fusion de péridotite contenant 1 pds. % de CO_2 : Dasgupta et al. (2007). Les références pour les compositions naturelles sont reportées sur la Figure I.1.

I.2.4.3. Omniprésence du fluor dans les liquides riches en K_2O

Une grande partie des liquides riches en K_2O naturels contient des teneurs non négligeables de fluor. Aoki et al. (1981) et Edgar et al. (1996) ont par exemple noté que cet enrichissement en fluor peut atteindre presque 1 pds. % dans certains lamproïtes et qu'il est étroitement corrélé avec la teneur en K_2O des liquides (Figure I.12). Cependant, très peu d'études ont été menées afin de comprendre l'effet du fluor sur la composition des liquides silicatés. Dans un système kalsilite – forstérite – quartz

– F, Foley et al. (1986b) ont noté que la présence de fluor augmente le champ de stabilité de l'enstatite aux dépens de l'olivine, augmentant la sous-saturation en silice des liquides produits à 2,8 GPa. Edgar et al. (1996), en travaillant sur un système naturel, ont obtenu des résultats similaires mais ont également montré que la présence de fluor enrichit les liquides issus de la fusion en K_2O. Foley (1989) a également étudié le rôle du fluor sur la composition chimique du phlogopite : l'addition de fluor permet la cristallisation de phlogopite perpotassiques, très appauvris en Al_2O_3. C'est la fusion d'assemblages mantelliques contenant du phlogopite perpotassique qui pourrait ensuite produire des liquides lamproïtiques caractérisés par des teneurs en Al_2O_3 très faibles (Figure I.2, Foley et al. 1986a ; Mitchell et Bergman 1991).

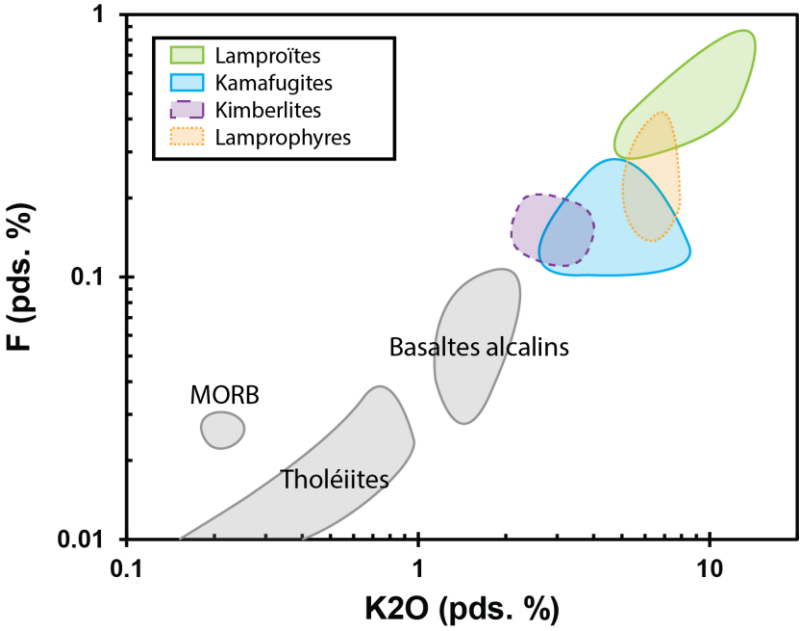

Figure I.12. Evolution des teneurs en F (roche totale) en fonction de la teneur en K_2O déterminées pour une grande gamme de composition des liquides riches en K_2O (modifié d'après Aoki et al. 1981 et Edgar et al. 1996). Les valeurs déterminées pour les lamproïtes sont issues de Leucite Hills et de lamproïtes madupitiques à olivine pour les valeurs minimales. Les kamafugites proviennent du rift Est Africain. Les lamprophyres sont représentés par des minettes d'Arizona. Les kimberlites ne sont représentées que par le groupe II micacé (Afrique du Sud).

I.2.5. Rôle des phases hydratées alcalines

I.2.5.1. Rôle de l'amphibole

La stabilité de l'amphibole dans le manteau a fait l'objet de beaucoup d'études expérimentales (e.g. Gilbert 1969 ; Wallace et Green 1991 ; Niida et Green 1999) contrairement à la nature des liquides silicatés formés par sa déstabilisation. L'amphibole pargasitique est stable jusqu'à des pressions légèrement inférieures à 3 GPa dans le manteau péridotitique (Niida et Green 1999) et pourrait donc intervenir lors de la fusion partielle et la formation de liquides silicatés riches en éléments alcalins (Pilet et al. 2008). Cependant, l'amphibole a des coefficients de partage de Na_2O et K_2O très similaires (0,73 et 0,58, respectivement ; LaTourette et al. 1995) et ne va donc pas fractionner les alcalins. Médard et Schmidt (2008) ont ainsi obtenu des liquides silicatés issus de la fusion de péridotite à amphibole à 1 et 2 GPa dont les rapports K_2O/Na_2O sont très faibles (< 0,1).

I.2.5.2. Rôle du phlogopite

Tout comme pour l'amphibole pargasitique, la stabilité du phlogopite dans le manteau a été étudié expérimentalement à de nombreuses reprises (Modreski et Boettcher 1972 ; Wendlandt et Eggler 1980b ; Mengel et Green 1989 ; Sato et al. 1997 ; Conceição et Green 2004). Les études expérimentales visant à déterminer la composition des liquides issus de la fusion de péridotite à phlogopite sont par contre peu nombreuses. Or, les coefficients de partage de Na_2O et K_2O (0,18 et 3,67, respectivement ; LaTourette et al. 1995) montrent que le phlogopite est une phase capable de fractionner efficacement les éléments alcalins. La fusion de phlogopite dans une source mantellique pourrait alors aboutir à des rapports K_2O/Na_2O comparables aux liquides riches en K_2O naturels (1 – 40). A 1 GPa, Conceição et Green (2004) ont étudié les produits de fusion d'une péridotite à phlogopite en conditions saturées et sous-saturées en H_2O. Les liquides formés sont enrichis en quartz normatif par comparaison aux liquides issus de péridotites anhydres et la présence d'eau en excès amplifie la sur-saturation en silice. Ces liquides ne sont cependant pas potassiques ($K_2O/Na_2O < 1$) et la teneur en K_2O faible (2,0 et 3,5 pds. % en conditions saturées et sous-saturées en H_2O, respectivement) par comparaison à de nombreux liquides riches en K_2O naturels. A 3 GPa, les expériences de Mengel et Green (1989) montrent que les liquides sont très sous-saturés en silice (néphéline normative). Malgré des teneurs en K_2O plus faibles qu'à 1 GPa (1,6 et 2,3 pds. % en conditions saturées et sous-saturées en H_2O, respectivement), le rapport K_2O/Na_2O du liquide formé en conditions sous-saturées en H_2O est égal à 1 (potassique). La capacité du manteau en présence de phlogopite à produire des liquides riches en K_2O potassiques à ultrapotassiques semble par conséquent limitée, bien que supérieure à celle de l'amphibole pargasitique.

I.2.5.3. Fusion de veines enrichies en phlogopite

Afin d'expliquer les très fortes teneurs en K_2O des lamproïtes (Figure I.2), des modèles alternatifs de fusion de sources exotiques ont été proposés. Foley (1992a) a par exemple proposé que les lamproïtes se forment par fusion de veines très riches en phlogopite et clinopyroxène. Cependant, ce modèle n'a pas fait l'objet d'expérimentation et est sensible à de très nombreux paramètres (minéraux accessoires, conditions de fugacité en oxygène, teneur en F, rapport H_2O/CO_2). En utilisant une approche inverse et la méthode du « point de saturation multiple » pour étudier un lamproïte à olivine (3,5 – 8 GPa), Sato (1997) a montré qu'olivine, orthopyroxène et grenat sont saturés à ~ 5 GPa et 1370 °C. Dans ces expériences, le phlogopite n'est pas saturé au liquidus mais seulement 150 °C en-dessous. Sato (1997) et Mitchell et Edgar (2002) proposent par conséquent que la composition de lamproïte à olivine ait été formée par fusion préférentielle de veines de phlogopite puis a été rééquilibrée par l'harzburgite à grenat alentour.

I.2.5.4. Bilan

Malgré un consensus plus ou moins établi sur la présence de phases hydratées alcalines dans le manteau source des divers groupes de liquides riches en K_2O, les données expérimentales de compositions de liquides silicatés issus de la fusion partielle de telles sources sont très fragmentaires. Le phlogopite semble tenir un rôle important lors de la genèse des liquides riches en K_2O potassiques à ultrapotassiques, de par sa capacité à être stable au-delà du solidus des assemblages péridotitiques (Mengel et Green 1989 ; Conceição et Green 2004) et le fractionnement de K_2O et Na_2O induits. Les quelques compositions de liquides obtenues expérimentalement (Mengel et Green 1989 ; Thibault et al. 1992 ; Conceição et Green 2004) ont été obtenues pour des taux de fusion relativement élevés alors que les compositions naturelles en éléments en traces de la majorité des liquides riches en K_2O pointent vers des processus de fusion partielle à très faible degrés. Il est par conséquent important de comprendre quels sont les mécanismes de fusion de ces sources péridotitiques à phlogopite ± amphibole et d'en caractériser les premiers degrés de fusion.

I.3. Approche scientifique

I.3.1. Problématique des liquides primaires

Un liquide est défini comme primaire s'il n'a subi aucune modification de sa composition depuis sa formation et son extraction de la source. Ces liquides issus directement de la fusion partielle de lithologies très variées (croûte, manteau) vont ensuite pouvoir évoluer en remontant vers la surface par des processus tels que la cristallisation fractionnée, l'assimilation d'une partie de l'encaissant ou encore l'accumulation mécanique de cristaux. En vue de mieux comprendre les processus physico-chimiques qui interviennent dans le manteau terrestre, l'étude de ces liquides primaires est nécessaire car ce sont ces liquides qui « contiennent » le plus d'informations sur la source profonde. Les liquides les plus primitifs sont généralement caractérisés par des teneurs en éléments compatibles élevées et des Mg# > 0,68 – 0,70. La découverte relativement récente de liquides très primitifs (e.g. Falloon et Green 1986 ; Kamenetsky et al. 1995 ; Schiano et Bourdon 1999) piégés sous forme d'inclusions magmatiques dans les minéraux des roches volcaniques a permis d'élargir le champ de compositions des magmas formés par fusion partielle du manteau. Ces inclusions magmatiques, préservées en très grande partie des processus post-fusion, sont donc des témoins directs des hétérogénéités de compositions du manteau.

Ce travail de thèse s'est donc focalisé sur l'étude des liquides riches en K_2O les plus primitifs, en excluant systématiquement des liquides représentant des termes plus ou moins différenciés. Lorsque disponibles, les liquides silicatés riches en K_2O osbervés sous forme d'inclusions

magmatiques ont été utilisés pour la comparaison aux liquides expérimentaux en vue de mieux comprendre les processus physico-chimiques qui interviennent dans le manteau lithosphérique.

I.3.2. Expérimentation et modélisation

I.3.2.1. Approches inverse et directe : stratégie adoptée

Afin d'étudier les mécanismes et conditions de pétrogenèse d'un liquide de composition chimique donnée, deux approches expérimentales différentes peuvent être envisagées. Dans un premier temps, l'approche inverse consiste à utiliser une composition de liquide précise censée représenter un magma primaire et à en déterminer les relations de phases au liquidus dans une gamme de conditions expérimentales (e.g. P, T). L'objectif est donc de déterminer les phases avec lesquelles le liquide s'est équilibré : c'est la méthode du « point de saturation multiple ». L'hypothèse de départ dans ce type d'approche est donc de considérer que le liquide étudié n'a subi aucune modification chimique par des processus post-fusion. Cette méthode suppose également que le liquide est en équilibre à des conditions très précises (i.e. fusion isobare par exemple) et n'a pas réagi lors de sa remontée en surface. Le point de saturation multiple représente donc les conditions de dernier équilibre dans lesquelles sont simultanément saturés les minéraux constitutifs de l'assemblage source (i.e. olivine, orthopyroxène, clinopyroxène ± spinelle ± grenat dans le cas du manteau). Cette méthode est donc très efficace en vue de déterminer les conditions (P, T) et l'assemblage en équilibre thermodynamique de compositions de liquides très exotiques (e.g. Tatsumi et Koyaguchi 1989 ; Funk et Luth 2012).

Au contraire de la méthode « du point de saturation multiple » qui consiste à étudier expérimentalement un produit de fusion et d'en déterminer l'assemblage mantellique en équilibre, l'approche directe consiste à conduire des expériences sur un assemblage source et à en étudier les produits de fusion partielle. Elle est par exemple très utilisée pour déterminer l'évolution de la composition des liquides dérivés d'assemblages mantelliques en fonction du taux de fusion (e.g. Kushiro et al. 1972 ; Lloyd et al. 1985 ; Baker et Stolper 1994). Cependant, de nombreuses critiques peuvent être adressées envers cette méthode. Premièrement, cette approche ne permet d'étudier que les phénomènes de fusion partielle à l'équilibre, où l'extraction du liquide se fait en une seule étape. Hirose et Kushiro (1998) ont étudié la fusion fractionnée du manteau mais le protocole expérimental est complexe. De nombreuses limitations matérielles (vitesses de trempe expérimentale, nature des matériaux) aboutissent également à une modification de la composition des liquides de fusion partielle en fin d'expérience. Enfin, l'expérimentation se fait à partir de compositions de xénolithes mantelliques échantillonnés en surface, ne traduisant pas forcément leur chimie à haute pression.

Contrairement à la méthode « du point de saturation multiple » focalisée sur les conditions de pétrogenèse d'un liquide particulier, l'approche expérimentale directe permet d'étudier le phénomène

de fusion partielle mantellique à plus grande échelle. L'objectif principal de ce travail de thèse étant de déterminer la capacité du manteau lithosphérique à produire des liquides riches en K_2O, une approche directe a été adoptée.

I.3.2.2. Modélisation numérique

Des logiciels de modélisation numérique ont été développés (e.g. MELTS et versions dérivées, Ghiorso et Sack 1995 ; Asimow et Ghiorso 1998) afin de déterminer les compositions de liquides dérivés de toute une gamme de compositions sources. Ces logiciels permettent également de modéliser des processus mantelliques difficilement reproductibles expérimentalement, tels que la fusion polybare, l'agrégation de liquides ou encore la fusion fractionnée. Cependant, ces solutions informatiques doivent être calibrées à partir de données expérimentales souvent focalisées sur des conditions particulières. Le logiciel pMELTS (Ghiorso et al. 2002) est par exemple dédié à la fusion du manteau à haute pression (1 – 3 GPa) et haute température (1000 – 2500 °C) pour des taux de fusion inférieurs à 30 pds. %. Ces modèles sont donc extrêmement dépendant des calibrations effectuées, rendant pour l'heure son utilisation, pour des compositions mantelliques exotiques, encore délicate. Pour ces raisons, le logiciel pMELTS n'a été utilisé qu'en vue de comparer les résultats expérimentaux issus de la fusion des assemblages étudiés (péridotite à phlogopite) pour, à terme, aboutir à une modélisation plus complète des lithologies mantelliques exotiques.

I.3.3. Problématique scientifique

La très grande gamme de composition des liquides riches en K_2O ne peut pas être expliquée par un processus de pétrogenèse commun dans le manteau. Les études (expérimentales, géochimiques, pétrologiques) menées sur ces liquides riches en K_2O ont évoqué de nombreuses hypothèses (conditions de fusion, composition de la source, hétérogénéités mantelliques) mais ne permettent pas d'expliquer cette très grande variabilité de compositions. Ce travail de thèse est donc focalisé sur la problématique suivante : dans quelles conditions un assemblage péridotitique contenant des phases hydratées alcalines (amphibole, phlogopite) peut-il produire des liquides riches en K_2O ? L'approche utilisée consiste dans un premier temps à étudier la stabilité de ces minéraux réservoirs de potassium dans le manteau puis d'en étudier les produits de fusion afin de comprendre ce que reflètent ces liquides riches en K_2O sur les processus mantelliques.

Partie II. Méthodes expérimentales et analytiques

Cette partie de méthodologie décrit en premier lieu (II.1) les matériaux de départ utilisés ainsi que leur préparation. S'en suit une présentation de l'expérimentation en piston-cylindre et des techniques d'extraction employées et développées dans le cadre de cette thèse afin d'étudier de faibles degrés de fusion. L'atteinte de l'équilibre thermodynamique dans les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse est ensuite discutée. Dans une deuxième sous-partie (II.2), les techniques analytiques utilisées sont détaillées afin de caractériser en éléments majeurs (microsonde électronique, LA-ICP-MS), traces (LA-ICP-MS) et volatils (spectrométrie FTIR, spectrométrie Raman) les expériences réalisées.

II.1. Méthodes expérimentales

II.1.1. Matériaux de départ

II.1.2. Expérimentation en piston-cylindre

II.1.3. Extraction des liquides

II.1.4. Atteinte des équilibres thermodynamiques

II.2. Méthodes analytiques

II.2.1. Préparation et étude préliminaire des charges

II.2.2. Analyse des éléments majeurs

II.2.3. Analyse des éléments en traces

II.2.4. Analyse des éléments volatils

II.1. Méthodes expérimentales

II.1.1. Matériaux de départ

Afin de travailler en conditions hydratées et permettre un équilibrage optimal des charges expérimentales, des protocoles spécifiques ont été employés. Dans cette partie, le choix des matériaux de départ est expliqué. La préparation effectuée pour limiter les excédents d'eau et la contamination en autres éléments volatils est également détaillée.

II.1.1.1. Choix des matériaux

L'utilisation de mélanges d'oxydes ou de produits naturels comme matériaux de départ fait débat dans les études expérimentales sur la fusion du manteau. Falloon et al. (1999) estiment par exemple que les matériaux synthétiques permettent une approche plus rapide de l'équilibre dans l'ensemble de la charge expérimentale. Les pyroxènes ont en effet tendance à présenter des bordures de réaction et des cœurs hérités en fin d'expériences, ceci à cause des faibles vitesses de diffusion par comparaison aux autres minéraux mantelliques (Brady et Cherniak 2010 et références incluses). Etant donné que les vitesses de diffusion dans les liquides silicatés sont bien supérieures aux vitesses de diffusion dans les minéraux silicatés (Zhang et al. 2010), ces problèmes de rééquilibrage sont exacerbés lors de l'étude des premiers degrés de fusion. Néanmoins, Laporte et al. (2004) ont montré qu'un matériel de départ finement broyé (~ 5 µm) évitait ce type de déséquilibre local.

C'est pour cette dernière raison qu'une majorité de produits naturels a été utilisée durant cette thèse. L'étude des produits de fusion en condition hydratée ajoute en effet une problématique expérimentale supplémentaire : la préparation et le contrôle des teneurs en eau présente dans les matériaux de départ. Les études précédentes ont eu recours à différentes techniques afin d'introduire de faibles quantités d'eau et permettre de travailler en conditions sous-saturées. Le travail en conditions sous-saturées en eau oblige à utiliser des poudres qui sont souvent de la brucite $Mg(OH)_2$ (Hall 1999 ; Parman et Grove 2004) ou de la gibbsite $Al(OH)_3$ (Médard et al. 2006 ; Balta et al. 2011). D'autres auteurs utilisent également des verres (Gaetani et Grove 1998 ; Falloon et Danyushevsky 2000) ou des minéraux hydratés préalablement synthétisés (Conceição et Green 2004). Cependant, l'ajout d'un basalte hydraté modifie la composition globale de la péridotite et doit par conséquent être compensée par l'ajout d'oxydes ou nécessite de modifier la fraction modale des minéraux. Quant à la brucite et à la gibbsite, elles se déshydratent à relativement faibles températures : ~ 250 °C pour la brucite (Ball et Taylor 1961) et ~ 300 °C pour la gibbsite (Zhu et al. 2010). Elles sont de plus très hygroscopiques. Pour ces raisons, l'eau nécessaire aux charges expérimentales a été ajoutée sous forme de phases hydratées (phlogopite ou talc), excepté pour les expériences de sandwich où l'eau a été ajoutée au liquide synthétique sous forme de gibbsite de formule $Al(OH)_3$. Les phases hydratées telles que mica ou talc

ont en effet pour avantage de se déshydrater à haute température par rapport à la brucite et la gibbsite : > 1000 °C pour le phlogopite (Vedder et Wilkins 1969) et ~ 800 °C pour le talc (Bose et Ganguly 1994). Ces températures de déshydratation permettent de sécher le matériel de départ à haute température et évite tout problème d'eau adsorbée.

La péridotite de base utilisée (Bri5) provient du Mont Briançon (France). Cette lherzolite est composée de 62,6 pds.% d'olivine, 22,9 pds.% d'orthopyroxène, 12,4 pds.% de clinopyroxène et 2,2 pds.% de spinelle. Le phlogopite naturel utilisé dans les études de fusion de péridotite à phlogopite provient du massif péridotitique de Finero (Italie) et a été gracieusement fourni par Christian Pin (comm. personnelle). La cryolite utilisée comme source de fluor (voir VI.2) est naturelle (Ivigtut, Groenland). Les liquides silicatés ajoutés dans les expériences de sandwich ont été construits à l'aide de poudres d'oxydes issues du commerce (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, MnO, MgO, NiO) ou de silicates synthétiques (Fe_2SiO_4, $CaSiO_3$, Na_2SiO_3, $NaAlSi_3O_8$, $KAlSi_3O_8$). Les poudres de carbonates ont été proscrites afin d'empêcher d'éventuelles contaminations en CO_2 dans les charges expérimentales (i.e. Tenner et al. 2012).

II.1.1.2. Préparation des matériaux

a. Nettoyage et broyage

Les minéraux de la péridotite Bri5 ainsi que le phlogopite ont été triés sous une loupe binoculaire puis nettoyés à l'aide d'acide nitrique (HNO_3) dilué à 10 % dans de l'eau distillée. Plusieurs bains successifs sous ultrasons ont été réalisés. Les minéraux ont ensuite été broyés dans un mortier en agate sous éthanol puis pulvérisés à l'aide d'un microbroyeur durant 30 min. Cette étape permet d'aboutir à une granulométrie d'environ 5 µm et permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre par diffusion chimique au sein des charges expérimentales. Les poudres obtenues sont alors brûlées à 400 °C durant 24 h puis stockées à l'étuve à 110 °C. Dans le cas des expériences sur péridotite hydratée, le nettoyage et le broyage ont été effectués sous eau distillée plutôt que sous éthanol afin d'éviter une potentielle contamination en CO_2.

b. Procédure de dopage en éléments en traces

Pour les expériences de partage des éléments en traces (voir VI.1), la composition de lherzolite métasomatisée à phlogopite a été préparée en mélangeant 90 pds. % de la lherzolite à spinelle Bri5 Mont Briançon, France) avec 10 pds. % de phlogopite de Finero (Italie) (Tableau II.1). La composition des verres synthétiques a été construite à partir d'un mélange de poudres d'oxydes purs (SiO_2, TiO_2, AlO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 et MgO) et de poudres de minéraux synthétiques (fayalite, pseudowollastonite, albite et orthose). 26 éléments ont été ajoutés aux verres synthétiques sous forme de solution afin d'obtenir les

concentrations suivantes : 150 ppm pour Co ; 300 ppm pour Li, Be, Sc, Rb, Sr, Y, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu et Ta ; 600 ppm pour V, Zr, Ba, Hf, Th, U. La poudre dopée a été séchée à 600 °C durant 2 h pour évaporer les acides nitrique et chlorhydrique contenus dans les solutions élémentaires. L'eau a été introduite sous forme de gibbsite.

Tableau II.1

Compositions des matériaux de départ utilisés (normalisée à 100 pds. %).

	Phl	Ol	Opx	Cpx	Sp	Bri5	BriPhl	Lhz1050	Lhz1150	3Lhz1250
n	13	12	12	7	18	4				
SiO_2	40,89	40,87	55,59	52,03	0,06	45,01	44,60	58,06	53,15	46,56
TiO_2	1,91	-	0,13	0,67	0,16	0,11	0,29	0,47	1,01	2,09
Al_2O_3	14,01	-	4,05	6,96	57,93	3,15	4,23	20,09	18,83	12,72
Cr_2O_3	1,00	-	0,29	0,79	9,28	0,34	0,41	-	-	-
FeO	2,67	9,94	6,40	2,94	11,79	7,81	7,29	1,66	3,74	7,34
MnO	-	0,13	0,13	-	-	0,13	0,12	-	-	-
MgO	24,55	48,59	32,67	14,87	20,78	40,57	38,97	2,43	6,30	12,25
CaO	-	0,07	0,64	19,92	-	2,68	2,41	4,13	8,59	8,12
Na_2O	0,92	-	0,11	1,83	-	0,21	0,28	4,59	1,81	2,84
K_2O	9,42	-	-	-	-	-	0,94	4,48	3,82	5,02
NiO	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-
F	0,71	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-
H_2O	3,93	-	-	-	-	-	0,39	4,08	2,75	3,06
Mg#	94,2	89,7	90,1	90,0	75,9	90,3	90,5	72,2	75,0	74,8

n est le nombre d'analyses. BriPhl est la lherzolite issue du mélange de 90 pds. % de la lherzolite Bri5 et 10 pds. % de phlogopite. Lhz1050, Lhz1150 et 3Lhz1250 sont les compositions de verres synthétiques obtenues à l'équilibre avec une péridotite à phlogopite à 1050 °C, 1150 °C (1 GPa) et 1250 °C (3 GPa). La teneur en eau du phlogopite a été estimée par calcul de la formule structurale (Rieder et al. 1998).

Phl est le phlogopite isssu de la harzburgite métasomatisée de Finero (Italie). Ol, Opx, Cpx et Sp sont les minéraux issus du xénolithe lherzolitique Bri5 du Mont Briançon (France).

c. Contrôle des teneurs en eau

Des tests de perte au feu ont été réalisés pour garantir la stoechiométrie et optimiser les températures de séchage et stockage des phases hydratées (phlogopite, talc, gibbsite) :

- La gibbsite stockée à 110 °C et 200 °C puis brûlée à 1000 °C affiche des teneurs en eau respectives de 34,5 ± 0,2 pds.% et 34,2 ± 0,2 pds.%. Ces deux valeurs sont dans la marge certifiée par le fabriquant à 33 – 34,5 pds. % H_2O. Etant donné sa faible température de déshydratation (~ 250 °C), la gibbsite a été stockée à l'étuve à 110 °C entre chaque utilisation.
- Le talc synthétique a été stocké à différentes températures comprises entre 110 et 600 °C puis brûlé à 1000 °C. Ces tests montrent qu'au-delà de 400 °C, plus aucun gain n'est détecté

par la présence d'eau libre adsorbée par la poudre. La perte au feu donne une teneur en eau de 5,09 ± 0,05 pds.% H_2O, ce qui est identique (à l'incertitude près) aux résultats de l'analyse élémentaire (Thermo Scientific Flash 2000) effectuée au Laboratoire Magmas et Volcans : 5,03 ± 0,12 pds.% H_2O. La poudre de talc a donc été séchée à 400 °C avant chaque mélange.

II.1.2. Expérimentation en piston-cylindre

Les expériences de cette thèse ont été réalisées en piston-cylindre au Laboratoire Magmas et Volcans. Pour des pressions de 1 GPa, des enceintes de diamètre interne 19,1 mm ont été utilisées (3/4"). A haute pression (3 GPa), les enceintes utilisées comprennent un cylindre d'un diamètre de 12,7 mm (1/2"). Dans cette partie, le fonctionnement d'un piston-cylindre est décrit en premier lieu, suivi d'une description des assemblages expérimentaux utilisés. Le contrôle des paramètres intensifs (température, pression et fugacité d'oxygène) est ensuite détaillé. Enfin, les spécificités de l'expérimentation en conditions hydratées (contrôle des pertes en eau et fer) sont exposées.

II.1.2.1. Principe de fonctionnement

Le piston-cylindre est un appareil expérimental haute pression – haute température à pression solide. Ce type d'instrument s'oppose donc aux appareils à pression de gaz tels que les autoclaves. Un assemblage expérimental contenant le matériel à étudier est disposé dans une chambre cylindrique (Figure II.1) en carbure de tungstène (cylindre). Un support de base et un piston en carbure de tunsgtène vont alors permettre de générer la pression. L'utilisation de matériaux à comportement ductile à haute température dans l'assemblage va permettre de convertir la pression anisotrope uniaxiale exercée sur l'assemblage en pression quasi-isotrope. La pression exercée au niveau de la chambre expérimentale ($P_{échantillon}$) est proportionnelle à la pression d'huile appliquée sur le piston (P_{huile}) et au rapport de surfaces entre le vérin ($S_{vérin}$) et le piston (S_{piston}) :

$$P_{échantillon} = P_{huile} \cdot \frac{S_{vérin}}{S_{piston}} \qquad \text{(Équation II.1)}$$

L'utilisation de pièces en métal conducteur permet de propager le courant jusqu'au four en graphite entourant la capsule expérimentale. Un courant de fort ampérage (~ 400 A, 4 – 5 V) induit, par effet Joule, la montée en température. Cette dernière est mesurée à proximité de la capsule à l'aide d'un thermocouple en alliage de tunsgtène et rhénium ($W_{95}Re_5$ – $W_{74}Re_{26}$).

Lors de cette thèse, deux types de piston-cylindre ont été utilisés (Figure II.1). Les expériences à une pression nominale de 1 GPa ont été réalisées en piston-cylindre sans contre-pression doté d'un piston 3/4", initialement conçu par Johannes et al. (1971) et Holloway et Wood (1988). Les expériences

à une pression nominale de 3 GPa ont été conduites dans un piston-cylindre à contre-pression (Boyd et England 1960) doté d'un piston 1/2". Dans un piston-cylindre à contre-pression, l'enceinte (cylindre de carbure de tunsgtène et frette d'acier) est soumise à la pression d'un vérin externe permettant de supporter des pressions internes supérieures. Ce type d'appareil permet donc d'atteindre des pressions de travail, dans la chambre expérimentale, supérieures à un piston-cylindre sans contre-pression.

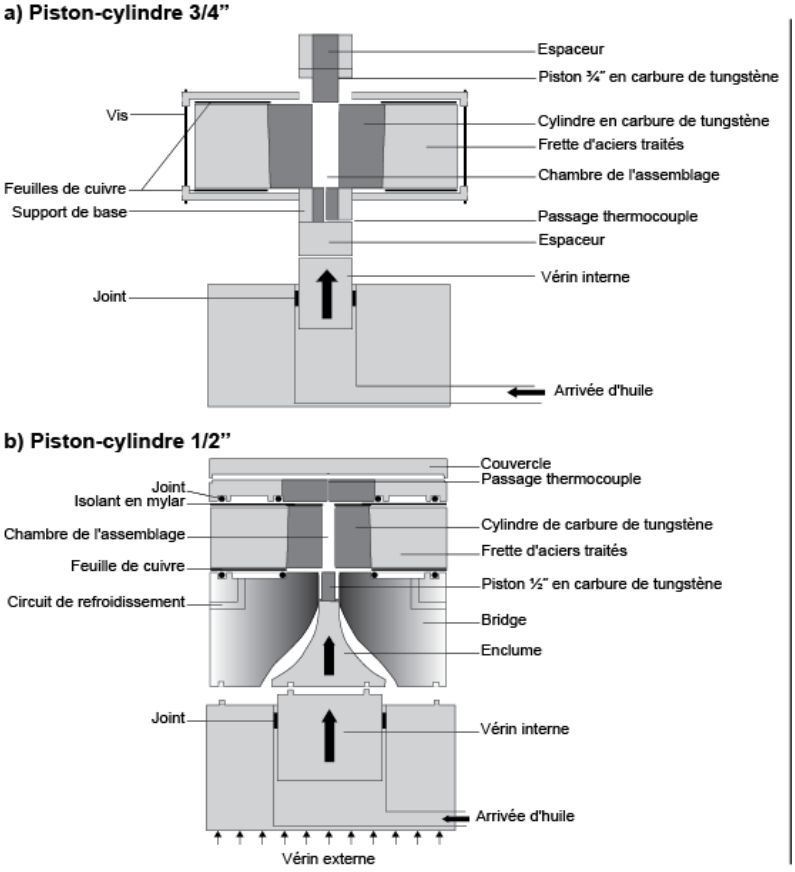

Figure II.1. Schémas des modules de piston-cylindres du Laboratoire Magmas et Volcans. **a)** Schéma d'un piston-cylindre 3/4" sans contre-pression (PC1 et PC2). La pression d'huile générée à la base du module permet d'écraser l'assemblage expérimental entre le support de base et le piston (19,1 mm de diamètre) en carbure de tungstène. b) Schéma du piston-cylindre 1/2" à contre-pression (PC3). Dans ce cas, un système de pression externe permet de comprimer l'enceinte en acier et le cœur en carbure de tungstène. La pression sur l'échantillon est exercée par un circuit d'huile qui permet de pousser le piston (12,7 mm de diamètre) sur l'assemblage expérimental.

II.1.2.2. Dispositif expérimental

L'assemblage expérimental est la partie « consommable » insérée dans le cylindre et sur lequel va être appliquée la pression solide. Il doit donc répondre à plusieurs critères. Il doit tout d'abord être composé de matériaux permettant de convertir la pression uniaxiale (anisotrope) exercée par le piston en pression isotrope sur l'ensemble de l'assemblage. Les matériaux utilisés sur l'extérieur de l'assemblage doivent également limiter les frictions avec le cylindre qui pourraient engendrer des pertes de pression dans la chambre expérimentale et ainsi réduire la reproductibilité des expériences.

a. Assemblages 3/4"

La partie extérieure de l'assemblage est constituée d'une cellule de sel (NaCl) enveloppée par une feuille de plomb ou de téflon (Figure II.2). La cellule de sel permet de transformer la pression uniaxiale exercée par le piston en pression isotrope. La feuille de plomb ou téflon permet de réduire les frictions avec l'enceinte en carbure de tungstène. L'assemblage est ensuite constitué, de l'extérieur vers l'intérieur, d'un cylindre de pyrex puis d'un four en graphite. L'intérieur du four en graphite comprend trois pièces en MgO. Dans les assemblages 3/4", la pièce du bas (gaine forée) est forée afin d'y insérer le thermocouple. Elle est de longueur fixe à 15,3 mm afin de garantir la reproductibilité des températures d'une série d'expériences. Cette longueur a été choisie afin de minimiser le gradient thermique inhérent aux assemblages de piston-cylindre (voir II.1.2.4.c) et à placer le point chaud au niveau du bas de la capsule. La pièce centrale (gaine) est percée et taillée aux dimensions de la capsule. Une rondelle en alumine de 0,5 mm d'épaisseur est également disposée entre la capsule et la pointe du thermocouple afin d'éviter le contact entre ces deux métaux. La pièce en MgO au sommet (espaceur) est ajustée afin que l'ensemble des pièces de MgO ait une hauteur de 33,0 mm (Tableau II.2).

b. Assemblages 1/2"

Les assemblages 1/2" sont similaires aux assemblages 3/4", à la particularité près que l'ensemble est renversé, le thermocouple pointant vers le bas (Figure II.2). Les couches successives sont identiques, à savoir depuis l'extérieur vers l'intérieur : une cellule de sel drapée d'une feuille de plomb ou téflon, un cylindre de pyrex, un four en graphite et trois pièces de MgO. La gaine forée de MgO a une hauteur

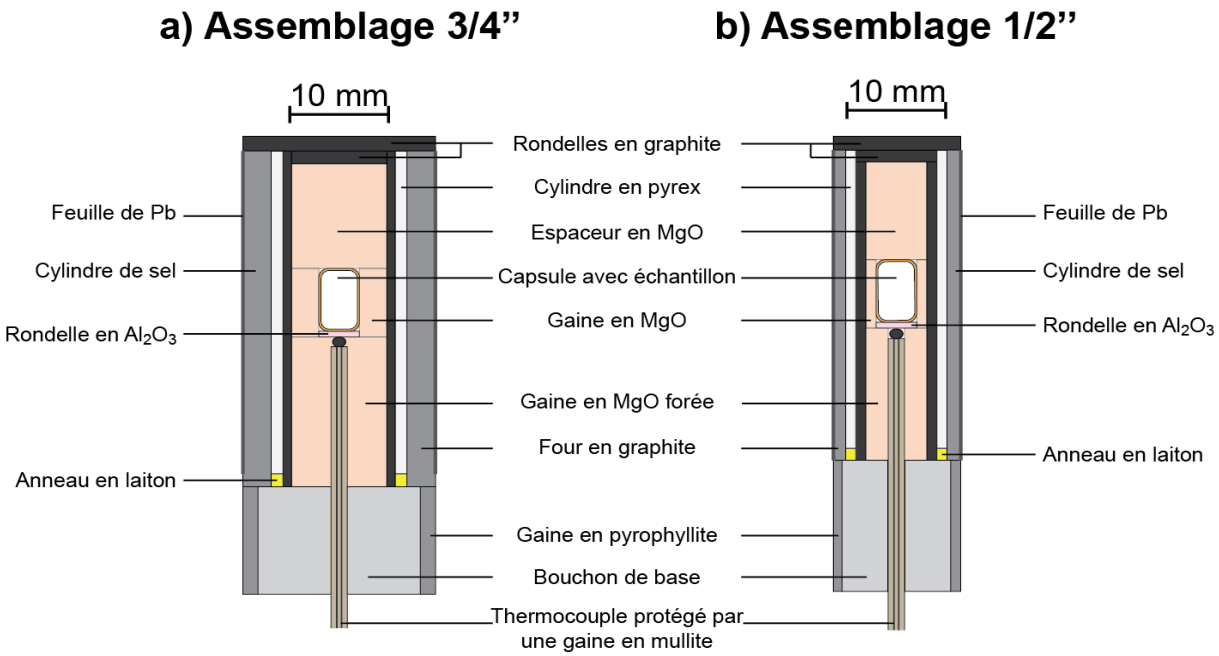

Figure II.2. Schémas des assemblages utilisés en piston-cylindre 3/4" (**a**) et 1/2" (**b**). Les pièces des assemblages sont identiques. Dans le cas de l'assemblage 1/2", la pointe du thermocouple est située au-dessus de la capsule : l'assemblage a donc été renversé sur ce schéma.

fixe de 13,5 mm afin de minimiser le gradient thermique des assemblages 1/2". La capsule et la rondelle en alumine (0,5 mm d'épaisseur) sont contenues dans la gaine centrale en MgO. L'espaceur est taillé pour que la hauteur de l'ensemble des pièces en MgO soit de 30,5 mm (Tableau II.2).

Il est à noter que l'utilisation de téflon dans les expériences de calibrations du nouveau piston-cylindre du laboratoire (PC4) permet une extraction bien plus aisée de l'assemblage en fin d'expérience. Pour des expériences réalisées à une pression nominale de 3 GPa et avec une couche de plomb, il est nécessaire d'atteindre des pressions d'extraction d'environ 300 bar (sur PC3 ou PC4). Le téflon permet de ne pas dépasser la pression de 60 bar pour extraire l'assemblage et semble donc réduire les frictions avec le cylindre en carbure de tungstène.

Tableau II.2
Assemblages expérimentaux utilisés en piston-cylindres 1/2" (12,7 mm) et 3/4" (19,1 mm)

				Pièces MgO (mm)		
Problématique	Partie	Capsule	Extraction	Gaine forée	Gaine	Espaceur
1 GPa (assemblage 3/4")						
péridotite à phlogopite	III.2	simple + double	feuille + sand.	15,3	caps. + 0,5	17,7 - gaine
partage du fluor	V.2	simple	sand.	15,3	caps. + 0,5	17,7 - gaine
partage de traces	V.1	simple + double	sand.	15,3	caps. + 0,5	17,7 - gaine
phlogopite	VI.1	double	déf.	15,3	caps. + 0,5	17,7 - gaine
3 GPa (assemblage 1/2")						
péridotite à phlogopite	IV.1	simple + double	déf. + sand.	13.5	caps. + 0,5	17,0 - gaine
partage de traces	V.2	double	sand.	13.5	caps. + 0,5	17,0 - gaine
phlogopite	VI.1	double	déf.	13.5	caps. + 0,5	17,0 - gaine

Les pièces en MgO sont les seules pièces dont la longueur varie dans les assemblages expérimentaux. La gaine forée correspond à la pièce dans laquelle est introduit le thermocouple. La gaine contient quant à elle la capsule (caps.) alors que l'espaceur permet de compléter la hauteur de l'assemblage : 33 mm en 3/4" et 30,5 mm en 1/2". Les systèmes d'extraction correspondent aux moyens techniques utilisés afin de concentrer le liquide en vue des analyses : sandwich (sand.), feuille de métal précieux (feuille), capsule déformée (déf.). Voir partie II.1.3 pour les détails sur les systèmes d'extraction.

II.1.2.3. Spécificités des conditions hydratées

L'expérimentation à haute pression et haute température en conditions hydratées est toujours un défi pour étudier les relations de phases. Dans un premier temps, il est nécessaire de recourir à des matériaux empêchant la perte en eau de la capsule vers l'extérieur de l'assemblage. L'étude de faibles degrés de fusion en conditions hydratées est un challenge supplémentaire. En effet, très peu de techniques d'extractions utilisables en présence d'eau ont été développées. Cette section détaille, en premier lieu, les mécanismes de pertes en eau qui interviennent dans les expériences à haute pression et haute température. Le choix des matériaux constitutifs des conteneurs afin de limiter ces pertes en eau est ensuite discuté.

a. Mécanismes de pertes en eau

En piston-cylindre, l'assemblage expérimental contenant la capsule est théoriquement anhydre, bien que les matériaux constitutifs varient en fonction des laboratoires et expérimentateurs (e.g. McDade et al. 2002). La présence d'un matériel de départ hydraté dans la capsule induit, de fait, un gradient de potentiel chimique avec le reste de l'assemblage anhydre. L'eau va alors avoir tendance à diffuser vers l'extérieur de la capsule. Cette perte en eau dans le matériel de départ engendre une modification de la composition de la charge expérimentale et aboutit à une étude biaisée des relations de phases.

L'eau peut diffuser à travers les parois d'une capsule métallique sous sa forme moléculaire (H_2O). La décomposition de H_2O intervient également selon la réaction $H_2O = H_2 + ½O_2$. C'est le principal mécanisme de perte en eau d'une charge expérimentale à travers une capsule métallique avec des vitesses de diffusion de H 100 fois supérieures à celles de H_2O (Freda et al. 2001 ; Patiño Douce et Beard 1994). Cette réaction de décomposition dans une charge expérimentale hydratée a deux incidences :

- Dans un premier temps, le dihydrogène formé va diffuser à travers la capsule métallique et ainsi modifier les relations de phases du matériel expérimental étudié, en particulier diminuer les taux de fusion ou encore modifier la composition de la charge expérimentale.
- Dans un deuxième temps, l'oxygène libéré va être consommé dans la réaction d'oxydation $2FeO^{liquide} + ½O_2 = {Fe_2O_3}^{liquide}$. La fugacité en oxygène de la charge expérimentale va augmenter au fur et à mesure de la décomposition et de la diffusion de l'eau vers l'extérieur de la charge. Cette hausse de la fO_2 aboutit à une diminution du potentiel chimique et de la diffusion de H_2 (Hall et al. 2004).

Quel que soit le matériel de départ, les pertes en eau sont corrélées à la température (jouant sur la vitesse de diffusion), à la durée des expériences et à la teneur en eau de la charge expérimentale (jouant sur le gradient de potentiel chimique entre la charge et l'assemblage). Pour limiter ces pertes en eau, différentes techniques ont été développées par les expérimentateurs. Freda et al. (2001) proposent, par exemple, d'envelopper la capsule en AuPd de pyrophyllite. Ils ont cependant noté qu'une trop grande quantité de pyrophyllite alentour pouvait entraîner une inversion du gradient de potentiel chimique et un gain en H_2O dans la charge expérimentale. Comme décrit au-dessus, l'utilisation d'un matériel de départ oxydé limite la décomposition et la perte sous forme de H_2 (Kawamoto et Hirose 1994 ; Hirose et Kawamoto 1995). Enfin, l'utilisation d'un dispositif à deux capsules imbriquées permet de créer une zone tampon réduisant le gradient de potentiel chimique entre la charge expérimentale et le reste de l'assemblage (Gaetani et Grove 1998 ; Kägi et al. 2005).

b. Choix des conteneurs

Afin d'éviter ou limiter les pertes en eau du matériel de départ, de nombreux matériaux ont été testés en pétrologie expérimentale pour constituer la capsule. Ces matériaux sont souvent peu propices à l'étude des faibles taux de fusion. Les techniques d'extraction des liquides produits par de faibles degrés de fusion applicables en conditions anhydres sont effectivement nombreuses (voir II.1.3.1) mais très peu développées en conditions hydratées. Par exemple, l'utilisation de la technique des microdykes en capsule graphite (Laporte et al. 2004) aboutit à contaminer le liquide en CO_2 dissout et ne permet pas de conserver l'eau au sein de la charge expérimentale (Kawamoto et Hirose 1994), car elle repose sur l'utilisation de doubles capsules en platine et graphite. De plus, le graphite tamponne la fugacité d'oxygène à des valeurs très faibles (inférieures ou égales à CCO) par comparaison aux conditions reignant dans les zones de subduction ou dans le manteau sous-continental (≥ FMQ ; e.g. Frost et McCammon 2008). L'argent, bien que peu perméable à la diffusion de l'eau, présente le désavantage de former des alliages avec le fer présent dans le matériel de départ (Jaques et Green 1980). Cela réduit, d'une part, la température de fusion de la capsule et, d'autre part, modifie les relations de phases de la charge en rendant le système plus magnésien donc plus réfractaire. L'argent a, de plus, une température de fusion relativement basse de 1020 °C à 1 GPa (+ 64 °C/GPa ; Akella et Kennedy 1971). L'or a l'avantage de ne pas former d'alliage avec le fer et d'être imperméable à la diffusion de l'eau (Chou 1986). L'or est ainsi le métal le plus adapté pour les expériences en conditions hydratées pour des températures inférieures à 1120 °C à 1 GPa (+ 61 °C/GPa ; Akella et Kennedy 1971). L'ajout de palladium afin de former un alliage or – palladium permet d'augmenter la température de fusion du système mais cause des pertes en fer (Kawamoto et Hirose 1994 ; Hall et al. 2004) et augmente la perméabilité à l'eau.

Pour ces raisons, les expériences à 1 GPa à des températures inférieures ou égales à 1075 °C ont été réalisées dans des capsules en or. Pour des températures comprises entre 1100 et 1250 °C, un système à double capsule en alliage $Au_{90}Pd_{10}$ a été utilisé afin de limiter les pertes en eau. Pour des températures supérieures (1250 – 1300 °C), l'alliage a été remplacé par du $Au_{80}Pd_{20}$. A 3 GPa, les expériences à 1150 °C ont été conduites en capsule simple en or. Le système à double capsule a été utilisé à plus haute température, avec un alliage $Au_{90}Pd_{10}$ (1200 – 1400 °C) ou $Au_{80}Pd_{20}$ (1450 °C). Lors de l'utilisation du système à double capsule, la capsule externe est toujours du même alliage que la capsule interne. Elle est, de plus, remplie de poudre de phlogopite afin de limiter le gradient de teneur en eau avec la charge expérimentale contenue dans la capsule interne.

c. Contrôle des teneurs en eau

Même si les expériences ont été réalisées avec des capsules en or ou en alliage or – palladium afin de minimiser la diffusion de l'eau à travers la capsule, les pertes en eau ont tout de même été

calculées. Les expériences de fusion partielle et en sandwich réalisées à 1 GPa sur une péridotite à phlogopite ont fait l'objet d'analyses par spectrométrie Raman. La teneur en eau des verres a ainsi pu être déterminée et les teneurs en eau finale présente dans la charge expérimentale calculées par bilan de masse. Les teneurs en eau des phases hydratées ont été obtenues par calcul des formules structurales du phlogopite (Rieder et al. 1998) et de l'amphibole (Leake et al. 2004). Dans la série d'expériences analysées, seules deux capsules (sta01 et sta09) n'ont pas une teneur en eau finale égale, dans l'erreur (estimée à ± 0,1 pds. %), à la teneur initiale (Figure II.3). L'utilisation de capsules en or aux plus basses températures et de capsules doubles en AuPd (avec du phlogopite pour combler la capsule interne) semble efficace pour limiter les pertes en eau et travailler en conditions sous-saturées, comme précédemment démontré par Kägi et al. (2005).

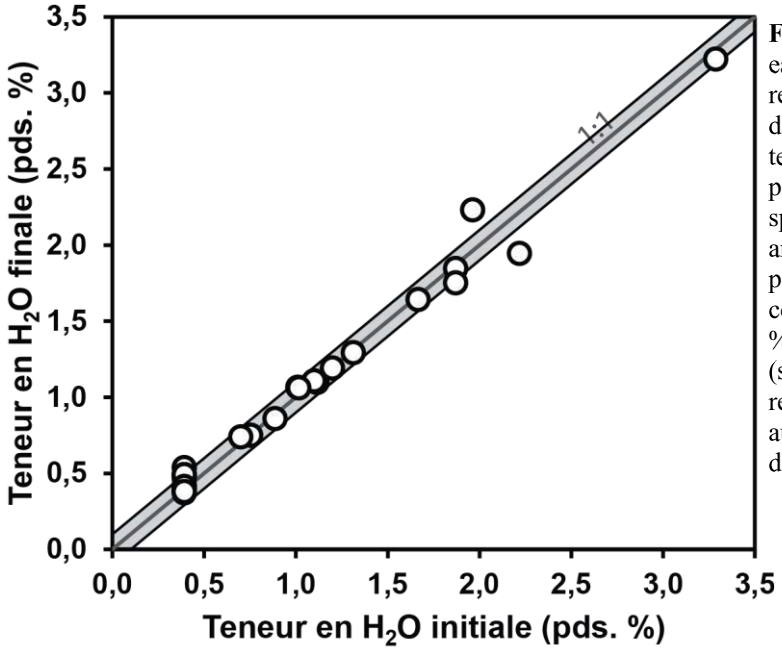

Figure II.3. Comparaison des teneurs en eau initiales et des teneurs en eau finales recalculées dans les expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa. Les teneurs en eau finales ont été recalculées par bilan de masse à partir des analyses par spectrométrie Raman sur les verres et des analyses à la microsonde électronique pour les phases hydratées. La zone grisée correspond à une incertitude de ± 0,1 pds. % H_2O. Excepté pour deux expériences (sta01 et sta09), les teneurs en eau finales recalculées sont identiques, dans l'erreur, aux teneurs en eau initiales du matériel de départ.

II.1.2.4. Contrôle de la pression et de la température

a. Mesure de la pression et de la température

En piston-cylindre, la pression est mesurée au niveau du circuit d'huile grâce à un capteur de pression à jauges métalliques. Le rapport entre la pression dans le circuit d'huile et la pression solide appliquée sur l'assemblage est égal au rapport des surfaces du piston et du vérin (Équation II.1). La pression nominale, théoriquement exercée sur l'assemblage expérimental, peut cependant dévier à cause des frictions entre l'assemblage et le cylindre en carbure de tunsgtène (Figure II.1). Le choix des matériaux constitutifs de l'assemblage expérimental peut également générer des biais de pression (voir II.1.2.5). L'utilisation d'une cellule de sel (NaCl) et d'une feuille de plomb dans les assemblages expérimentaux permet de limiter ces frictions : ce type d'assemblage ne nécessite donc que très peu de

correction de pression (Johannes et al. 1971 ; McDade et al. 2002). Durant les expériences en piston-cylindre, la pression d'huile a tendance à diminuer continuellement au cours des premières heures à cause du fluage des matériaux constitutifs de l'assemblage. De plus, les variations journalières de température génèrent des variations de pression telles qu'on estime à 0,05 GPa l'incertitude sur la pression des expériences conduites dans des assemblages 19,1 mm (à une pression nominale de 1 GPa). Pour les expériences réalisées à une pression nominale de 3 GPa (avec des assemblages 12,7 mm), l'incertitude est de l'ordre de 0,1 GPa.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type C ($W_{74}Re_{26}$ / $W_{95}Re_5$) protégé par une gaine en mullite. L'incertitude sur la température réelle de la charge expérimentale est principalement liée :

- aux gradients thermiques inhérents aux assemblages de piston-cylindre (voir II.1.2.4.c). La pointe du thermocouple, où se lit la température, est séparée de la base de la capsule par une rondelle en alumine de 0,5 mm d'épaisseur. Il existe donc une erreur liée à l'écart entre la pointe du thermocouple et l'échantillon étudié. De plus, le gradient thermique présent implique que la température réelle sera différente à la base et au sommet de la capsule.
- à l'étalonnage, par le fabricant, des bobines de thermocouple utilisées. Les thermocouples ont en effet des gammes de températures de travail adéquates. Dans la gamme de températures étudiées lors de cette thèse, l'incertitude est de l'ordre de 2 – 3 °C. Au-delà de cette valeur, la température est systématiquement corrigée lors du chauffage des expériences.

Compte tenu de ces erreurs systématiques, l'incertitude sur la température des expériences est estimée à environ 15 °C.

b. Pressurisation, chauffage et durée des expériences

Les rampes de mise en pression et de chauffage varient selon le type d'expérience réalisée et le piston-cylindre utilisé (Figure II.4) :

- pour les expériences de fusion partielle à 1 GPa réalisées en piston-cylindre 19,1 mm, la pression est d'abord augmentée à froid jusqu'à une valeur de 0,3GPa. La montée en température est alors programmée avec une rampe de 50 °C/min jusqu'à la température cible. Lorsque le chauffage permet d'atteindre une température d'environ 650 °C, la pression est augmentée de 0,15 GPa/min pour parvenir à la pression cible aux alentours de 900 °C.
- pour les expériences de fusion partielle à 3 GPa réalisées en piston-cylindre 12,7 mm, la contre-pression est d'abord augmentée à 3000 psi (~ 200 bar). La pression est ensuite accrue jusqu'à 0,5 GPa à froid. La chauffe est alors lancée (50 °C/min) jusqu'à 650 °C. Un palier

de 10 min est alors effectué afin d'accroître la contre-pression jusqu'à 7000 psi (~ 500 bar) et la pression jusqu'à 1,25 GPa. A la fin du palier, la contre-pression est accrue jusqu'à 10000 psi (~ 700 bar). La température et la pression (0,25 GPa/min) augmentent parallèlement jusqu'aux valeurs cibles.

- pour les expériences de partage des éléments traces à 1 GPa réalisées en piston-cylindre 19,1 mm, le protocole est similaire aux expériences de fusion partielle à 1 GPa pour la pression. Pour la rampe de température, elle est diminuée à 10 °C / min pour les 60 derniers degrés. Une fois la température cible + 10 °C atteinte, le refroidissement jusqu'à là température cible démarre avec une rampe de 0,2 °C/h.
- pour les expériences de partage des éléments traces à 3 GPa conduites en piston-cylindre 12,7 mm, le protocole de mise en pression est identique aux expériences de fusion à 3 GPa. Le profil de température est, quant à lui, similaire à celui adopté pour les expériences de partage des éléments traces à 1 GPa.

La durée des expériences est un paramètre important afin d'atteindre un équilibre thermodynamique dans l'ensemble de la charge expérimentale. Ceci est d'autant plus vrai lorsqu'il s'agit d'étudier de faibles degrés de fusion à des températures relativement basses par comparaison aux expériences réalisées en conditions anhydres : la diffusion chimique, principal mécanisme de rééquilibrage, s'en trouve limitée. Lors des expériences, la fusion partielle intervient dès les premières heures et se stabilise après 24 h (Hirose et Kushiro 1993 ; Falloon et al. 1999). La présence de

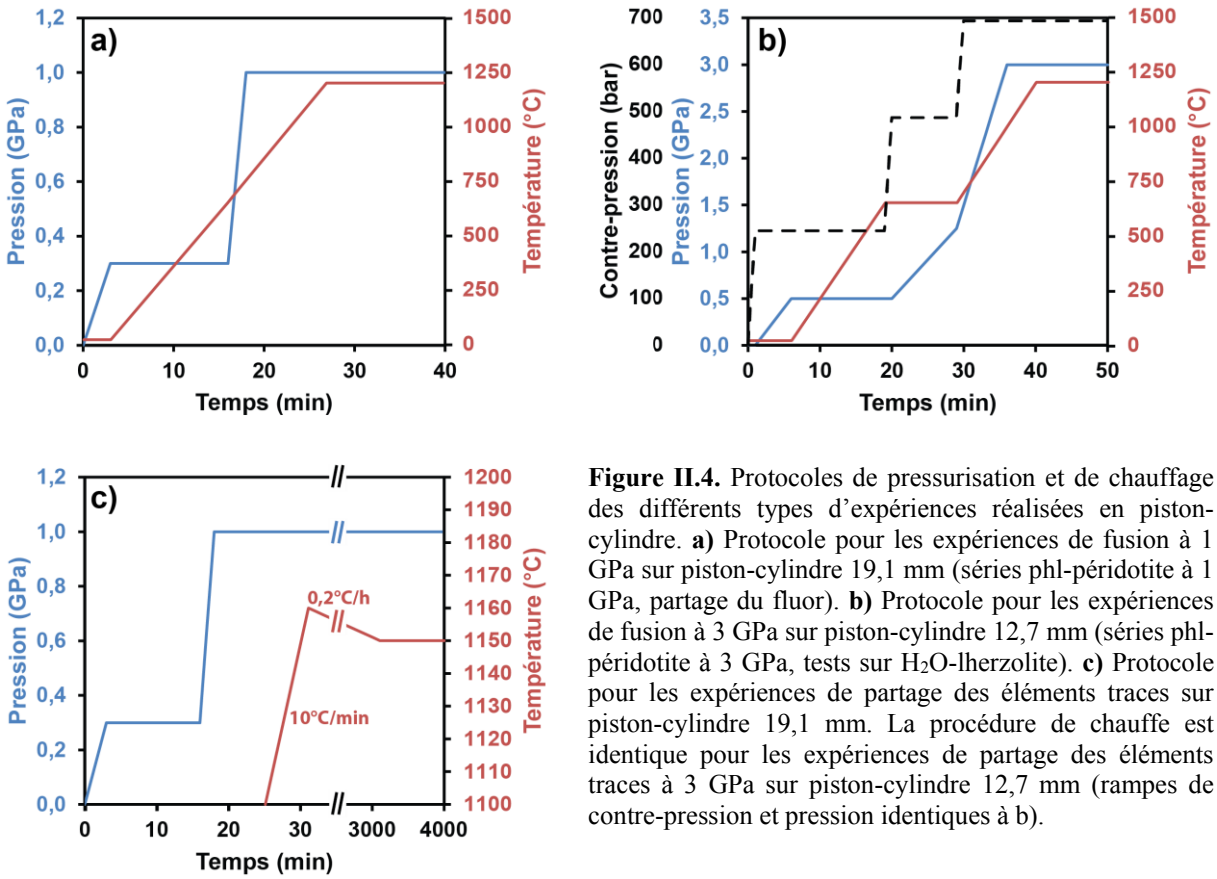

Figure II.4. Protocoles de pressurisation et de chauffage des différents types d'expériences réalisées en piston-cylindre. **a)** Protocole pour les expériences de fusion à 1 GPa sur piston-cylindre 19,1 mm (séries phl-péridotite à 1 GPa, partage du fluor). **b)** Protocole pour les expériences de fusion à 3 GPa sur piston-cylindre 12,7 mm (séries phl-péridotite à 3 GPa, tests sur H_2O-lherzolite). **c)** Protocole pour les expériences de partage des éléments traces sur piston-cylindre 19,1 mm. La procédure de chauffe est identique pour les expériences de partage des éléments traces à 3 GPa sur piston-cylindre 12,7 mm (rampes de contre-pression et pression identiques à b).

clinopyroxène dans les systèmes péridotitiques oblige également à conduire des expériences relativement longues étant donné les faibles vitesses de diffusion dans cette phase minérale (e.g. Brady et Cherniak 2010). Afin de garantir l'atteinte d'un équilibre chimique dans les charges expérimentales, les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont des durées supérieures à la moyenne des expériences conduites dans des conditions de pressions et températures similaires (Hirschmann et al. 2008).

L'arrêt de l'expérience consiste à couper l'alimentation électrique, ce qui entraîne une chute de la température. Les vitesses de trempe sont estimées à environ 50 °C/s (Médard 2004) en piston-cylindre 19,1 mm et à environ 175 °C/s en piston-cylindre 12,7 mm.

c. Gradients thermiques des assemblages en piston-cylindre

En piston-cylindre, il existe de nombreuses sources d'incertitudes vis-à-vis des températures auxquelles sont menées les expériences (voir II.1.2.4.a). La principale cause d'incertitude est liée à l'existence de variations verticales et horizontales de la température dans le four en graphite. Les gradients latéraux s'élèvent, dans des assemblages 19,1 mm, au maximum à 30 °C entre la paroi du four et son centre, à mi-hauteur (Watson et al. 2002). Ce gradient est donc négligeable pour des capsules de faible diamètre (ici 4 mm) puisqu'elles sont systématiquement centrées à l'aide des pièces en MgO de l'assemblage. Les gradients longitudinaux peuvent atteindre 20 °C/mm autour du point chaud (Figure II.5 ; Watson et al. 2002). Pour des assemblages 12,7 mm, les parois plus fines du four en graphite tendent à diminuer les gradients thermiques latéraux.

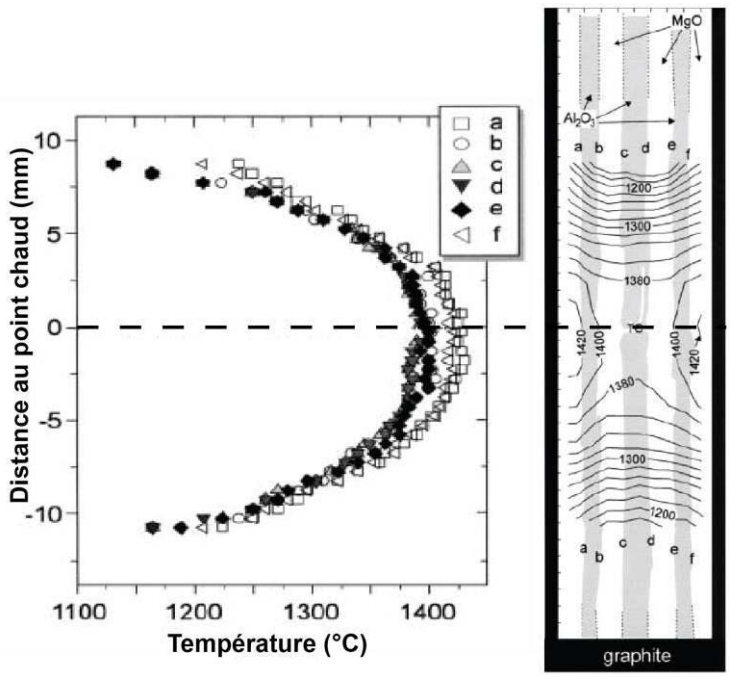

Figure II.5. Gradients thermiques horizontaux et verticaux à l'intérieur d'un four en graphite avec un assemblage MgO – Al_2O_3 à 1400 °C de 19,1 mm, modifié d'après Watson et al. (2002). A gauche, les lettres a – f correspondent à différents profils de températures longitudinaux. La distance exprimée en mm est référencée par rapport à la pointe du thermocouple, représentée par la ligne pointillée. De part et d'autre du point chaud, la température chute de l'ordre de 20 °C/mm.

Que ce soit dans les assemblages 12,7 ou 19,1 mm, les gradients de température ont une forme parabolique dont le maximum définit le point chaud (Figure II.6). La parabole décrite par les résultats de Watson et al. (2002) montre que, dans les 5 mm de part et d'autre du point chaud, le gradient de température est beaucoup plus faible (~ 5 °C/mm) qu'à plus grande distance (~ 35 °C/mm au-delà de 5 mm autour du point chaud). Ainsi, afin de garantir la reproductibilité en température des différentes séries d'expériences, la capsule doit être placée systématiquement à la même hauteur dans le four en graphite. De plus, la capsule ne doit pas dépasser environ 10 mm de hauteur afin de limiter les variations de température entre sa base et son sommet (Figure II.5).

Durant cette thèse, les calibrations de Médard (2004) et Sorbadère et al. (2013) ont été utilisées pour les assemblages 19,1 et 12,7 mm, respectivement. Les profils établis (sans capsule) par ces auteurs permettent d'estimer le gradient de température présent au niveau de la charge expérimentale (Figure II.6). La Figure II.6 reporte la disposition des capsules dans les deux types d'assemblages utilisés afin d'optimiser l'extraction des liquides et minimiser les gradients thermiques :

- pour les expériences réalisées à 1 GPa avec des assemblages 19,1 mm, le point chaud du profil de température a été disposé au centre de la charge expérimentale. Couplé à la technique d'extraction de fusion de feuille d'or (voir II.1.3.2), ce choix permet d'une part de concentrer le liquide au niveau des pièges et d'autre part de réduire la variation de température dans la hauteur de la capsule. En considérant que les profils de Médard (2004) ont été obtenus sans capsule, dont l'absence amplifie le gradient, la variation de température au niveau de la charge expérimentale peut être estimée inférieure à 15 °C. Dans ce dispositif, la température lue par le thermocouple est donc inférieure d'environ 25 °C à la température au point chaud.
- pour les expériences conduites à 3 GPa avec des assemblages 12,7 mm, le point chaud a été disposé à la base de la charge expérimentale afin d'optimiser l'extraction des liquides via la

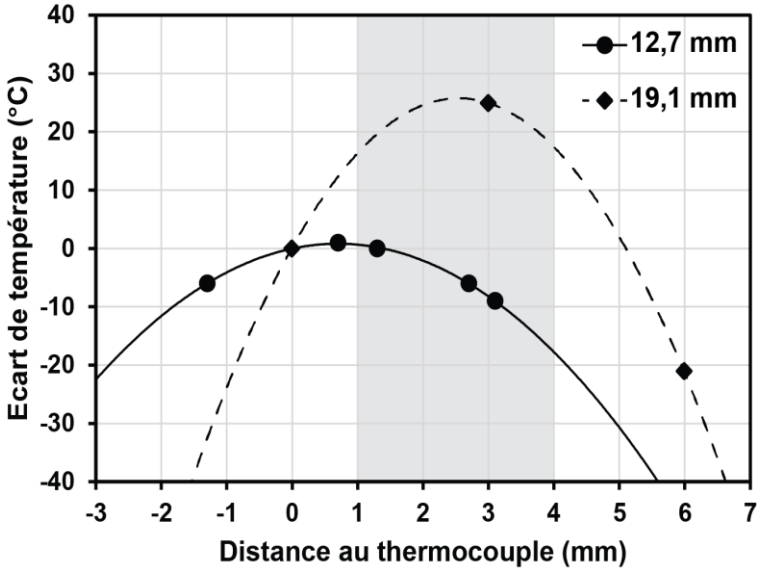

Figure II.6. Profils de températures dans les assemblages 19,1 mm (3/4'') et 12,7 mm (1/2'') en piston-cylindre. Les données pour l'assemblage de 12,7 mm ont été acquises à 1 GPa et 1000 °C (Médard 2004). Les données pour l'assemblage de 19,1 mm ont été acquises à 1 GPa et 1200 °C (Laporte, données personnelles). L'écart de température est exprimé par rapport à la température lue à la pointe du thermocouple. La distance est également donnée par rapport à la pointe du thermocouple. La zone grise correspond à l'emplacement de la charge expérimentale. Dans les deux cas, le gradient thermique dans la charge expérimentale est inférieur à 20 °C (ici, sans capsule).

technique de la capsule déformée (voir II.1.3.4). En considérant une hauteur de charge expérimentale d'environ 4 mm, le gradient thermique s'élève au maximum à 20 °C entre la base et le sommet de l'échantillon. Dans ce dispositif, la température lue par le thermocouple est équivalente à la température à la base de la charge expérimentale, c'est-à-dire la zone préférentielle de ségrégation des liquides.

II.1.2.5. Calibration de la pression dans les piston-cylindres

Ce paragraphe aborde la calibration de la pression effectuée sur le piston-cylindre 1/2" PC4 réalisée. La correction dans les piston-cylindre 3/4" est négligeable et ne sera pas abordée (Laporte, comm. personnelle ; mesurée d'après le point de fusion de NaCl).

Dans un piston-cylindre, la pression exercée sur l'échantillon peut dévier de la pression nominale déterminée à partir de la pression d'huile (Équation II.1), en particulier à cause des frictions entre l'assemblage expérimental et le cylindre (e.g. McDade et al. 2002). Certains des matériaux constitutifs de l'assemblage expérimental peuvent également avoir un seuil de plasticité et peuvent donc absorber une partie des contraintes. La partie axiale peut enfin être soumise à une partie anormalement élevée de la contrainte à cause des matériaux en présence. Afin de garantir que la pression nominale soit équivalente à la pression réelle exercée sur l'échanillon lors des expériences, une série de tests a été réalisée sur le nouveau piston-cylindre du laboratoire (PC4). Ce nouveau piston-cylindre permet, théoriquement, de travailler en routine jusqu'à des pressions d'environ 4 GPa (Figure II.7).

En collaboration avec Amrei Baasner, les expériences de calibration ont porté sur l'étude de la réaction quartz – coésite (Akaogi et Navrotsky 1984 ; Bose et Ganguly 1995). Cette réaction a fait l'objet de nombreuses études et est particulièrement appropriée à la calibration des appareils expérimentaux à haute pression – haute température. Cette transition est en effet peu dépendante de la température (faible pente de Clapeyron, (Équation II.2) et est caractérisée par une vitesse de réaction élevée. Elle est de plus chimiquement simple, ce qui facilite la préparation de matériaux de départ purs et l'analyse des produits expérimentaux.

a. Conditions expérimentales

Bose et Ganguly (1995) ont établi que la pression ($P, en\ kbar$) de la transition quartz – coésite pouvait être exprimée en fonction de la température ($T, en\ Kelvin$) selon l'équation suivante :

$$P = 21{,}945\ (\pm\ 0{,}1855) + 0{,}006901\ (\pm\ 0{,}0003)T \qquad \text{(Équation II.2)}$$

L'incertitude sur la pression de la réaction est ainsi estimée à ± 0.05 GPa. Les expériences ont été conduites à une température fixe de 900 °C, favorisant la vitesse de réaction et permettant d'étudier la

transition quartz – coésite à une pression de 3,0 GPa, pression de routine dans ce type de piston-cylindre. A des conditions expérimentales très proches des expériences réalisées durant cette thèse, Lathe et al. (2005) ont montré que l'eau permettait de multiplier par 10 la vitesse de transition quartz – coésite. A 3 GPa et 950 °C, ils montrent ainsi que le taux de transformation du quartz en coésite est supérieur à 90 % après seulement 5 minutes d'expérience. En conditions anhydres, il faut environ 50 minutes pour atteindre un tel taux. Certaines expériences ont donc été réalisées en conditions hydratées (Tableau II.3).

b. Résultats expérimentaux

Les expériences ont été réalisées à 900 °C dans une gamme de pression théorique comprise entre 2,9 et 3,3 GPa (318 – 360 bar de pression d'huile ; Tableau II.3). L'assemblage expérimental est identique aux assemblages utilisés pour les expériences de fusion partielle, à l'exception d'un bouchon de base en acier plus long. Les expériences ont été réalisées avec de la silice amorphe ultra-pure. Après expérience, les charges expérimentales ont été polies et analysées par spectrométrie Raman afin d'identifier la présence de quartz et/ou de coésite. Les paragenèses des expériences réalisées à des pressions d'huile inférieures ou égales à 340 bar sont uniquement constituées de quartz (Figure II.8). Les paragenèses des expériences à 350 et 360 bar en conditions hydratées sont composées de coésite.

Tableau II.3

Conditions et paragenèses des expériences de calibration sur PC4

Expérience	T (°C)	Durée (h)	Matériel	P_{huile}	$P_{théorique}$	Paragenèse
PC/2014/06	900	47h 00min	SiO_2	330	3.10	quartz
PC/2014/07	900	08h 39min	$SiO_2 + H_2O$	326	3.07	quartz
PC/2014/10	900	05h 49min	$SiO_2 + H_2O$	318	2.99	quartz
PC/2014/11	900	06h 38min	$SiO_2 + H_2O$	340	3.20	quartz
PC/2014/12	900	23h 23min	SiO_2	360	3.40	quartz
PC/2014/13	900	10h 19min	$SiO_2 + H_2O$	360	3.40	coésite
PC/2014/14	900	10h 51min	$SiO_2 + H_2O$	350	3.30	coésite

P_{huile} correspond à la pression d'huile (bar) dans le vérin alors que $P_{théorique}$ correspond à la pression (GPa) théoriquement appliquée sur l'échantillon, sans correction de friction.

La réaction de transition quartz – coésite est donc située entre 340 et 350 bar de pression d'huile (345 ± 5). Cette valeur correspond à une pression théorique de 3,25 ± 0,05 GPa appliquée sur l'échantillon, à comparer à 3,00 ± 0,05 GPa, pression de l'équilibre quartz – coésite à 900 °C. Ccela signifie qu'il existe une différence de 0,25 ± 0,01 GPa entre la pression théorique calculée et la pression appliquée sur l'échantillon. Alors que McDade et al. (2002) ont noté que la correction de pression était d'environ 3 % dans un assemblage à cellule de sel (NaCl), les résultats de nos expériences sur PC4 montrent que cette correction s'élève à environ 7 %. Cet écart peut s'expliquer de deux manières :

- Les assemblages expérimentaux utilisés au Laboratoire Magmas et Volcans diffèrent partiellement des assemblages utilisés par McDade et al. (2002). Bien que tous deux constitués d'une cellule de sel à l'extérieur, le four en graphite contient du sel et de l'alumine dans l'étude de McDade et al. (2002). Ces matériaux pourraient fluer différemment des barreaux de MgO disposés dans le four en graphite et utilisés au laboratoire. Les bouchons de base en acier plus longs pourraient également modifier la friction.
- Bose et Ganguly (1995) ont montré que la friction des cellules de sel diminuait avec le temps pour devenir négligeable au-delà de 30 h d'expérience. McDade et al. (2002) ayant conduit des expériences de très courte durée (4 h pour les expériences en cellule de sel), il est

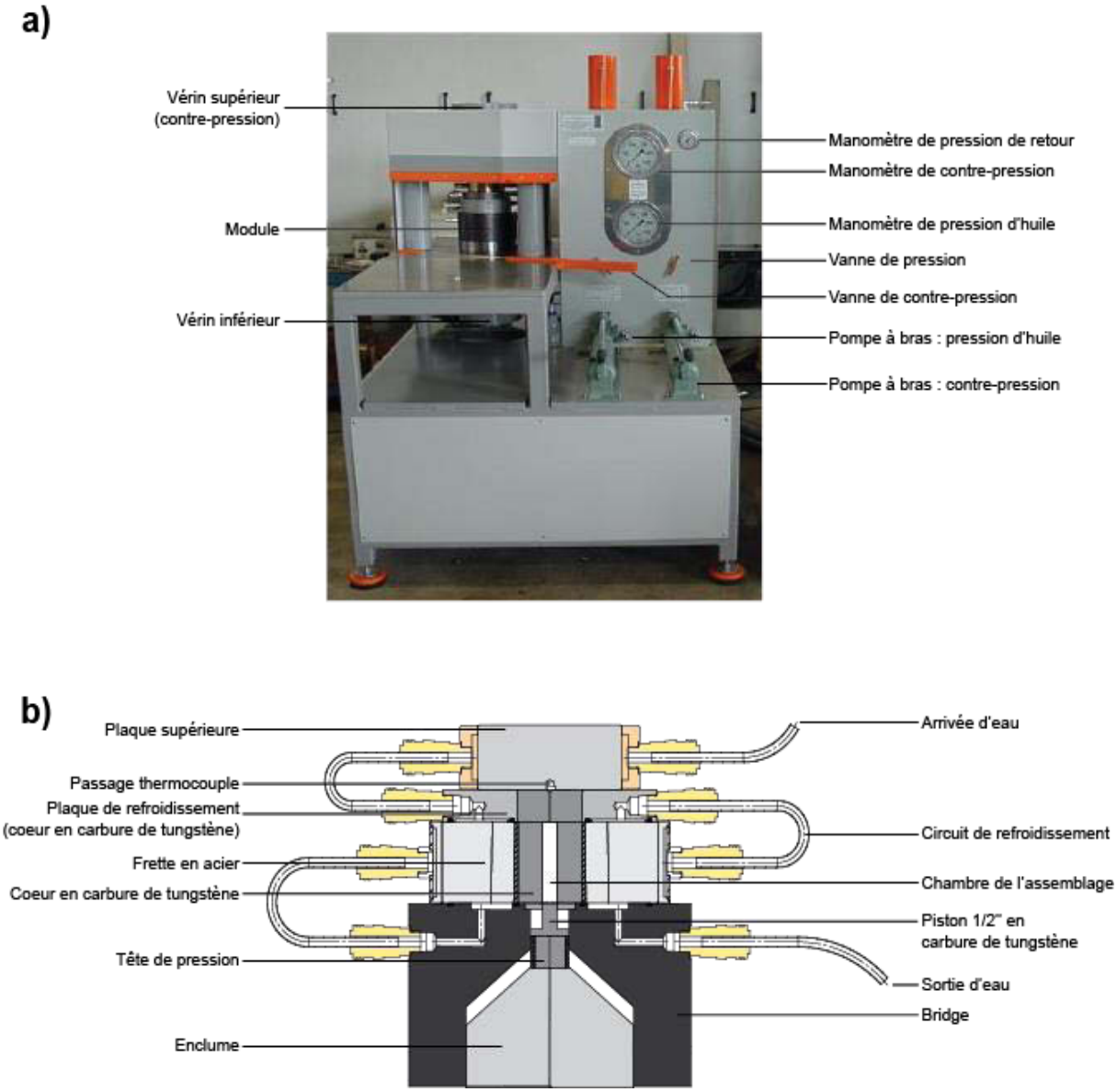

Figure II.7. a) Photographie du piston-cylindre (PC4) 1/2" avec contre-pression du Laboratoire Magmas et Volcans. Contrairement à l'autre piston-cylindre à contre-pression du laboratoire (PC3), celui-ci possède une pompe à bras pour ajuster la contre-pression. **b)** Schéma détaillé du module. Le vérin supérieur pousse sur la plaque supérieure et exerce une contre-pression alors que le circuit d'huile du vérin inférieur permet de pousser sur l'enclume et le piston 1/2" en carbure de tungstène.

possible que les matériaux constitutifs de leurs assemblages n'aient pas eu le temps de complètement fluer.

La pression des expériences réalisées sur le piston-cylindre PC4 doit donc être augmentée de 7 % par rapport à la pression d'huile théorique afin de tenir compte de la friction exercée par l'assemblage expérimental sur le cylindre.

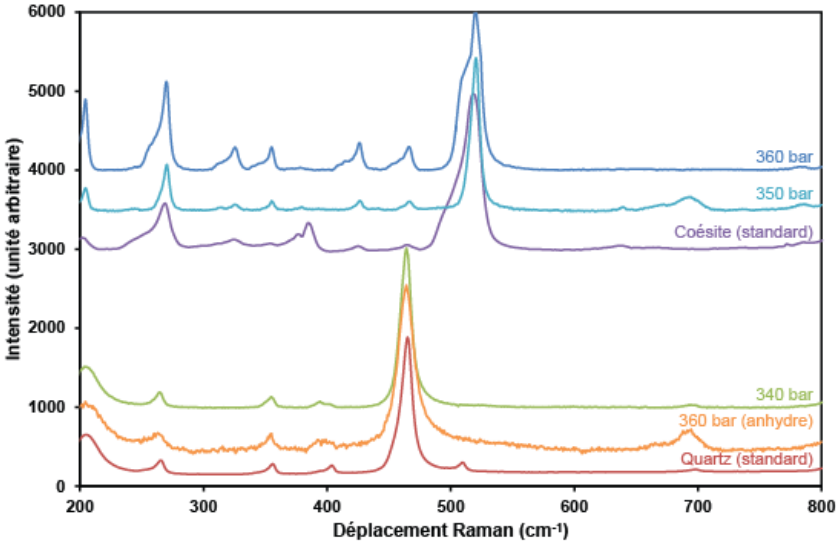

Figure II.8. Spectres Raman des expériences de calibration de PC4. Les spectres de référence (standards) pour le quartz et la coésite sont issus de la base de données RRUFF. Le quartz possède un pic caractéristique centré à environ 470 cm^{-1} alors que la coésite a un pic caractéristique à environ 520 cm^{-1}. Les expériences à 340 et 360 bar en condition anhydre ne présentent pas de coésite, au contraire des expériences à plus haute pression (350 et 360 bar en condition hydratée).

II.1.2.6. Détermination des pertes en fer et de la fugacité d'oxygène

a. Contrôle des pertes en fer

Les capsules utilisées pour la réalisation des expériences à haute pression et haute température doivent permettre de conserver la composition de la charge expérimentale. Outre le contrôle des teneurs en eau en conditions hydratées qui nécessite d'utiliser des matériaux spécifiques (voir II.1.2.3), le fer est également un élément majeur qui a la capacité de s'allier avec de nombreux métaux utilisés pour les conteneurs. L'étude de systèmes péridotitiques en conditions hydratées requiert donc de travailler avec des matériaux capables de limiter conjointement les pertes en eau et en fer :

- l'or apparaît ainsi comme le matériau idéal puisqu'il est très peu perméable aux fluides (Chou 1986) et, lorsqu'utilisé à des conditions proches du tampon FMQ, est presque totalement inerte aux échanges de fer avec la charge expérimentale. Cependant, l'utilisation de l'or est limitée aux basses températures.
- le platine s'allie très facilement avec le fer et le rend donc inutilisable pour l'étude de systèmes contenant du fer. Afin de limiter les pertes en fer, Takahashi et Kushiro (1983) ou Falloon et Green (1987) proposent par exemple d'utiliser une double capsule platine – graphite : la capsule externe en platine permet d'éviter les contaminations en volatils alors que la capsule interne en graphite empêche le fer de s'allier avec le platine. Néanmoins,

cette technique est inutilisable en conditions hydratées (formation de CO_2 au contact entre charge expérimentale et graphite) et oblige à travailler à des fugacités en oxygène faibles (inférieures à CCO).

- les alliages AuPd permettent de travailler à des conditions de fugacité en oxygène aux alentours du tampon FMQ et sont donc plus propices à l'étude de la genèse des magmas en zones de subduction ou en contexte intracontinental (Ionov et Wood 1992 ; Parkinson et al. 2003 ; Frost et McCammon 2008). Les capsules en AuPd permettent de travailler à des températures supérieures à l'or mais le fer est d'autant plus soluble dans la capsule qu'il y a de palladium dans l'alliage (Kawamoto et Hirose 1994).

Pour ces raisons, les expériences de cette thèse ont été réalisées en capsule en or, lorsque la température le permettait, et en alliage AuPd (voir II.1.2.3.b pour les détails). De nombreuses techniques sont actuellement utilisées afin de limiter les pertes en fer lors de l'utilisation de capsules en AuPd. Gaetani et Grove (1998) ont par exemple pré-saturé en fer leur capsule en AuPd. Bien que cette technique aboutisse parfois à des gains de fer dans la charge expérimentale, ces auteurs ont restreint l'échange de fer avec la capsule à ± 5 % (relatif). Une autre alternative consiste à travailler en conditions oxydantes car la réaction d'échange de fer entre alliage et liquide silicaté est très dépendante de la fugacité d'oxygène (Kawamoto et Hirose 1994 ; Barr et al. 2010). Gaetani et Grove (1998) ont remarqué, que pour des conditions expérimentales similaires (compositions de départ, pressions, températures), les pertes en fer s'élevaient à 30 % relatif dans des capsules en $Au_{90}Pd_{10}$ après 24 h à 1200 °C et à 38 % relatif en $Au_{80}Pd_{20}$. Par contre, Hirose et Kawamoto (1995) ne reportent pas de perte en fer dans des capsules en $Au_{75}Pd_{25}$. Cette différence peut s'expliquer par les conditions plus oxydantes des expériences de Hirose et Kawamoto (1995) (FMQ + 1 à FMQ + 2) par comparaison aux expériences de Gaetani et Grove (1998) (FMQ – 1 à FMQ - 2).

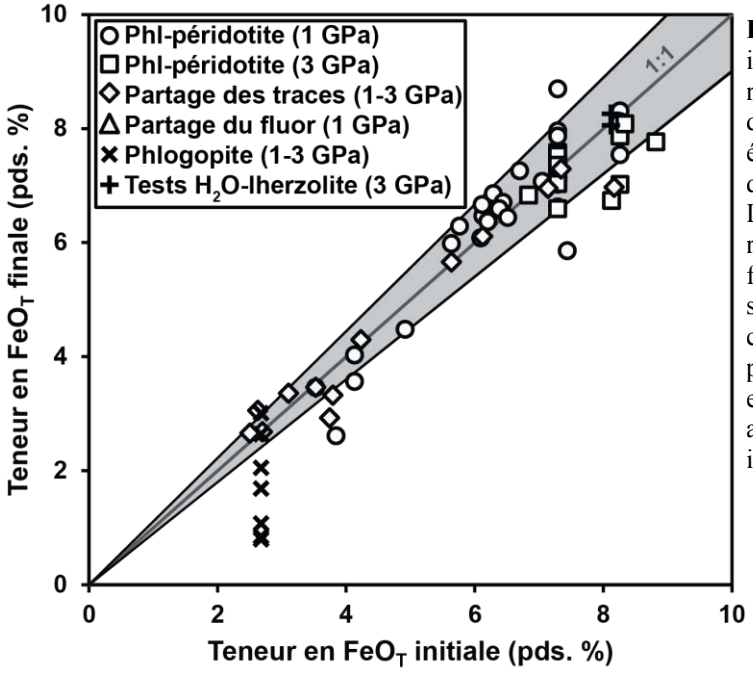

Figure II.9. Comparaison des teneurs en fer initiales et des teneurs en fer finales recalculées dans les différentes séries d'expériences. Les teneurs en fer finales ont été recalculées par bilan de masse à partir des analyses à la microsonde électronique. La zone grisée représente une incertitude relative de ± 10 % sur la teneur initiale en fer du matériel de départ. Les expériences sur phlogopite (1-3 GPa) représentent les capsules externes des expériences sur péridotite à phlogopite (à 1 et 3 GPa). Ces expériences ont subi des pertes en fer atteignant jusqu'à 70 % de la teneur en fer initiale du matériel de départ.

Lors de cette thèse, aucun tampon de fO_2 n'a été utilisé et les capsules n'ont pas été pré-saturées. Les expériences ont donc subi des pertes en fer qui ont été quantifiées par bilan de masses à l'aide des analyses à la microsonde électronique (Figure II.9). L'incertitude sur ce calcul s'élève à environ 10 % relatif à la valeur initiale en fer. Dans la majorité des charges expérimentales, les pertes en fer ne sont pas significatives. Les expériences de fusion de phlogopite pur (à 1 et 3 GPa) sont les seules à être très affectées. Ces pertes atteignent, par exemple, 70 % dans 3LP-01ext. Il faut noter que les données sur la fusion de phlogopite pur sont les produits expérimentaux des capsules externes des expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 1 et 3 GPa. L'emploi d'une double capsule en AuPd apparaît donc efficace pour réduire drastiquement les pertes en fer dans les capsules internes, en aidant au maintien d'une fugacité d'oxygène élevée dans la capsule interne.

b. Détermination de la fugacité d'oxygène

Les conditions de fugacité en oxygène des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont été déterminées à l'aide du modèle de Barr et Grove (2010). Ces auteurs ont développé un modèle de solution pour les alliages solides dans le système ternaire AuPdFe. La fugacité d'oxygène est calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction d'échange $FeO_{liquide} \rightarrow Fe_{alliage} + ½O_2$, des teneurs en fer du liquide silicaté et de la capsule en AuPd d'une expérience. En effet, en fonction des conditions de fugacité en oxygène, de la composition du matériel de départ, de la température ou encore de la pression dans les capsules, une partie du fer contenu dans le matériel de départ va s'allier à l'or – palladium.

Afin de mesurer les teneurs en fer de la capsule métallique et du liquide silicaté à l'équilibre, les analyses ont été effectuées à quelques micromètres du contact alliage – verre. Une seule capsule externe

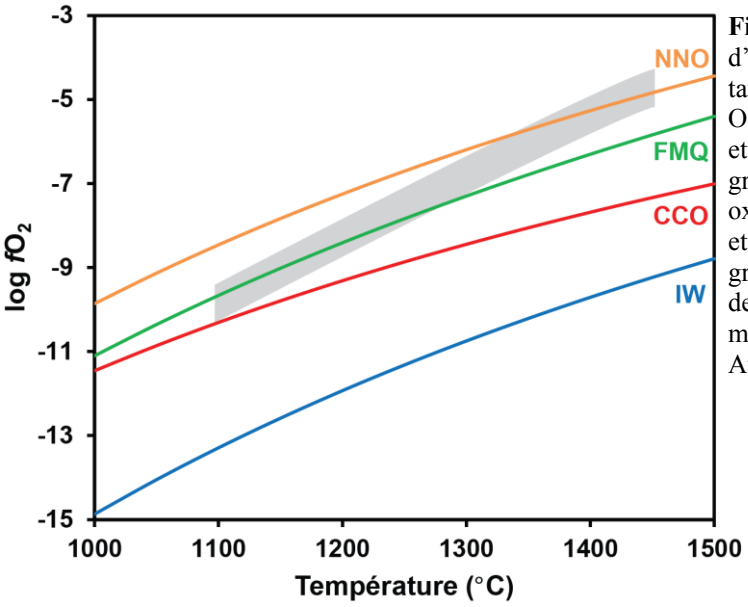

Figure II.10. Evolution de la fugacité d'oxygène en fonction de la température. Les tampons sont issus de Huebner (1971), O'Neill (1987), O'Neill et Pownceby (1993) et Jakobsson et Oskarsson (1994). La zone grise représente les conditions de fugacité en oxygène déterminées pour les expériences à 1 et 3 GPa. Les valeurs de fO_2 ont été calculées grâce au modèle de Barr et al. (2010), à partir des concentrations en fer mesurées à la microsonde électronique dans les capsules en AuPd.

contenant du phlogopite pur a été analysée. La teneur en fer mesurée dans les capsules en AuPd varie entre 0,1 et 0,4 pds. %. Ces teneurs mènent à des fugacités en oxygène comprises entre FMQ – 0,4 et FMQ + 1,2 (O'Neill 1987) (Figure II.10). A ces valeurs de fugacité en oxygène, le modèle de Kress et Carmichael (1991) indique que le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ dans les liquides silicatés est de 0,10 ± 0,02. Ces conditions expérimentales oxydantes sont similaires aux conditions estimées, à partir de l'étude de xénolithes, dans le manteau sous-continental ou au niveau du coin mantellique dans les zones de subduction (Ionov et Wood 1992 ; Frost et McCammon 2008 ; Goncharov et Ionov 2012).

II.1.3. Extraction des liquides

Cette partie détaille en premier lieu les techniques d'extraction qui ont été mises au point en pétrologie expérimentale depuis plusieurs décennies afin d'obtenir des produits de fusion à l'équilibre avec leur résidu. En second lieu, je m'attache à détailler les méthodes d'extraction appliquées ou développées dans le cadre de cette thèse afin d'étudier les faibles degrés de fusion.

II.1.3.1. Revue des techniques d'extraction

Depuis le début des années 1980, les équipes d'expérimentation ont développé de nombreuses techniques afin de déterminer la composition de faibles degrés de fusion en équilibre avec leur résidu. Ces techniques ont été mises au point afin de remédier aux vitesses de trempes insuffisamment élevées dans les outils expérimentaux pour empêcher toute modification compositionnelle du liquide. En effet, lorsque les plages de liquide ne sont pas suffisamment larges (> 30 µm), la composition du verre est modifiée par les phénomènes de diffusion qui interviennent durant la chute de température. Ces techniques ont d'abord été développées afin de préserver l'équilibre par sandwich (Walker et al. 1979 ; Stolper 1980) puis les techniques d'extraction au sens strict sont apparues, incluant : les agrégats de diamants (Johnson et Kushiro 1992 ; Baker et Stolper 1994), les sphères de carbone vitreux (Wasylenki 1999 ; Pickering-Witter et Johnston 2000), la capsule déformée (Hirose et Kawamoto 1995), l'utilisation des forces capillaires (Kawamoto et Holloway 1997), les microdykes (Laporte et al. 2004) ou encore les capsules épaisses (Hoffer 2008).

a. Technique du sandwich

La technique du sandwich consiste à insérer une couche de liquide dont on veut équilibrer la composition entre deux couches de péridotite. Elle permet, en théorie, d'obtenir en fin d'expérience une plage de verre équilibrée avec la roche alentour suffisamment épaisse pour éviter les modifications chimiques ayant lieu lors de la trempe, tout en permettant d'analyser facilement la composition du verre. C'est historiquement la première technique développée afin d'obtenir ou préserver un équilibre

thermodynamique entre une roche et un produit de fusion. Elle a été appliquée pour la première fois par Stolper (1980) dans l'étude de la fusion partielle du manteau à 1 – 2 GPa bien qu'initialement développée par Walker et al. (1979). Elle a par la suite été utilisée à de nombreuses reprises avant le développement des techniques d'extraction au sens strict (e.g. Takahashi et Kushiro 1983 ; Fujii et Scarfe 1985 ; Falloon et Green 1987 ; Falloon et al. 1988). De nos jours, elle est surtout utilisée comme méthode de renversement afin de vérifier l'équilibre entre un liquide de fusion partielle isolé par une technique d'extraction et son résidu de fusion. Cependant, de nombreuses équipes d'expérimentation se sont montrées critiques envers cette technique :

- La première critique concerne le liquide qui peut ne pas se rééquilibrer avec l'ensemble de la péridotite alentour et créer des systèmes chimiques locaux. Ceci intervient lorsque les couches formant le sandwich sont trop épaisses et que les distances de diffusion (donc les durées d'expériences) ne sont pas assez importantes pour atteindre un équilibre global. Une fine couche de minéraux intercalée entre liquide et péridotite peut également apparaître précocement au cours de l'expérience si la composition du verre introduit est très loin de l'équilibre, ce qui empêche l'atteinte de l'équilibre : c'est le phénomène de blindage (Figure II.12).
- La deuxième critique majeure émise concerne l'addition en quantité importante de la composition de liquide à étudier. Cette addition tend à modifier la composition globale du système et ne permet donc pas d'obtenir un liquide à l'équilibre avec une composition mantellique mais plutôt à l'équilibre avec le mélange global introduit dans la charge (Hirose et Kushiro 1993 ; Baker et Stolper 1994). Ces auteurs ont en effet mis en évidence une différence importante pour des éléments tels qu'Al_2O_3, CaO ou des éléments incompatibles (e.g. K_2O) entre des liquides issus d'expériences de sandwich et des liquides ségrégés par des techniques d'extraction. Grove et al. (1990) ont également noté que les liquides issus des expériences de sandwich étaient bien souvent trop riches en FeO pour être représentatifs de la fusion partielle du manteau.

Le premier point faible évoqué a été résolu en itérant la technique, c'est-à-dire en réalisant des expériences successives afin de permettre à l'ensemble de la charge de s'équilibrer. Le liquide issu d'une expérience d'itération est analysé puis introduit dans l'expérience itérative suivante (Wallace et Green 1988 ; Robinson et al. 1998). Ceci répond également partiellement à la deuxième critique majeure faite à la technique du sandwich, les itérations successives fournissant alors un réservoir « infini » de péridotite, permettant donc de limiter le biais à la composition globale qui est étudiée. Cependant, Balta et al. (2011) remarquent qu'il est possible, dans l'incertitude des instruments d'analyse (e.g. microsonde électronique), d'obtenir une gamme de compositions qui existe à l'équilibre avec la péridotite étudiée et indifférenciable du matériel de départ. De plus, dans le cas d'éléments très compatibles ou très incompatibles, il est possible de converger vers des équilibres locaux. Il semble donc primordial

d'estimer préalablement la composition du liquide à l'équilibre avec le système étudiée (Falloon et al. 1999 ; 2001). Pour cela, les auteurs ont recours à différentes méthodes :

- Falloon et al. (2001) préconisent par exemple d'effectuer une première expérience contenant uniquement de la péridotite afin de déterminer la composition des minéraux résiduels et d'estimer, par bilan de masse, la composition du liquide à l'équilibre à défaut de pouvoir l'analyser. Une deuxième expérience permet alors d'insérer cette composition et de vérifier ou atteindre l'équilibre par sandwich.
- Production d'une composition à forte productivité de liquide en saturant le mélange à étudier de la phase la plus fusible (par exemple, du clinopyroxène en conditions anhydres, une phase hydratée en conditions hydratées) (Conceição et Green 2004).
- Utilisation de logiciels tels que MELTS ou pMELTS.
- Insertion d'une composition de liquide déterminée dans une étude similaire antérieure.

Hirschmann et Dasgupta (2007) ont mis en évidence que la méthode conventionnelle d'itérations (Wallace et Green 1998 ; Robinson et al. 1998) requérait théoriquement un nombre d'itérations important (> 20) pour équilibrer des éléments très incompatibles ou très compatibles. Le principe expérimental de la méthode modifiée (MISE : « Modified Iterative Sandwich Experiment ») développée par Hirschmann et Dasgupta (2007) reste le même, à savoir effectuer des itérations successives à partir d'un liquide de composition connue. Cependant, la composition du liquide à insérer dans l'expérience suivante est calculée à partir des équations de fusion à l'équilibre et des coefficients de partage minéraux – liquide. Elle permet donc, en théorie, d'atteindre l'équilibre en deux itérations même pour des degrés de fusion très faibles (< 1 %).

Nous avons appliqué cette méthode itérative modifiée pour l'étude de la fusion partielle de péridotite à phlogopite dans les domaines du spinelle et du grenat à 1 et 3 GPa. La méthode et la théorie MISE sont exposés plus bas (voir II.1.3.3).

b. Technique des agrégats de diamant et sphères de carbone vitreux

La technique des agrégats de diamants a été développée par Johnson et Kushiro (1992) et utilisée à de nombreuses reprises en conditions anhydres (Kushiro et Hirose 1992 ; Hirose et Kushiro 1993 ; Baker et Stolper 1994 ; Baker et al. 1995). Elle consiste à disposer une couche poreuse de diamants frittés au contact de la charge expérimentale. Lorsque la fusion partielle intervient au cours de l'expérience, le liquide formé va migrer dans la porosité de la couche de diamants. L'extraction est causée par un différentiel de pression entre la péridotite, qui se trouve à la pression réelle de l'expérience, et les interstices de la couche de diamants qui sont à pression atmosphérique jusqu'à qu'ils soient saturés de liquide. Bien que ségrégé entre les grains de diamants, le liquide reste au contact de la péridotite et s'équilibre donc au cours de l'expérience. Cependant, cette technique a été vivement critiquée :

- L'extraction du liquide intervient généralement en tout début d'expérience alors que l'ensemble de la charge expérimentale n'a pas eu le temps de réagir et le cœur des grains de se rééquilibrer. Falloon et al. (1999 ; 2001) suggèrent donc réaliser des expériences d'une durée supérieure à 24 h.
- Le liquide présent au sein de la couche de diamants est à une pression inférieure à la pression réelle de l'expérience tant que la porosité n'est pas saturée. Falloon et al. (1996) ont émis des doutes quant à la composition des faibles degrés de fusion d'une péridotite anhydre à 1 GPa des expériences de Baker et al. (1995). Ils estiment en effet qu'un tel différentiel de pression lié à l'utilisation d'une couche de diamants pourrait expliquer la richesse en SiO_2 de ces liquides. Afin d'éviter un tel différentiel, ces auteurs proposent de réduire le volume de la porosité de la couche de diamants afin de la saturer plus rapidement.

Les expérimentateurs ont ensuite amélioré cette technique en remplaçant les agrégats de diamants par des sphères de carbone (Wasylenki 1999 ; Pickering-Witter et Johnston 2000 ; Wasylenki et al. 2003 ; Schwab et Johnston 2001 ; Médard et al. 2006). Le principal avantage est de faciliter le polissage de l'échantillon. Son utilisation est par contre limitée à haute pression (> 2 GPa) car les sphères ont tendance à se fracturer, s'effondrer, rendant parfois l'analyse du liquide interstitiel délicate (Etienne Médard, comm. personnelle). Enfin, pour palier le même problème du différentiel de pression mis en avant par Falloon et al. (1996) dans les agrégats de diamants, Pickering-Witter et Johnston (2000) proposent de conduire deux expériences afin de garantir l'équilibre. Lors de la première expérience, la péridotite est fondue sans système d'extraction afin de laisser le liquide s'équilibrer au contact de la péridotite. Une deuxième expérience est réalisée en réutilisant la charge de la première expérience, cette fois-ci en insérant une couche de sphères de carbone : le liquide est alors ségrégé et analysable. Wasylenki et al. (2003), en utilisant cette méthode, ont réussi à obtenir de faibles taux de fusion (2 – 4 %) à l'équilibre. Cependant, ces techniques ne sont pas applicables en conditions hydratées puisque le carbone réagit avec l'eau de la charge pour former du CO_2, modifiant les relations de phases et compositions des liquides de fusion partielle produits. De plus, les sphères de carbone vitreux ont tendance à se dévitrifier sous forme d'aiguilles de graphite en présence d'eau (Médard et al. 2006).

c. Technique de la capsule déformée et piégeage par capillarité

Hirose et Kawamoto (1995) ont utilisé, dans le cadre de l'étude de la fusion du manteau à 1 GPa, des capsules déformées afin d'extraire des plages de verre analysable. Cette technique, utilisable en conditions hydratées, consiste à déformer et plier la capsule en métal précieux à différents endroits afin d'utiliser les forces capillaires pour piéger et concentrer le liquide de fusion. Ces auteurs ont réussi à extraire des taux de fusion de 7 % préservés des effets de trempe (épaisseurs des plages allant de 30 à 100 μm). Cependant, il semble nécessaire, dans ce type de configuration, d'introduire un léger gradient

thermique pour améliorer l'extraction des liquides. De la même manière, Kawamoto et Holloway (1997) ont introduit de fines feuilles (50 μm) d'argent au sein de leurs charges expérimentales pour piéger des taux de fusion d'au minimum 17 %. Plus récemment, Davis (2001) a utilisé des feuilles de rhénium pliées pour réussir à extraire jusqu'à 5 % de liquide. Malgré la possibilité d'utiliser ces techniques en présence d'éléments volatils lorsqu'associées à des capsules en métal précieux, il apparaît difficile de les utiliser pour l'étude de très faibles degrés de fusion.

Nous avons utilisé cette technique couplée à la méthode itérative de sandwich développée par Hirschmann et Dasgupta (2007) pour étudier la fusion partielle d'une source péridotitique à phlogopite dans le domaine du grenat à 3 GPa. Elle est donc décrite en détails plus bas (voir II.1.3.4).

d. Technique des microdykes

Laporte et al. (2004) ont développé la technique des « microdykes » particulièrement adaptée à l'étude des très faibles taux de fusion. Ils ont successivement réussi à extraire et analyser 0,3 % de taux de fusion et 1,6 % (Laporte et al. 2014). Elle consiste à utiliser les microfissures qui se forment aux parois des conteneurs en graphite lors de la mise en pression des expériences. Lorsque la fusion partielle intervient, les microfissures se remplissent de liquide et pourraient permettre d'extraire des taux de fusion aussi faibles que 0,2 % (volume de liquide extrait de 0,01 – 0,001 mm^3 comparé à un volume de péridotite d'une dizaine de mm^3). Les filons de liquide silicaté ont typiquement des longueurs de plusieurs centaines de microns (300 – 400 μm ; Laporte et al. 2004 ; Lambart et al. 2009) qui permettent de conserver des plages de verre préservées des effets de trempe. Leur épaisseur varie généralement de 10 à 20 μm, autorisant l'analyse à la microsonde électronique avec un faisceau défocalisé. Cependant, cette technique nécessite l'utilisation de capsules en graphite inadéquates pour l'expérimentation en conditions hydratées.

e. Technique de la capsule épaisse

Plus récemment, Didier Laporte a conçu des conteneurs en or-palladium permettant d'extraire de faibles degrés de fusion et utilisable, par conséquent, en conditions hydratées (Hoffer 2008). Cette technique consiste en une capsule relativement courte (< 2 mm de hauteur chargeable) dans laquelle est disposée une rondelle de même alliage et d'un diamètre légèrement inférieur au diamètre interne du conteneur. L'espace vide formé par cette différence de diamètres va pouvoir accueillir de faibles degrés de fusion extraits à l'aide des forces capillaires et de faibles gradients thermiques. Cette technique a pour autre avantage de posséder des parois très épaisses (0,75 mm) par comparaison aux capsules classiques (0,2 mm), ce qui limite les pertes en eau et en fer. En utilisant cette technique, Hoffer (2008) a réussi à extraire des taux de fusion de 3 % jusqu'à des pressions de 2,5 GPa alors que Sorbadere et al. (2013) ont piégé 5 % de taux de fusion à 1 GPa. Plus récemment, cette technique a permis de tremper des plages

analysables de verre à 3 GPa en présence de volatils mixtes H_2O – CO_2 (Amrei Baasner, comm. personnelle).

C'est pour ces dernières raisons que cette technique a été employée pour l'étude de la fusion partielle d'une péridotite hydratée à 3 GPa. Elle est donc détaillée plus bas (voir II.1.3.5).

II.1.3.2. Développement de la technique de fusion de feuille d'or

a. Présentation

Lors de l'étude de la fusion d'une péridotite à phlogopite dans le domaine du spinelle (voir III.1**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), nous avons développé un système d'extraction inspiré des techniques de piégeage par capillarité de Kawamoto et Holloway (1997). Des feuilles de métal précieux (dans notre cas or ou argent) d'une épaisseur de ~ 60 µm sont insérées au sein de la charge expérimentale. Durant l'expérience, ces feuilles fondent en bordure sous forme de goutelettes qui se disséminent dans le reste de la charge. Ceci libère alors des espaces dans lesquels le liquide de fusion va migrer (Figure II.11).

Cependant, cette méthode requiert d'effectuer les expériences à des températures supérieures aux points de fusion des métaux utilisés : 1120 et 1320 °C (1 et 3 GPa) pour l'or ; 1020 et 1130 °C (1 et 3 GPa) pour l'argent (Akella et Kennedy 1971). De plus, les expériences réalisées montrent qu'il existe un seuil critique de différence de températures ΔT entre la température de l'expérience et le point de fusion du métal utilisé pour l'extraction. En effet, il faut que $\Delta T > 80$ °C afin que la fusion du métal soit suffisamment importante pour que celui-ci migre et libère des espaces.

En utilisant ce procédé avec des feuilles d'or ou d'argent, nous avons réussi à extraire des taux de fusion de ~ 12 – 24 pds.% à 1 GPa et les quelques tests réalisés à 3 GPa ont permis d'extraire des degrés de fusion de 14 – 20 pds.%. L'un des avantages de cette technique réside dans le fait que la ségrégation des liquides n'est pas due au gradient thermique (< 15 °C) mais aux forces capillaires. L'extraction du liquide au milieu de la péridotite évite également la séparation précoce du liquide qui pourrait empêcher un équilibrage total avec la charge. Les faibles taux de fusion (≤ 10 %) péridotitiques à basse pression (< 1,5 GPa) sont caractérisés par leur richesse en silice et donc une viscosité élevée (Baker et al. 1995 ; Hirschmann et al. 1998). Les expériences réalisées à 1 GPa au cours de cette thèse montrent qu'à cause de ces caractéristiques, les liquides étaient incapables de suffisamment migrer vers le point chaud pour former des plages analysables de liquide : le recours à un système d'extraction disposé au centre de la charge expérimentale était donc nécessaire. Enfin, une utilisation couplée avec des capsules en métaux précieux permet de travailler en présence de volatils.

Cette technique est cependant limitée par les températures de fusion des métaux précieux et semble difficilement applicable à des taux de fusion inférieurs à ~ 10 %. Les expériences à 3 GPa

révèlent également que les feuilles d'or disposées au sein de la charge expérimentale ont tendance à créer des zones préférentielles de fracturation (Figure II.11). Ces fractures formées lors de la décompression à froid en piston-cylindre accroissent les arrachements dus au polissage et rendent parfois difficile la détection et l'analyse des liquides silicatés extraits. L'équilibre chimique des liquides extraits via cette technique est discuté en II.1.4.2 alors que les détails de l'assemblage expérimental utilisé avec ce type de capsule sont donnés en II.1.2.3.

b. Dispositif expérimental

Les expériences sont réalisées en double capsule AuPd (Figure II.11). Le conteneur externe, de diamètre 4 mm, est rempli de phlogopite afin de tamponner la teneur en eau du matériel de départ. Le conteneur externe, de diamètre 2,6 mm, est lui rempli du matériel de départ dans lequel sont intercalées

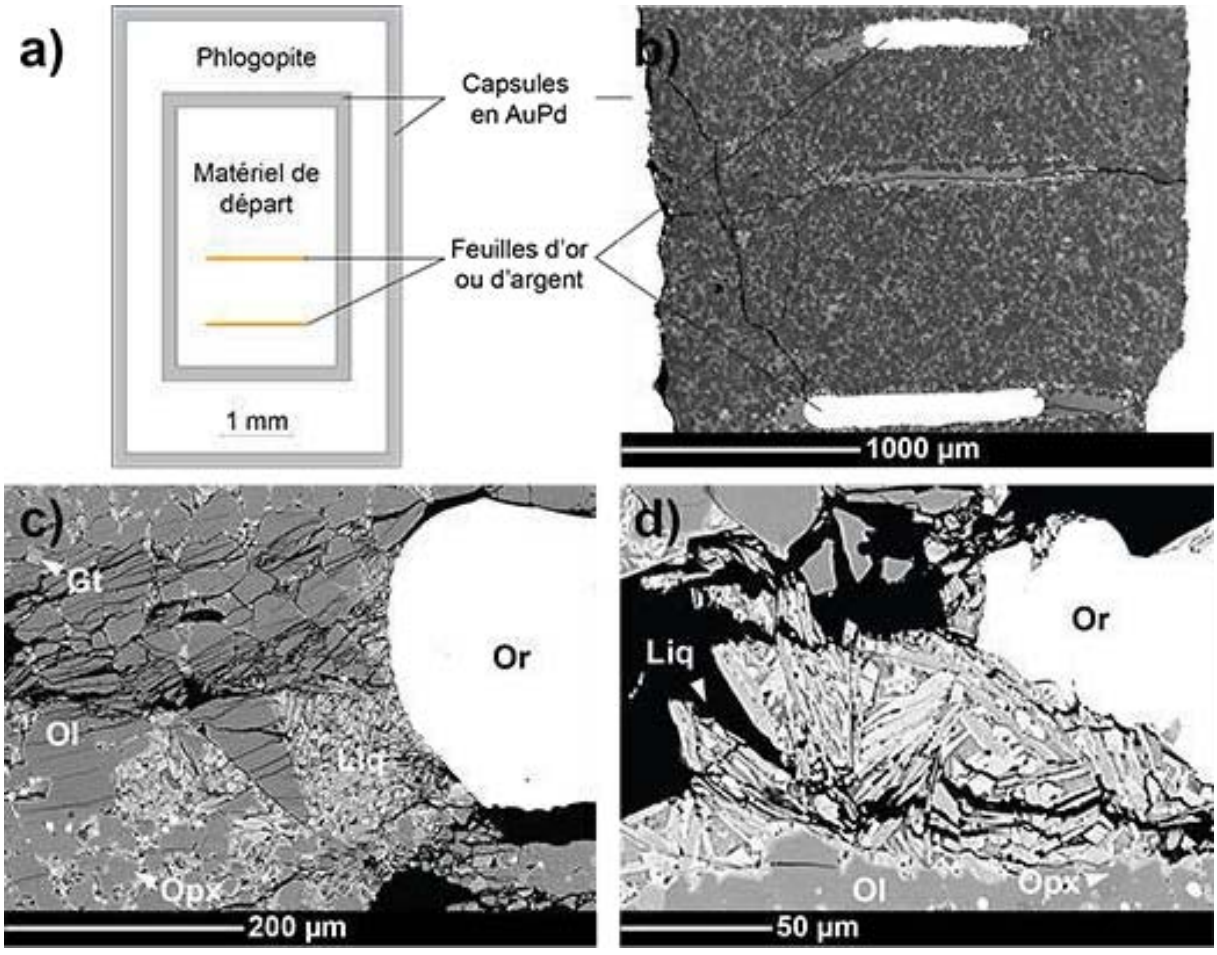

Figure II.11. a) Schéma du dispositif à double capsule utilisé pour les expériences à 1 GPa sur péridotite à phlogopite. La capsule externe est remplie de phlogopite afin de tamponner la teneur en eau. Les feuilles de métal précieux d'environ 60 µm d'épaisseur sont disposées à proximité du point chaud lors du chargement du matériel de départ. **b)** Image en électrons rétrodiffusés de charge expérimentale à 1 GPa (1300 °C, staphl 31). Les feuilles d'or ont partiellement fondu lors de l'expérience et ont libéré des espaces où le liquide silicaté vient se concentrer. Les plages de liquide font une ceintaine de microns d'épaisseur. **c)** et **d)** Exemples à 3 GPa (1350 et 1400 °C, 3LP-01 et 3LP-02) de liquide concentré au niveau des feuilles d'or fondues. Les filons font ~ 100 µm d'épaisseur. Le liquide a trempé sous la forme d'un agrégat de fines dendrites (1 – 5 µm).

des feuilles de métal précieux. Après chargement, les capsules sont brûlées au four à 300 °C durant 24 h puis stockées à l'étuve à 110 °C.

II.1.3.3. Utilisation de la technique du sandwich

a. Présentation de la méthode MISE

La technique d'équilibrage par sandwich a souffert de nombreuses critiques (voir II.1.3.1.a). Afin de palier la faible vitesse de convergence vers l'équilibre des éléments les plus incompatibles, Hirschmann et Dasgupta (2007) ont théorisé, via les équations de fusion (Shaw 1970), l'atteinte d'équilibre par sandwich en un minimum d'itérations. En effet, en utilisant la méthode itérative conventionnelle, il faut théoriquement une vingtaine d'itérations pour atteindre l'équilibre.

Comme vu en II.1.3.1.a, différentes techniques ont été développées afin d'estimer a priori la composition du liquide de fusion qui serait proche de l'équilibre avec la composition cible (ici péridotitique) étudiée. Dans le cas présent, une première expérience enrichie en phlogopite (sta01) a permis d'analyser une plage de liquide et d'obtenir la composition du liquide dans un système mantellique proche de celui étudié. Cette première composition, déterminée ou calculée, est ensuite introduite en sandwich sous la forme d'une couche épaisse disposée au sein de la péridotite (ou composition cible). En considérant que liquide et résidu de fusion s'équilibrent lors de cette première expérience itérative de sandwich, les concentrations d'un élément i dans le liquide L et le résidu de fusion R sont données par les équations suivantes :

$$C_i^L = \frac{C_i^0}{(F - F.\overline{D}_i + \overline{D}_i)} \qquad \text{(Équation II.3)}$$

$$C_i^R = \frac{\overline{D}_i.C_i^0}{(F - F.\overline{D}_i + \overline{D}_i)} \qquad \text{(Équation II.4)}$$

où C_i^L est la concentration de l'élément i dans le liquide ; C_i^R la concentration de l'élément i dans le résidu ; C_i^0 la concentration de l'élément i dans la composition cible (péridotite) pour laquelle on souhaite obtenir le liquide à l'équilibre ; F le taux de fusion réel c'est-à-dire tel qu'il serait dans une expérience dont la charge comprend uniquement la composition cible (péridotite) ; $\overline{D}_i$ le coefficient de partage global résidu / liquide de l'élément i.

Conjointement à la première expérience de sandwich, une expérience contenant uniquement la composition cible à étudier est effectuée. Cette expérience ne permet pas d'obtenir la composition du liquide mais l'analyse des minéraux permet d'obtenir leur composition réelle (i.e. non modifiée par l'ajout dans la charge expérimentale d'une couche de liquide). Couplée avec les résultats du premier sandwich, elle autorise également le calcul des proportions modales et donc d'un taux de fusion réel provisoire F de la composition cible aux conditions pression – température données. Le premier

sandwich permet également de calculer un premier jeu de coefficients de partage $\overline{D}_i$. Ces coefficients de partage sont alors utilisés pour calculer les compositions du liquide $C_i^{L,2}$ et du résidu $C_i^{R,2}$ de l'itération suivante à partir des (Équation II.3) et (Équation II.4).

Afin de tenir compte de la déviation à la composition cible C_i^0 qui serait produite en insérant directement la composition calculée de liquide $C_i^{L,2}$ dans la charge expérimentale de la seconde expérience d'itération, Hirschmann et Dasgupta (2007) proposent de corriger ce biais en fonction de la proportion de liquide voulue via l'équation suivante :

$$C_i^{m,2} = \frac{xC_i^{L,1} + (1-x)(C_i^{R,1} - C_i^0)}{x} \qquad \text{(Équation II.5)}$$

où $C_i^{m,2}$ est la composition (de l'élément i) du verre à ajouter lors de la deuxième expérience d'itération en sandwich et x la proportion (en pds.%) de verre à insérer en sandwich au sein du système étudié. En appliquant cette méthode, Dasgupta et Hirschmann (2007) ont obtenu, en seulement 4 itérations, les très faibles taux de fusion à l'équilibre d'une péridotite carbonatée à 6,6 GPa. Les détails de l'assemblage expérimental utilisé pour ce type de capsule sont reportés en II.1.2.3 et l'équilibre thermodynamique des liquides obtenus par sandwich est détaillé en II.1.4.2.

b. Limite de la méthode MISE et dispositif expérimental

A l'instar de Balta et al. (2011), certaines difficultés ont été rencontrées lors de l'utilisation de cette méthode MISE. Premièrement, les éléments ayant un très fort ou très faible coefficient de partage entre minéral et liquide ne peuvent être correctement analysés voire déterminés étant donné leur faible concentration dans l'une des deux phases. C'est par exemple le cas pour des oxydes tels que K_2O ou H_2O. Le très faible partage de ces deux oxydes dans la majorité des minéraux anhydres du manteau empêche la détermination de leur concentration. Lors du calcul itératif, cela revient à sur-estimer leur concentration dans le liquide. Deuxièmement, le calcul de la composition de liquide théoriquement à l'équilibre ne garantit pas, dans l'erreur, que la somme des oxydes va être strictement égale à 100 %. Ceci entraîne alors une normalisation qui biaise le calcul : SiO_2 par exemple, qui est l'oxyde majoritaire des liquides silicatés, peut alors dévier de plusieurs % par rapport à la valeur théorique. Pour ces raisons, nous avons décidé d'utiliser les concentrations mesurées en SiO_2, K_2O et H_2O pour construire la composition théorique de l'itération suivante plutôt que les concentrations calculées.

La composition itérative calculée est alors construite à partir des oxydes et minéraux synthétiques décrits en II.1.1. Le mélange est broyé pendant 45 min dans un mortier en agate sous éthanol, brûlé à 300 °C durant 12 h puis stocké à 110 °C. L'eau est alors ajoutée sous forme d'$Al(OH)_3$ en mélangeant à sec dans un mortier au reste de la poudre. Une partie de la composition du verre est mélangée à la péridotite de base à hauteur de 10 pds.% afin d'améliorer l'équilibrage de la charge

expérimentale et éviter les phénomènes de blindage (Figure II.12). L'ensemble des poudres est stocké au minimum 24 h à 110 °C. Les capsules utilisées varient selon les températures étudiées : capsule simple en Au pour les expériences à 1000 – 1075 °C (1 GPa) et 1150 °C (3 GPa) ; capsule double en $Au_{90}Pd_{10}$ à 1100 – 1250 °C (1 GPa) et 1200 – 1300 °C (3 GPa) ; capsule double en $Au_{80}Pd_{20}$ à plus

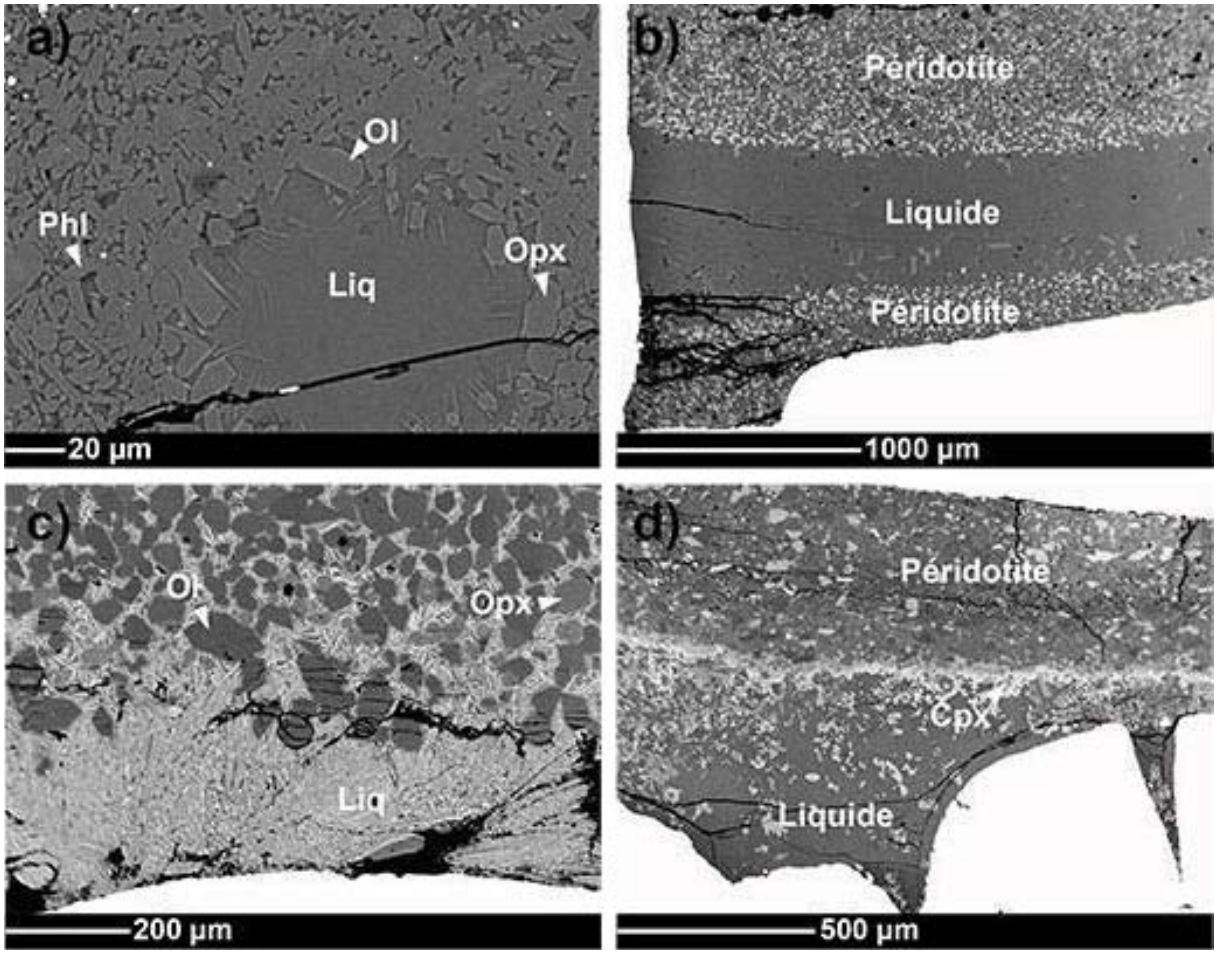

Figure II.12. Mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés illustrant la technique du sandwich. **a)** Expérience enrichie en phlogopite (1075 °C, sta01) ayant permis d'obtenir une plage de liquide analysable comme composition de départ pour les expériences itératives de sandwich à 1 GPa sur péridotite à phlogopite. **b)** Exemple d'expérience de sandwich réalisée à 1 GPa (1050 °C, tr06). **c)** Expérience de sandwich réalisée à 3 GPa (1400 °C, 3LP-17) sur harzburgite à phlogopite. Alors qu'une couche de péridotite avait été disposée au bas de la capsule, le liquide du sandwich a migré. Cet effet n'a pas été observé à 1 GPa à cause de la viscosité des liquides. **d)** Exemple d'effet de « blindage » observé sur une expérience de rééquilibrage à 1 GPa (1100 °C, sta23). Du clinopyroxène a cristallisé au contact entre liquide et péridotite, formant une barrière chimique empêchant le rééquilibrage de la charge dans son ensemble. Contrairement aux exemples (b) et (c), aucun liquide interstitiel n'avait été ajouté à la péridotite lors de la préparation des charges.

hautes températures. Le conteneur interne est rempli par une couche épaisse de verre synthétique (représentant environ 15 – 20 pds. % de la charge globale) insérée entre deux couches de péridotite. Le conteneur est alors stocké durant 24 h à 110 °C, soudé et enfin inséré dans le conteneur externe rempli de phlogopite pour contrôler la teneur en volatils de la charge expérimentale.

II.1.3.4. Utilisation de la technique de la capsule déformée

a. Présentation

Dans le cadre des expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa (voir III.3), nous avons utilisé une variante de la technique de la capsule déformée utilisée par Hirose et Kawamoto (1995). Cette technique, contrairement à celle des feuilles d'or, utilise à la fois les forces de capillarité mais aussi le gradient thermique inhérent aux assemblages en piston-cylindre. Elle consiste à pincer en point triple le fond de la capsule et à utiliser le point de jonction centrale comme système d'extraction. Lors de l'expérience, le liquide silicaté migre vers le point chaud situé au bas de la capsule, à hauteur du point triple : il s'y accumule alors par capillarité (Figure II.13).

Ce procédé s'est révélé efficace à haute pression (3 GPa) pour étudier des degrés de fusion intermédiaires à forts (15 – 26 %). L'équilibre thermodynamique des liquides obtenus via cette méthode est démontré en II.1.4.2. A plus faibles taux de fusion, le recours à la méthode itérative de sandwich s'est avéré nécessaire. Cette technique couvre donc une gamme de taux de fusion similaire à la technique développée par Kawamoto et Holloway (1997). Les tests réalisés à 1 GPa sont cependant moins concluant car la migration du liquide sous l'effet du gradient thermique est moins prononcée et ne permet donc pas d'accumuler suffisamment de liquide sous forme de plage analysable.

L'utilisation de métaux précieux pour les conteneurs (dans le cas de cette étude : double capsule d'AuPd) permet d'utiliser cette technique pour des systèmes comportant des volatils. Cependant, il est parfois difficile, notamment dans le cas d'une double capsule, de réussir à localiser ce point triple lors de la préparation et du polissage après expérience. Le dispositif expérimental spécifique à ces expériences est reporté en II.1.2.3 alors que les équilibres thermodynamiques sont détaillés en II.1.4.2.

b. Dispositif expérimental

La capsule expérimentale est composée de deux conteneurs en AuPd ($Au_{90}Pd_{10}$ ou $Au_{80}Pd_{20}$ selon la température) emboîtés. Le conteneur externe, de diamètre 4,0 mm, est rempli de phlogopite afin de limiter le gradient de teneur en eau du conteneur interne. Le conteneur interne, d'un diamètre de 2,6 mm, contient lui le matériel de départ. Ce conteneur interne est pincé, soudé en point triple puis tassé afin de former la jonction centrale qui servira d'extraction (Figure II.13). La poudre de départ est ensuite chargée et l'ensemble est brûlé au four à 300 °C durant 24 h puis stocké à l'étuve à 110 °C afin de minimiser l'adsorption d'éléments volatils.

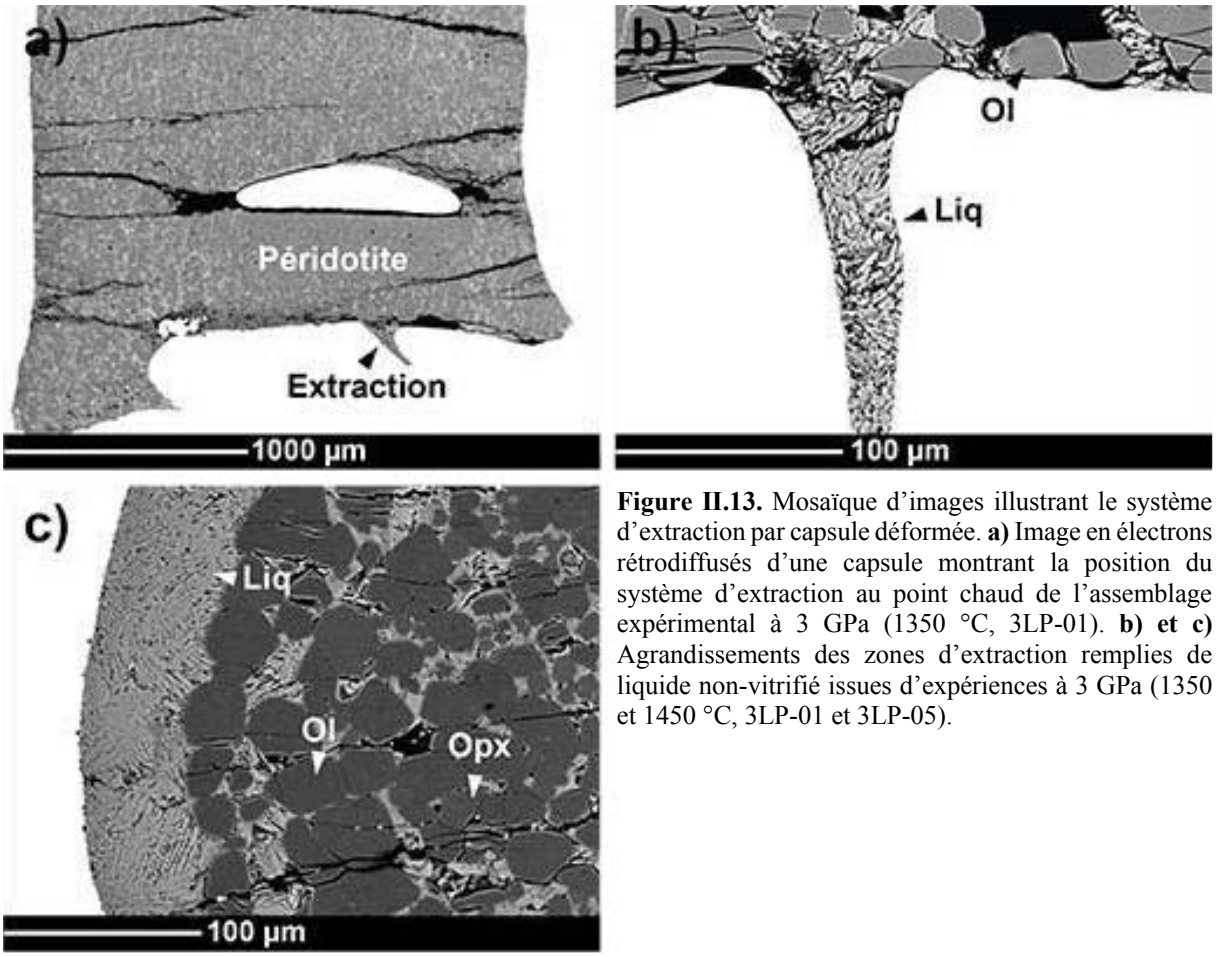

Figure II.13. Mosaïque d'images illustrant le système d'extraction par capsule déformée. **a)** Image en électrons rétrodiffusés d'une capsule montrant la position du système d'extraction au point chaud de l'assemblage expérimental à 3 GPa (1350 °C, 3LP-01). **b) et c)** Agrandissements des zones d'extraction remplies de liquide non-vitrifié issues d'expériences à 3 GPa (1350 et 1450 °C, 3LP-01 et 3LP-05).

II.1.3.5. Utilisation de la technique de la capsule épaisse

a. Présentation

La technique d'extraction en capsule épaisse a été initialement conçue par Didier Laporte et utilisée dans le cadre de cette thèse pour réaliser quelques tests sur la fusion du manteau en présence d'eau à 3 GPa. Cette méthode d'extraction a été auparavant utilisée avec succès à des pressions de 1 à 2,5 GPa (Hoffer 2008 ; Sorbadere et al. 2013). Alors que ces auteurs ont réussi à extraire des taux de fusion aussi faibles que 3 %, cette technique a permis plus récemment de tremper sous forme de verre des liquides obtenus pour des taux de fusion intermédiaire (15 – 20 %) dans un système péridotitique à $H_2O + CO_2$ à une pression de 3 GPa (Amrei Baasner, comm. personnelle).

Cette technique a été choisie afin d'étudier l'influence de l'eau sur les produits de fusion (relations taux de fusion – température – teneurs en eau ainsi que les effets sur la composition des magmas produits). Les degrés de fusion partielle considérés sont intermédiaires (10 – 20 %) et permettent une extraction optimale à l'aide des capsules épaisses (Sorbadère 2013). De plus, grâce à l'usinage en série des capsules, la reproductibilité du dispositif expérimental et donc des gradients

thermiques spécifiques utilisés est optimale. Ce dernier point est important afin de caractériser et quantifier au mieux le rôle de l'eau sur la fusion partielle du manteau à des teneurs similaires entre expériences. Enfin, il faut noter que ce type de capsule, contrairement au dispositif à double capsule, est moins sujet à la déformation et à la fracturation à froid lors de la décompression en piston-cylindre : ceci favorise donc la détection et l'étude des liquides silicatés formés. Les assemblages et gradients thermiques expérimentaux employés pour ce type de capsule sont détaillés en II.1.2.3. L'équilibre chimique des liquides extraits via cette méthode est discuté en II.1.4.2.

b. Dispositif expérimental

La capsule en $Au_{80}Pd_{20}$ est composée de trois pièces majeures (Figure II.14). Le conteneur, d'un diamètre interne de 2,5 mm, permet de charger une dizaine de mg de poudre de départ. La rondelle est disposée, après chargement et a un diamètre de 2,4 mm, laissant 500 µm d'espace vide sur son pourtour pour extraire le liquide silicaté. Contrairement aux études précédentes (Hoffer 2008 ; Sorbadere et al. 2013), la rondelle fait ici 0,8 mm de hauteur afin de séparer plus efficacement le liquide du résidu de fusion : ceci diminue également les risques de modifications de la composition du liquide lors de la trempe expérimentale. Afin de maximiser la capacité de trempe sous forme de verre des plages de liquide extraites, les rondelles ont été retaillées à leur sommet. Ceci permet d'accumuler préférentiellement le

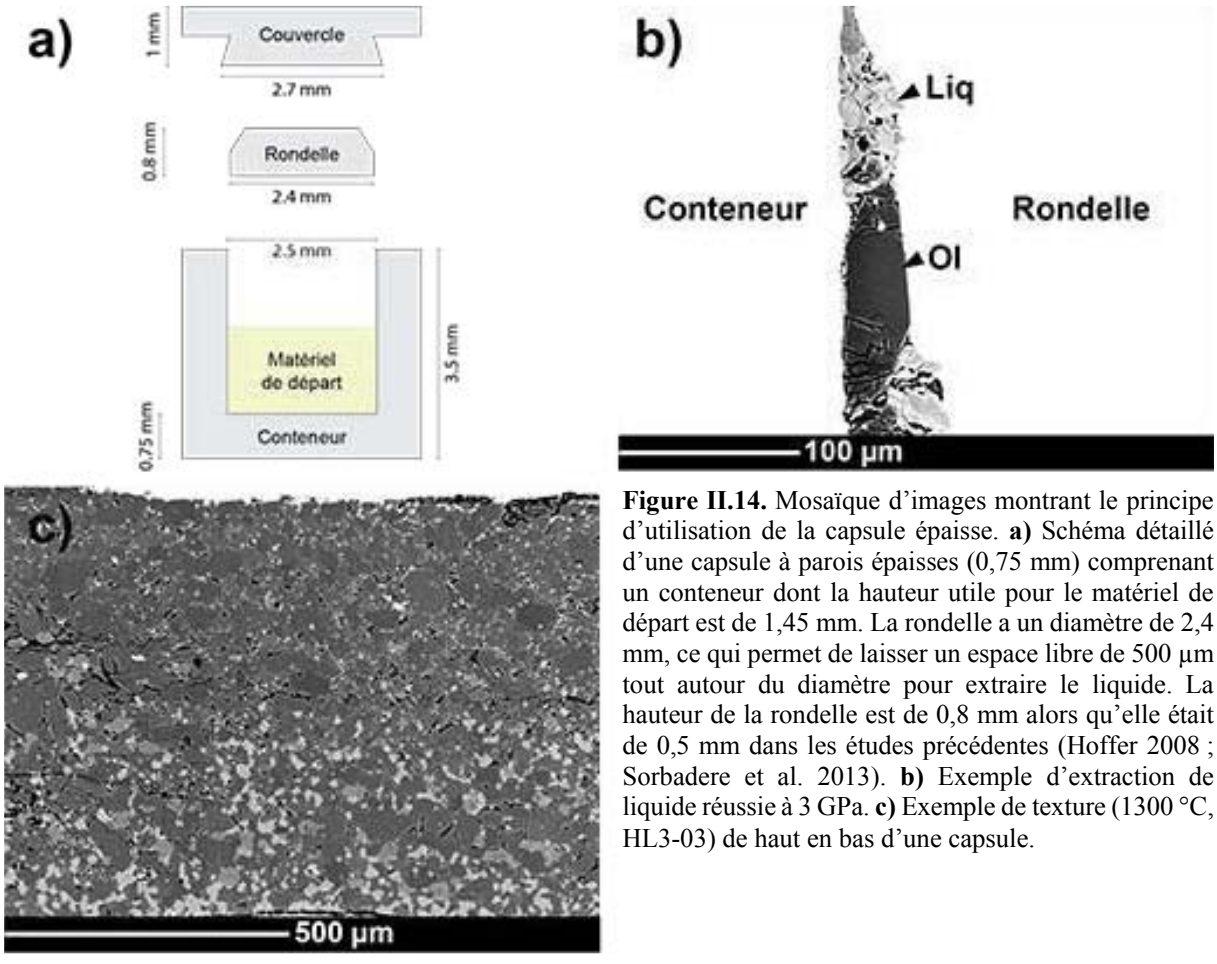

Figure II.14. Mosaïque d'images montrant le principe d'utilisation de la capsule épaisse. **a)** Schéma détaillé d'une capsule à parois épaisses (0,75 mm) comprenant un conteneur dont la hauteur utile pour le matériel de départ est de 1,45 mm. La rondelle a un diamètre de 2,4 mm, ce qui permet de laisser un espace libre de 500 µm tout autour du diamètre pour extraire le liquide. La hauteur de la rondelle est de 0,8 mm alors qu'elle était de 0,5 mm dans les études précédentes (Hoffer 2008 ; Sorbadere et al. 2013). **b)** Exemple d'extraction de liquide réussie à 3 GPa. **c)** Exemple de texture (1300 °C, HL3-03) de haut en bas d'une capsule.

liquide au contact du métal de la capsule et favoriser la trempe sous forme de verre, les métaux ayant une conductivité thermique importante par rapport aux silicates. Le volume libre en début d'expérience s'élève ainsi à environ 5 % du volume de matériel de départ introduit : ceci représente donc une limite basse de taux de fusion étudiable grâce à ce dispositif. Après chargement du matériel de départ, la capsule est mise au four à 400 °C durant 24 h afin d'éviter toute contamination en eau et autres volatils. A la sortie du four, la capsule est immédiatement scellée à l'aide du couvercle soudé sur toute sa circonférence.

II.1.4. Atteinte des équilibres thermodynamiques

II.1.4.1. Equilibre textural

Dans toutes les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, une croissance des grains a été observée par rapport au matériel de départ (d'une taille de grain ≤ 5 µm). Cette croissance est d'autant plus importante que la température et la pression sont élevées. Hormis les cristaux de trempe (voir II.1.4.3), les minéraux des paragenèses présentent, de plus, des formes polyédriques indiquant que la charge expérimentale est proche de l'équilibre. De plus, la durée des expériences est un facteur important afin de garantir la diffusion chimique dans l'ensemble de la charge expérimentale. Les expériences réalisées durant cette thèse ont une durée supérieure à la moyenne des expériences réalisées dans des conditions de pressions et températures similaires (Hirschmann et al. 2008). Enfin, à 1 GPa, la texture des expériences est très homogène et présente très peu de migration thermique des minéraux (Lesher et Walker 1988). Les expériences à 3 GPa montrent systématiquement une ségrégation thermique des grains avec le liquide et l'olivine préférentiellement concentrés au niveau du point chaud de la capsule, au contraire du grenat, des pyroxènes et du phlogopite (Figure II.14).

Les faibles degrés de fusion partielle sont parfois difficiles à identifier au sein de la péridotite résiduelle. A 1 GPa, le liquide, même interstitiel, est trempé sous forme de verre et facilement détectable. Quelques dendrites de trempe sont parfois décelables dans les plages de liquide, autour des grains (Figure II.17). A 3 GPa, le liquide se présente systématiquement sous la forme d'amas de dendrites (de différentes natures) allant jusqu'à quelques micromètres d'épaisseur et plusieurs dizaines de micromètres de longueur. Dans le cas de faibles taux de fusion, la troncature des triples jonctions de grains permet de détecter la présence de liquide.

II.1.4.2. Equilibre thermodynamique

a. Détermination des coefficients d'échange Fe – Mg entre olivine et liquide

Un système fermé est dit à l'équilibre thermodynamique lorsque température, pression et potentiels chimiques des éléments en présence sont homogènes. En pétrologie expérimentale, le calcul

du coefficient d'échange Fe^{2+} – Mg entre olivine et liquide (Roeder et Emslie 1970) permet de facilement contrôler l'atteinte de l'équilibre dans l'ensemble de la charge expérimentale. Il s'exprime sous la forme :

$$K_D(Fe^{2+} - Mg)^{ol-liq} = D_{Fe^{2+}}^{olivine/liquide} / D_{Mg}^{olivine/liquide} = \frac{(FeO/MgO)_{olivine}}{(FeO/MgO)_{liquide}} \text{ (Équation II.6)}$$

où K_D est le coefficient d'échange et D est le coefficient de partage de l'élément donné entre olivine et liquide. Ce coefficient est peu sensible à la température (Roeder et Emslie 1970 ; Ulmer 1989) et varie essentiellement avec la pression (Takahashi et Kushiro 1983) et la composition du liquide (Kushiro et Walter 1998 ; Kushiro et Mysen 2002). Il est généralement admis qu'une valeur de K_D aux alentours de 0,30 signifie que le système est à l'équilibre. Des éléments présents dans le liquide silicaté tels que les alcalins ou le titane sont cependant susceptibles de faire dévier le K_D de cette valeur théorique (Sack et al. 1987 ; Jones 1988). L'eau a également tendance à augmenter la valeur de ce K_D (Toplis 2005). Toplis (2005) a développé un modèle prédictif de calcul du K_D qui peut être comparé à la valeur du K_D déterminé directement dans l'expérience.

Ce modèle a été testé sur les expériences réalisées durant cette thèse, puisqu'elles contiennent quasiment toutes de l'olivine (Figure II.15). L'incertitude sur le $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ mesuré est estimée à ± 0,04 à partir des erreurs sur les compositions obtenues par microsonde électronique. Le modèle de Kress et Carmichael (1991) a permis de calculer le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ dans les expériences (estimé à environ 0,10 ± 0,02) et de quantifier les teneurs en Fe^{2+} dans les liquides. La majorité des expériences montrent un bon accord entre les K_D mesurés et les K_D modélisés. Il faut cependant préciser que le modèle de Toplis (2005) est principalement paramétré pour des compositions basaltiques et doit être appliqué avec précaution pour des compositions différentes (comme c'est le cas dans cette thèse). Quelques expériences montrent des valeurs de K_D légèrement inférieurs aux valeurs modélisées. Ceci peut être lié à la forte teneur en éléments alcalins des liquides (Wasylenki et al. 2003). A température, pression et fO_2 constantes, Sack et al. (1981) ont ainsi montré que la présence d'alcalins accroît le rapport $Fe^{3+}/\sum Fe$ dans les liquides silicatés. Plus récemment, Filiberto et al. (2012) ont montré que la présence de fluor dans le liquide augmentait considérablement le $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{minéral-liq}$ des pyroxènes et de l'olivine. Les valeurs mesurées peuvent ainsi dévier de la valeur théorique d'équilibre sans pour autant témoigner d'un réel déséquilibre au sein de la charge expérimentale.

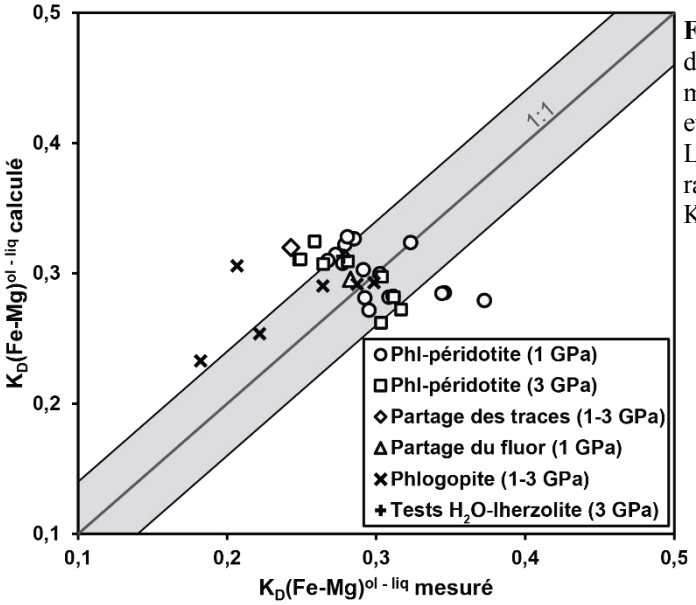

Figure II.15. Comparaison des coefficients d'échange Fe – Mg entre olivines et liquides mesurés dans les expériences en piston-cylindre et calculés à partir du modèle de Toplis (2005). La zone grise correspond à un écart de ± 0,04 (par rapport à la droite 1:1), erreur moyenne des $K_D(Fe\text{-}Mg)^{ol\text{-}liq}$ mesurés.

b. Détermination des coefficients d'échange Fe – Mg entre pyroxènes et liquide

De tels modèles d'équilibre Fe – Mg pour d'autres phases telles que l'orthopoyroxène ou le clinopyroxène n'ont pas été développés. Néanmoins, il est possible de comparer les coefficients d'échanges mesurés avec d'autres études expérimentales :

- dans les orthopyroxènes, les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{opx-liq}$ mesurés sont compris dans la gamme 0,21 – 0,42 avec une valeur moyenne de 0,31 ± 0,06. Cette valeur est identique, dans l'erreur, à la moyenne de 785 données expérimentales (0,29 ± 0,06) compilées par Putirka (2008).
- dans les clinopyroxènes, les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{cpx-liq}$ mesurés sont compris dans la gamme 0,24 – 0,46 avec une valeur moyenne de 0,35 ± 0,07. Cette valeur est similaire, dans l'erreur, à la moyenne de 1245 données expérimentales (0,28 ± 0,08) compilées par Putirka (2008).

c. Utilisation de géothermomètres

Malgré le bon accord des valeurs de K_D (olivine, orthopyroxène et clinopyroxène) mesurées dans les expériences avec les modèles et données expérimentales antérieures, ces tests ne permettent pas de garantir l'équilibre thermodynamique des charges. Ces calculs se basent en effet sur l'équilibre des éléments Fe et Mg. Or, les vitesses de diffusion de ces deux éléments sont bien supérieures à d'autres éléments tels que Al, Ca ou Na (e.g. Brady et Cherniak 2010). Un équilibre apparent Fe – Mg peut donc « masquer » un déséquilibre pour de tels éléments. Des tests d'équilibre supplémentaires ont été réalisés à l'aide des géothermomètres de Putirka (2008). Si l'équilibre thermodynamique est atteint dans les expériences, les températures calculées doivent être, dans l'erreur, identiques aux températures des

expériences. Connaissant la pression et la composition des phases (olivine, orthopyroxène et clinopyroxène), les températures d'équilibre pour l'olivine (Équation II.7), l'orthopyroxène (Équation II.8) et le clinopyroxène (Équation II.9) peuvent être déterminées à l'aide des équations suivantes :

$$T(°C) = \frac{(15294{,}6 + 1318{,}8P + 2{,}4834P^2)}{(8{,}048 + 2{,}8352 \ln D_{Mg}^{ol/liq} + 2{,}097 \ln[1{,}5(C_{NM}^{L})] + 2{,}575 \ln\left[3(C_{SiO_2}^{liq})\right] - 1{,}41NF + 0{,}222H_2O^{liq} + 0{,}5P)}$$

(Équation II.7)

$$T(°C) = \frac{(5573{,}8 + 587{,}9P - 61P^2)}{5{,}3 - 0{,}633 \ln(Mg\#^{liq}) - 3{,}97(C_{NM}^{L}) + 0{,}06NF + 24{,}7\left(X_{CaO}^{liq}\right)^2 + 0{,}081H_2O^{liq} + 0{,}156P}$$

(Équation II.8)

$$\frac{10^4}{T(K)} = 7{,}53 - 0{,}14 \ln\left(\frac{X_{Jd}^{cpx} X_{CaO}^{liq} X_{Fm}^{liq}}{X_{DiHd}^{cpx} X_{Na}^{liq} X_{Al}^{liq}}\right) + 0{,}07\left(H_2O^{liq}\right) - 14{,}9\left(X_{CaO}^{liq} X_{SiO_2}^{liq}\right) - 0{,}081 \ln\left(X_{TiO_2}^{liq}\right) - 3{,}62\left(X_{NaO_{0,5}}^{liq} + X_{KO_{0,5}}^{liq}\right) - 1{,}1\left(Mg\#^{liq}\right) - 0{,}18 \ln\left(X_{EnFs}^{cpx}\right) - 0{,}027P$$

(Équation II.9)

Ces géothermomètres permettent donc de tester l'équilibre sur un plus grand nombre d'éléments que le calcul des K_D. Le géothermomètre de l'olivine (Équation II.7) fait ainsi intervenir la pression, la composition du liquide (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MnO, MgO et CaO) et la composition de l'olivine (MgO). Le géothermomètre de l'orthopyroxène (Équation II.8) est dépendant de la pression, de la composition du liquide (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, CaO et H_2O). Enfin, le géothermomètre du clinopyroxène (Équation II.9) est basé sur le calcul des composants jadéite (Jd), diopside – hédenbergite (DiHd) et enstatite – ferrosilite (EnFs) du minéral ainsi que sur la pression et la composition du liquide (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O et H_2O).

Les températures calculées à l'aide de ces trois géothermomètres sont reportées sur la Figure II.16. Les erreurs sur les températures calculées sont de ± 45 °C pour l'olivine et ± 50 °C pour l'orthopyroxène et le clinopyroxène. Les résultats obtenus pour les différentes séries d'expériences sont en bon accord, dans l'erreur, avec les températures nominales des expériences. Il faut préciser que l'incertitude de ± 20 °C sur les températures nominales des expériences n'est pas prise en compte. Ces résultats, couplés aux calculs des K_D permettent de démontrer que les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse sont à l'équilibre ou s'en approchent fortement.

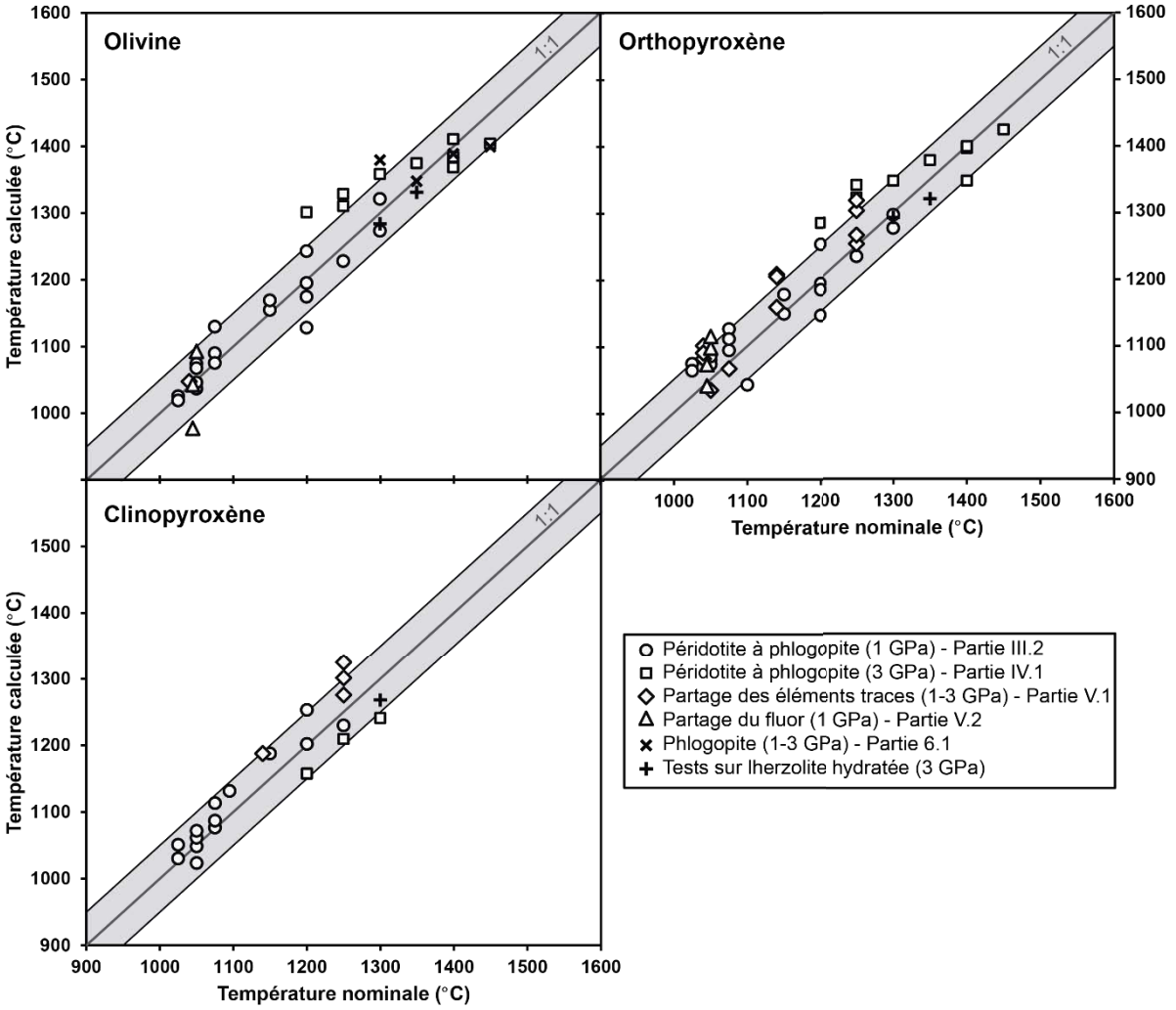

Figure II.16. Comparaison des températures nominales des expériences en piston-cylindre avec les températures calculées par les géothermomètres de Putirka (2008). La zone grise représente des incertitudes de ± 45 °C pour le géothermomètre de l'olivine et ± 50 °C pour les géothermomètres de l'orthopyroxène et du clinopyroxène. L'incertitude sur les températures nominales des expériences est estimée à ± 20 °C mais n'est pas prise en compte.

II.1.4.3. Déséquilibres expérimentaux

a. Déséquilibres dans les charges expérimentales

Les expériences conduites en piston-cylindre présentent régulièrement un zonage, avec ségrégation du liquide et rassemblement des minéraux (Figure II.17). Ce phénomène est d'autant plus visible à haute pression (3 GPa), où le liquide et l'olivine sont rassemblés au point chaud de la capsule alors que pyroxènes et grenat sont préférentiellement situés au point froid. Dans les capsules externes contenant du phlogopite, le liquide se concentre au point chaud alors que l'olivine forme une couche à son contact et que le phlogopite s'accumule au point froid. Lesher et Walker (1988) ont démontré que ce phénomène n'est pas dû à la gravité mais à la différenciation d'un système initialement homogène sous l'effet d'un gradient thermique. Il peut apparaître malgré de très faibles gradients de température

(estimés dans cette thèse à ~ 5 °C/mm dans les assemblages de piston-cylindre 12,7 mm). Malgré les gradients inhérents aux assemblages de piston-cylindre et le zonage observé dans les expériences (en particulier à 3 GPa), l'équilibre thermodynamique ne semble pas affecté (voir II.1.4.2 ; Grove et al. 2006). La ségrégation des phases induite par le gradient thermique peut, au contraire, améliorer l'atteinte de l'équilibre thermodynamique en favorisant la cristallisation isotherme (Lesher et Walker 1988). Enfin, ce phénomène est propice à l'étude des faibles degrés de fusion sans modification de la charge expérimentale (i.e. insertion d'une couche de liquide en sandwich) puisqu'il permet de ségréger les liquides (voir II.1.3).

b. Déséquilibres dans les minéraux

Les vitesses de diffusion dans les minéraux sont bien inférieures aux vitesses de diffusion dans les liquides (e.g. Brady et Cherniak 2010 ; Zhang et al. 2010). De fait, les minéraux présents dans le matériel de départ vont nécessiter de longues durées d'expériences afin d'atteindre l'équilibre. Les durées d'expériences doivent être adaptées à la température, la fraction de liquide attendue dans l'expérience, la composition chimique du matériel de départ (présence d'eau par exemple) mais aussi à la granulométrie du matériel de départ. Ce dernier paramètre permet en effet de limiter l'apparition de cœurs hérités dans les minéraux et donc un rééquilibrage partiel de la charge expérimentale (Laporte et al. 2004). La durée des expériences doit cependant permettre de limiter les pertes en fer et en eau. De nombreuses études sur la fusion partielle situent la durée idéale des expériences entre 24 et 72 h en fonction de la température et de la présence de volatils (Johnson et Kushiro 1992 ; Hirose et Kushiro 1993 ; Falloon et al. 1999). Les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse ont des durées équivalentes à ces études : 24 – 114 h pour les expériences de fusion partielle à 1 GPa et 30 – 112 h pour les expériences de fusion partielle à 3 GPa.

Malgré ces durées d'expériences et un matériel de départ très fin (≤ 5 µm), des cœurs hérités persistent dans certains clinopyroxènes à 1 et 3 GPa. Ces cœurs hérités sont difficilement évitables puisque les vitesses de diffusion dans les clinopyroxènes indiquent qu'il faudrait environ un mois pour rééquilibrer complètement un cristal de 4 µm de diamètre. A 3 GPa, les grenats présentent systématiquement une texture poecilitique (Figure II.17) mais sont chimiquement très homogènes. En dépit de ces observations, les charges expérimentales sont toute à l'équilibre ou très proche. En effet, les cœurs hérités dans les minéraux ne représentent au final qu'une très faible fraction volumique de la charge expérimentale et ne perturbent pas les bilans de masse (sommes des résidus au carré très faibles, souvent très inférieures à 1) ni l'atteinte de l'équilibre thermodynamique (voir II.1.4.2).

c. Déséquilibres dans les liquides

Deux problèmes majeurs ont été identifiés lors du traitement des analyses effectuées à la microsonde électronique sur les liquides issus des expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa (voir IV.1). Ces deux problèmes sont liés aux vitesses de trempe des piston-cylindres qui sont de l'ordre de 50 °C/s et 175 °C/s pour les assemblages 19,1 mm et 12,7 mm, respectivement. Pour préserver l'équilibre thermodynamique des expériences, il faudrait en effet une trempe instantanée.

Le premier problème est la recristallisation du liquide sous forme de dendrites lors de la trempe. Les vitesses de trempe actuelles en piston-cylindre ne permettent pas d'éviter la croissance de certains minéraux, en particulier le clinopyroxène (Figure II.17). Cette recristallisation aboutit à des hétérogénéités locales au sein des plages de liquide extraites. Il est néanmoins possible de minimiser ce

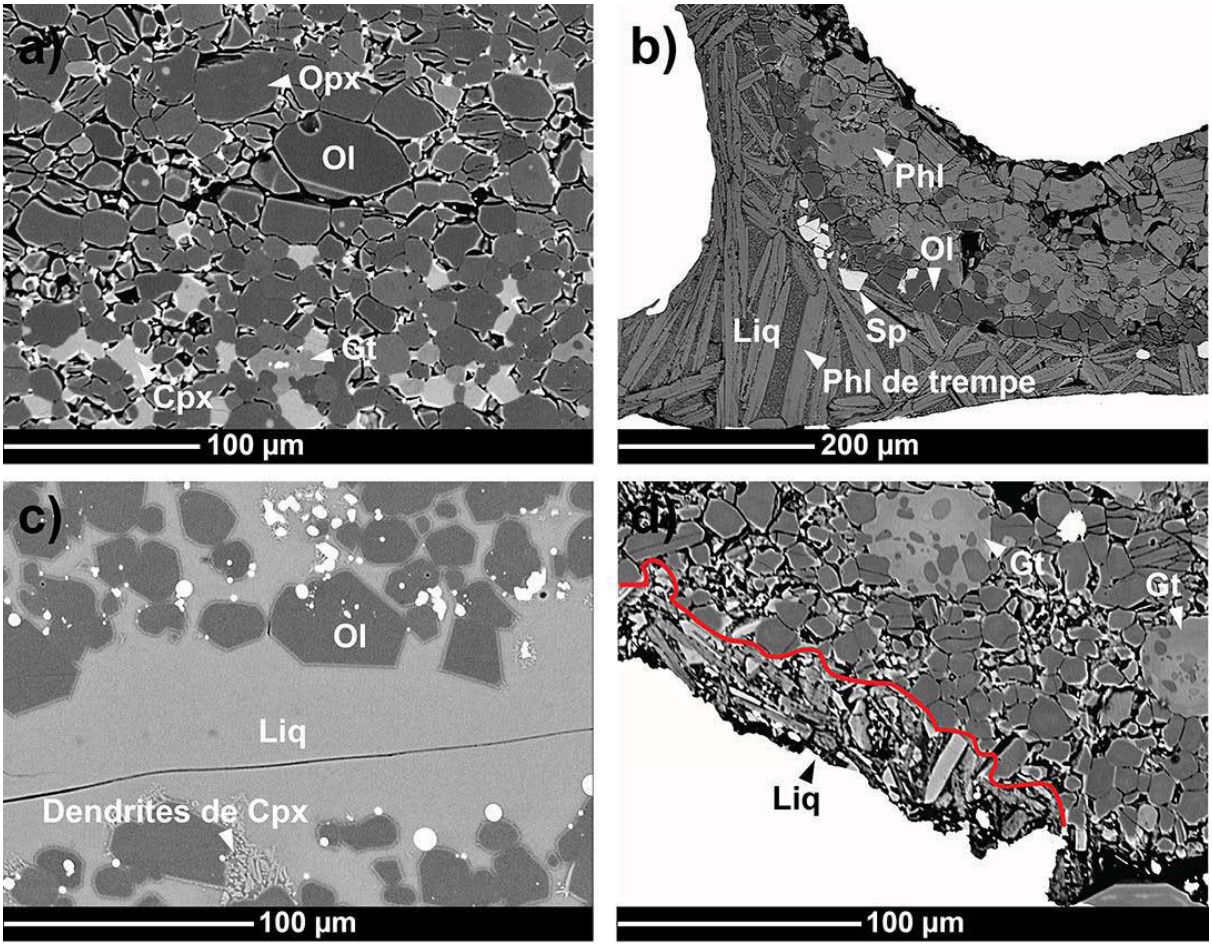

Figure II.17. Mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés illustrant différents types de déséquilibres rencontrés dans les expériences. **a)** Migration thermique des minéraux sous l'effet d'un gradient thermique. L'olivine et l'orthopyroxène sont majoritairement présents au point chaud de la capsule, situé ici en haut de l'image (1300 °C, HL3-03). Au contraire, le point froid comprend également du clinopyroxène et du grenat. **b)** Autre exemple de migration thermique dans une capsule externe pour un système à phlogopite pur (1350 °C, HL3-01e). Alors que le liquide silicaté est ségrégé au point chaud de la capsule, spinelle, olivine et phlogopite sont concentrés au point froid en couches successives. L'image illustre également les problèmes de trempe en piston-cylindre à 3 GPa puisque le liquide est ici composé de phlogopites de trempe aciculaires. **c)** Dendrites de clinopyroxène formées lors de la trempe (1300 °C, sta31). **d)** Grenats poecilitiques dans un assemblage péridotitique à 3 GPa (1250 °C, 3LP-10). Noter également la plage de liquide, délimitée par le trait continu rouge, en grande partie recristallisée sous forme de clinopyroxènes et phlogopites de trempe.

problème en conduisant des analyses au LA-ICP-MS afin d'échantillonner un plus grand volume de liquide et les rendre ainsi plus représentatives. Par exemple, une analyse LA-ICP-MS d'un diamètre de 20 µm représente un volume analysé (considérant un rapport 1 : 1 entre diamètre et profondeur d'échantillonnage) d'environ 6000 μm^3. Par comparaison, une analyse à la microsonde électronique défocalisée au même diamètre de 20 µm ne représente qu'un volume d'environ 300 μm^3. De plus, ces plages de dendrites de différentes natures sont difficiles à polir. Par conséquent, les totaux des analyses obtenues à la microsonde électronique ne sont pas forcément utilisables pour estimer la présence éventuelle de volatils.

Le deuxième problème se manifeste également lors de la trempe, lorsque la diffusion entre liquide silicaté et cristaux adjacents en cours de croissance modifie la composition du liquide. Ce phénomène a été exclusivement observé dans les expériences conduites à 3 GPa. Les liquides silicatés formés à de telles pressions sont bien plus magnésiens que les liquides formés dans le domaine de stabilité du spinelle (e.g. Baker et Stolper 1994 ; Walter 1998). Or, les expériences à 3 GPa sont également les plus sensibles à la migration thermique et la ségrégation des phases minérales et liquides au sein des charges expérimentale. Comme observé sur les Figure II.14 et Figure II.17, les liquides ségrégés au point chaud de la capsule sont quasi-exclusivement en contact avec de l'olivine. Ces liquides sont donc particulièrement sensibles à la formation d'olivine de trempe sur les grains d'olivine préexistants (Falloon et al. 2001). Ce léger déséquilibre généré lors de la trempe est illustré sur la Figure II.18. Le diagramme de Rhodes (Dungan et al. 1978 ; Rhodes et al. 1979) permet de comparer les équilibres olivine – liquide des expériences et illustre la diminution du Mg# mesuré dans les liquides causée par la cristallisation d'olivine.

d. Correction des problèmes de trempe

Certains liquides produits dans les expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa ont donc du être corrigés par ajout itératif d'olivine à l'équilibre (i.e. de la même expérience et préservé des croissances hors équilibre) (Lundstrom 2003 ; Van den Bleeken 2011). Les analyses des liquides obtenues à la microsonde électronique ont d'abord été normalisées à 100 pds. % sur une base anhydre. L'olivine à l'équilibre a alors été ajoutée par itération dans chaque analyse (obtenue via la microsonde électronique ou par LA-ICP-MS) jusqu'à ce que la teneur en MgO atteigne la teneur en MgO maximale observée parmi les analyses effectuées (cette teneur maximale est en fait une moyenne d'au moins 5 analyses). L'hypothèse est donc faite que les liquides les plus riches en MgO dans chaque expérience correspondent à des liquides préservés lors de la trempe expérimentale. Il faut également préciser que, dans chaque expérience, ces liquides ont des $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ = 0,30 ± 0,03 et sont donc proche de l'équilibre thermodynamique. Enfin, les analyses corrigées par ajout d'olivine ont été testées par calcul des K_D modélisés par Toplis (2005). Les analyses présentant des K_D mesurés supérieurs ou inférieurs de 10 %

des K_D modélisés sont rejetées. Ce procédé aboutit à l'ajout de 5,3 pds. % d'olivine dans 3LP-05 (1450°C) et décroit avec la température jusqu'à 1,5 pds. % dans 3LP-01 (1350°C). Le succès de cette méthode se traduit par une nette diminution de la variabilité des teneurs en oxydes dans les liquides, en particulier SiO_2, Al_2O_3 et MgO (voir IV.1 pour les détails). La correction permet enfin de rétablir un équilibre thermodynamique avec des $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ = 0,30 ± 0,04 (Figure II.18).

Une expérience (3LP-17) a été conduite afin de vérifier la fiabilité de cette approche. Une épaisse couche de liquide (similaire à une expérience de sandwich) a été disposée à la base de la capsule, surmontée par une couche de péridotite. Après trempe, des profils d'analyse (diamètres du faisceau de 5 et 20 µm à la microsonde électronique ; 20 µm au LA-ICP-MS) ont été effectués depuis la base de la couche de liquide jusqu'au contact avec la péridotite (environ 350 µm). Alors que le liquide est homogène à la base de la couche, sa composition est clairement affectée dans les 50 µm au contact de la péridotite : Al_2O_3 augmente de 14,1 ± 0,3 pds. % à 15,5 ± 0,5 pds. % et SiO_2 augmente de 46,3 ± 0,2 pds. % à 48,7 ± 1,0 pds. %. Au contraire, la teneur en MgO évolue de 13,4 ± 0,4 pds. % à 9,5 ± 1,4 pds. % depuis la base vers le contact avec la péridotite. Outre l'évolution des teneurs d'oxydes depuis la base vers le contact avec la péridotite, il faut noter une forte hausse des écarts-types (ici donnés à 2σ). L'utilisation de la technique du sandwich permet donc de préserver efficacement une partie du liquide des problèmes de trempe : aucune addition d'olivine ne s'est révélée nécessaire à des températures de 1300 °C et moins.

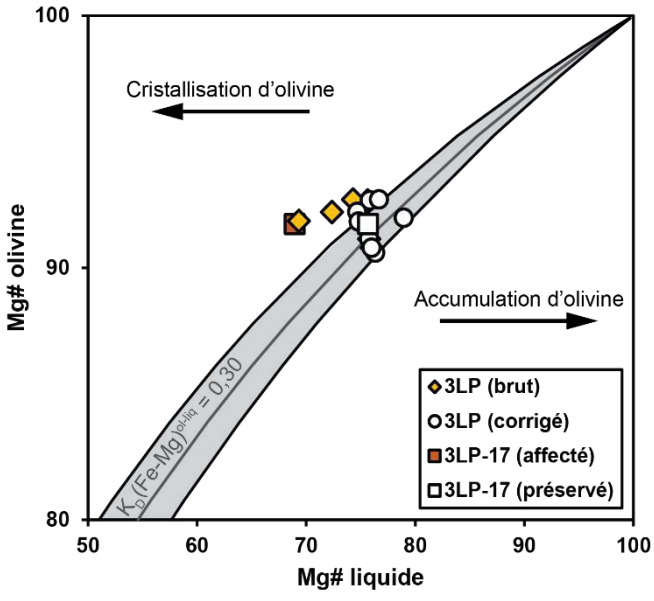

Figure II.18. Diagramme de Rhodes (Dungan et al. 1978 ; Rhodes et al. 1979) illustrant la correction de cristallisation d'olivine dans la série d'expériences 3LP (péridotite à phlogopite à 3 GPa). Ce diagramme permet de comparer des équilibres olivine – liquide des expériences en fonction du Mg# des olivines et liquides. Les liquides issus des expériences à haute température de cette série (1350 – 1450 °C) ont été modifiés par la cristallisation d'olivine (conduisant à une diminution du Mg# des liquides). L'ajout d'olivine en équilibre à la composition des liquides permet de corriger ce phénomène de trempe. La zone grise correspond à un $K_D(Fe\text{-}Mg)^{ol\text{-}liq}$ = 0,30 ± 0,04. L'expérience 3LP-17 est un sandwich montrant que le cœur de la couche de liquide n'est pas affecté par les phénomènes de trempe, contrairement au liquide au contact des minéraux (carré rouge).

II.2. Méthodes analytiques

II.2.1. Préparation et étude préliminaire des charges

Après chaque expérience, les assemblages expérimentaux sont démontés et l'état du four est inspecté. La marque du thermocouple sur la rondelle en Al_2O_3 le séparant de la capsule est vérifiée afin d'attester de l'absence de déplacement du thermocouple pendant l'expérience et donc de la bonne mesure de la température. Les capsules sont alors extraites et sciées en deux parties dans leur hauteur. Les deux parties sont pressées dans une résine acrylique (SpeciFast de Struers). Le pré-polissage débute au papier SiC avec une granulométrie 1200 et les échantillons les plus fragiles sont imprégnés sous vide avec une goutte de résine Epoxy (SpeciFix de Struers).

La préparation des échantillons issus des expériences à 3 GPa est plus complexe. En effet, les rampes de décompression rapides et non-contrôlées des piston-cylindres (~ 1 – 3 GPa/h) occasionnent de nombreuses fractures qui fragilisent la charge expérimentale. Afin d'éviter l'arrachement de tout ou partie de la surface de polissage, j'ai choisi de suivre une méthode en plusieurs étapes inspirée de Gamberini et Valdrè (1995). Entre chaque granulométrie de pré-polissage et polissage, une goutte de cyanoacrylate de méthyle (« glue ») est déposée sur chaque demi-capsule et l'excédent est délicatement retiré à l'aide d'une lame de rasoir et un chiffon imbibé d'ethanol. Le plot est alors placé sous vide pour améliorer l'imprégnation puis séché sur une plaque chauffante à 75 °C afin de favoriser la polymérisation. Des tests similaires ont été réalisés à l'aide de la résine Epoxy SpeciFix mais donnent des résultats moins convaincants : cette dernière résine est en effet plus visqueuse et s'inflitre donc moins dans les porosités / fractures. Dans tous les cas, les bains d'ultrasons effectués pour retirer les poussières et débris de polissage sont extrêmement brefs (< 5 s) car ils sont une source supplémentaire d'arrachement. Il est à noter que la technique des capsules épaisses (voir II.1.3.5) résout en grande partie les problèmes d'arrachement des expériences à haute pression. En effet, ce type de capsule à parois épaisses (0.75 mm) se déforme beaucoup moins à froid lors de la décompression par comparaison aux double-capsules utilisées dans la majorité des expériences (0.20 mm).

Après polissage, la qualité de la surface des charges est systématiquement vérifiée par microscopie optique en réflexion. La texture est également contrôlée et permet d'avoir une première idée des phases en présence, des zonations éventuelles des assemblages minéralogiques ou encore de détecter la présence de liquide silicaté dans le cas des expériences de fusion partielle. Les échantillons sont ensuite métallisés : une fine couche (20 – 40 nm) conductrice en carbone est déposée sur leur surface pour observer les charges au microscope électronique à balayage (Jeol JSM-5910 LV) et les analyser à la microsonde électronique (Cameca SX100).

II.2.2. Analyse des éléments majeurs

Afin d'obtenir les compositions en éléments majeurs, les verres et minéraux des expériences conduites ont systématiquement été analysés à la microsonde électronique. Cependant, les vitesses de trempe en piston-cylindre ne sont pas suffisamment élevées pour éviter la modification par diffusion chimique voire la recristallisation partielle des plages de liquide. Afin de rendre les analyses en majeurs moins affectées par ces effets de trempe, nous avons utilisé l'ICP-MS à ablation laser pour analyser les plages de liquide des expériences à haute pression (3 GPa) (voir IV.2). Les principes et conditions analytiques pour ces deux types de méthodes sont décrits ci-dessous.

II.2.2.1. Microsonde électronique

a. Principe analytique

La microsonde électronique (Figure II.19) pemet d'analyser les rayons X produits par interaction entre un faisceau d'électrons incident et les éléments constituant le matériau à analyser. Le spectre de rayons X contient des raies ou pics caractéristiques des éléments en présence, correspondant à des transitions électroniques. L'analyse de l'intensité des pics va permettre une quantification des

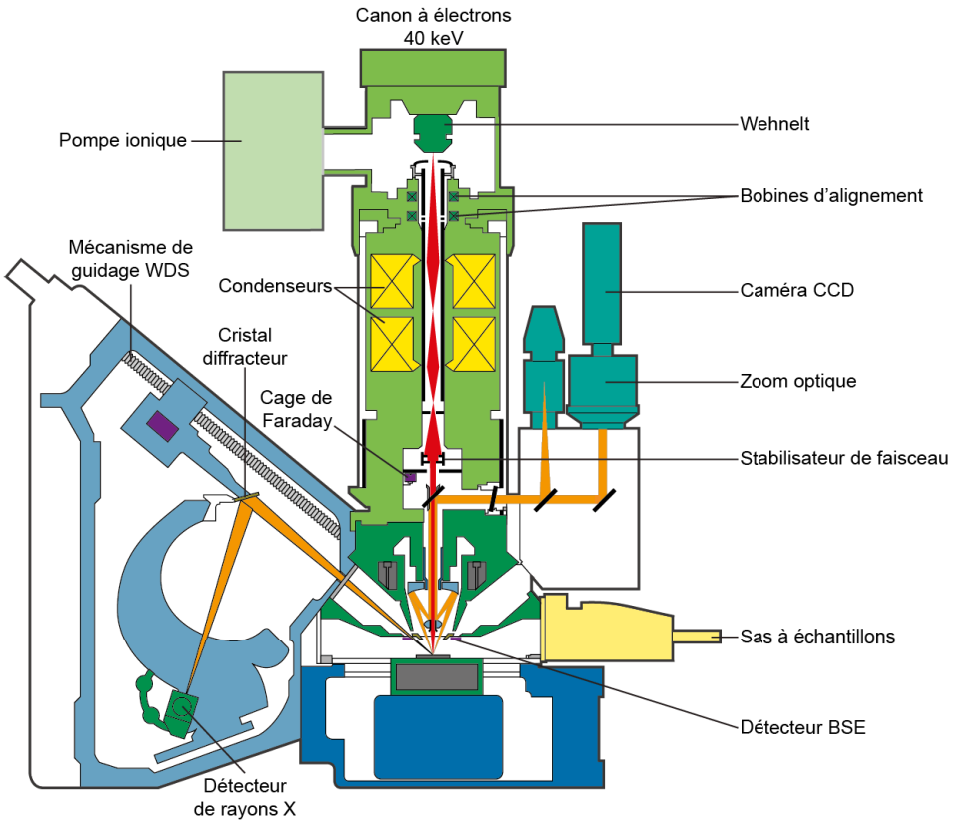

Figure II.19. Schéma légendé simplifié d'une microsonde électronique Cameca SX100. Le canon émet un faisceau d'électrons focalisé tout au long de la colonne jusqu'à la surface de l'échantillon. Les rayons X émis par l'échantillon étudié sont diffractés par un des quatre spectromètres.

constituants. Le faisceau d'électrons excite un faible volume (poire d'excitation d'environ 1 μm^3 dans le cas d'un faisceau focalisé), ec qui permet d'analyser des cristaux d'une taille inférieure à 5 µm.

En sciences de la Terre, la microsonde électronique est un outil répandu car elle permet une analyse in-situ d'un grand nombre d'éléments (de numéro atomique > 3) avec une erreur relative de l'ordre de 1 % et des limites de détection pouvant atteindre la dizaine de ppm. De plus, c'est une technique non-destructive ne nécessitant qu'un simple poli de l'échantillon et permettant des analyses ponctuelles d'une résolution spatiale de 1 µm.

b. Conditions d'analyses

Les éléments majeurs de toutes les expériences réalisées lors de cette thèse ont été analysés à l'aide d'une microsonde de type Cameca SX100 au Laboratoire Magmas et Volcans. Pour les phases cristallines anhydres, une tension accélératrice de 15 kV et un courant de 15 nA ont été utilisés. Le temps de comptage sur chaque élément est de 10 s et le faisceau focalisé. Pour les minéraux hydratés et les verres, le courant a été réduit à 8 nA et le faisceau défocalisé à 5 – 20 µm. Pour l'analyse en routine du fluor dans les minéraux hydratés, le temps de comptage du fluor a été augmenté à 30 s. Les éléments alcalins ont systématiquement été analysés en premier pour réduire les pertes. Les standards suivants ont été utilisés comme calibrants : Al_2O_3 (Al), wollastonite (Si, Ca), fayalite (Fe), forstérite (Mg), albite (Na), orthose (K), $MnTiO_3$ (Mn, Ti), Cr_2O_3 (Cr), NiO (Ni) et CaF_2 (F).

Afin de déterminer les conditions de fugacité en oxygène dans les expériences (voir **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), nous avons utilisé la microsonde électronique pour analyser le fer présent dans les capsules en alliage AuPd. Pour optimiser la limite de détection du fer, une tension accélératrice de 15 kV et un courant de 30 nA ont été utilisés. Le fer a été compté durant 30 s sur un cristal de type LLIF, réduisant la limite de détection à environ 450 ppm et l'erreur analytique 2σ à 400 ppm. Si a été simultanément compté afin de vérifier la qualité des analyses et détecter d'éventuelles contaminations par la charge expérimentale. En effet, les analyses sont effectuées au plus près de la charge expérimentale et idéalement au contact du liquide silicaté ($\leq$ 5 µm).

c. Traitement des données

Le traitement des analyses réalisées à la microsonde électronique est composé de plusieurs étapes. Tout d'abord, les analyses de cœurs hérités, de bordures de trempe dans les minéraux, de liquide affecté par la trempe ou encore les analyses mixtes de minéraux sont éliminées. Excepté pour les liquides et phases hydratées (amphibole et phlogopite), contenant des volatils et ne bouclant par conséquent pas à 100 pds. %, seules les analyses ayant des totaux compris entre 99 et 101 pds. % sont conservées. Enfin, des critères spécifiques sont appliqués à chaque phase en présence. Dans le cas de l'olivine, la teneur en

Al_2O_3 ne doit pas excéder 0,08 pds. %. Pour les orthopyroxènes, les analyses présentant les teneurs en CaO les plus élevées sont préférentiellement conservées. C'est le cas contraire pour les clinopyroxènes puisque seules les analyses affichant les teneurs en CaO les plus faibles sont gardées (Schwab et Johnston 2001). En effet, dans le cas des clinopyroxènes, les teneurs les plus élevées en CaO sont souvent représentatives de cœurs hérités. Les analyses de spinelle ayant des teneurs en SiO_2 supérieures à 0,3 pds. % sont éliminées. Pour le phlogopite, les points contenant plus de 0,10 pds. % de CaO et ayant des totaux analytiques inférieurs à 94 pds. % ont été écartés. Pour l'amphibole, les analyses bouclant à moins de 96 pds. % n'ont pas été retenues. Après cette étape de sélection, les formules structurales des minéraux sont systématiquement calculées et permettent un dernier contrôle sur les analyses sélectionnée. Les analyses sur les minéraux anhydres sont alors normalisées à 100 pds. %. Pour les liquides, les analyses les plus éloignées de la péridotite sont préférentiellement conservées lors de l'utilisation de systèmes d'extraction. Seules les analyses de verre ayant des totaux supérieurs à 90 pds. % sont conservés. Pour les liquides partiellement recristallisés sous forme de dendrites des expériences de fusion partielle à 3 GPa, les analyses aux totaux supérieurs à 85 pds. % sont gardées : ces analyses sont normalisées à 100 pds. % sur une base anhydre et les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ calculés. Seules les analyses ayant un K_D compris entre 0,20 et 0,40 sont retenues.

Après sélection des analyses, il reste un minimum de 5 analyses pour les phases minérales et un minimum de 10 analyses pour les liquides. Théoriquement, l'incertitude sur la composition des phases est la combinaison de l'incertitude analytique (liée aux statistiques de comptage sur les standards et les échantillons à la microsonde électronique, Ancey et al. 1978) et de la dispersion des analyses (liée à une éventuelle hétérogénéité compositionnelle dans une phase). L'incertitude affichée est la valeur maximale de ces deux sources d'incertitude. Pour chaque expérience, la composition modale est calculée par bilan de masse (Albarède et Provost 1977) à partir des compositions chimique des différentes phases et du matériel de départ. L'erreur obtenue pour la fraction modale de chaque phase tient compte des incertitudes sur la composition des phases et du matériel de départ.

d. Estimation des teneurs en eau dans les phases hydratées

Les phases hydratées (amphibole, phlogopite et liquide) nécessitent une étape supplémentaire de traitement afin d'estimer leur teneur en eau. Le calcul des formules structurales permet d'estimer les teneurs en eau dans les amphiboles (Leake et al. 1997) et les phlogopite (Rieder et al. 1988). Pour les liquides, il existe plusieurs méthodes afin d'estimer les teneurs en eau à partir des analyses à la microsonde électronique.

Certains auteurs déterminent les teneurs en eau des liquides silicatés à partir de la différence à 100 des totaux des analyses (e.g. Devine et al. 1995 ; King et al. 2002). En théorie, si H est le seul élément léger présent (non analysable), la différence à 100 doit représenter la teneur en H_2O du liquide.

Cependant, la somme des oxydes des analyses à la microsonde électronique varie en fonction de l'état de surface, la métallisation mais aussi de la qualité de la calibration. Afin de vérifier les résultats obtenus par cette méthode, les standards H_2O synthétisés (voir II.2.4.2.d) ont été analysés par spectrométrie FTIR (Tableau II.4). Les teneurs en eau déterminées par FTIR ont ensuite été comparées aux totaux analytiques obtenus à la microsonde électronique et reportés sur la Figure II.20. Les résultats montrent que $H_2O_{Liq} = 0{,}68\ (\pm 0{,}02) \times H_2O^{par\ différence}$ (R^2 = 0,97). L'eau déterminée dans les verres des expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa par spectrométrie Raman (calibration effectuée avec les standards H_2O) montre une tendance identique (dans l'erreur) bien que la corrélation soit de moins bonne qualité : $H_2O_{Liq} = 0{,}71\ (\pm 0{,}05) \times H_2O^{par\ différence} - 0{,}24$ (R^2 = 0,92). Par conséquent, la méthode d'estimation des teneurs en eau dans les verres grâce à la somme des analyses microsonde aboutit à fortement surestimer les teneurs en eau réelles. Elle est de plus difficilement applicable pour les liquides partiellement recristallisés étant donné l'état de surface des polis.

Une autre méthode consiste à utiliser les bilans de masses. Le bilan de masses sur l'expérience est calculé et permet d'obtenir la composition modale. Connaissant le taux de fusion, les teneurs en eau des différentes phases minérales en présence et la teneur en eau dans le matériel de départ, il est possible d'estimer la teneur en eau du liquide silicaté. Cependant, cette méthode aboutit à une incertitude élevée de ± 1pds. % en moyenne.

Pour la majorité (excepté pour les expériences de partage des éléments en traces et du fluor ; voir VI.1 et VI.2) des verres obtenus lors de cette thèse, les teneurs en eau ont été quantifiées par spectrométrie Raman. Pour les liquides obtenus à 3 GPa partiellement recristallisés, la méthode par bilan de masse a été appliquée. En effet, les compositions des liquides obtenus à 3 GPa sont très différentes des compositions des standards H_2O utilisés pour la corrélation H_2O (mesurée) – H_2O (par différence) de la Figure II.20. Or, Médard (2004) a montré que que cette corrélation était directement liée à des effets analytiques qui sont fonction des compositions étudiées.

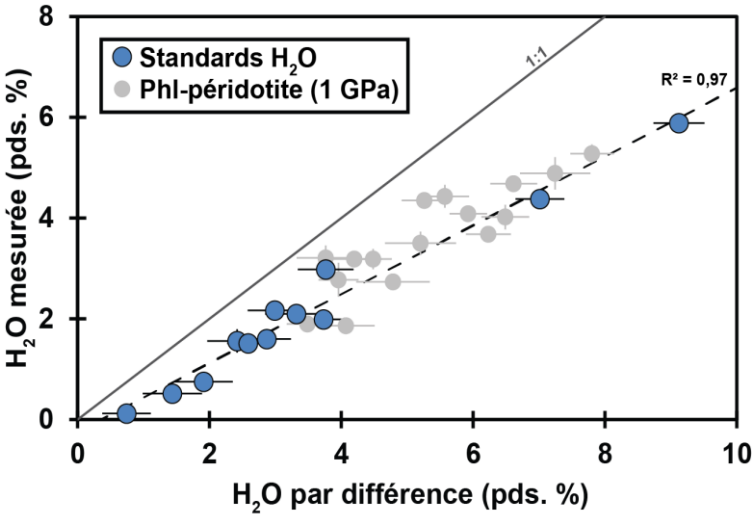

Figure II.20. Corrélation entre les teneurs en H_2O des verres standards déterminées par spectrométrie FTIR et les teneurs calculées à partir des sommes des oxydes analysés à la microsonde électronique. Les teneurs en eau mesurées sont systématiquement inférieures aux teneurs en eau déterminées par différence. La droite de régression des standards hydratés permet d'estimer la teneur en eau des liquides selon la formule $H_2O_{Liq} = 0{,}68\ (\pm 0{,}02) \times H_2O^{par\ différence} - 0{,}24$. Les résultats obtenus par spectrométrie Raman sur la série de verres issus des expériences sur phl-péridotite (1 GPa) sont montrés pour comparaison.

Pour les expériences de partage des éléments en traces (VI.1) et du fluor (VI.2), les teneurs en H_2O dans les verres silicatés ont été estimées grâce à la relation décrite sur la Figure II.20.

II.2.2.2. ICP-MS à ablation laser

a. Principe analytique

L'ICP-MS (« Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ») à ablation laser (LA) est une technique d'analyse permettant d'identifier et quantifier les éléments constituants d'un matériau en fonction de leur masse. Dans le cas d'un LA-ICP-MS, une torche à plasma permet de générer des ions à partir des éléments constitutifs de l'échantillon et de les séparer en vue de les quantifier à l'aide d'un spectromètre de masse.

En sciences de la Terre, l'ICP-MS à ablation laser permet l'analyse in-situ d'un grand nombre d'éléments avec des limites de détection atteignant quelques ppm voire quelques ppb. Contrairement à la microsonde électronique, cette technique est destructive et ne nécessite qu'un simple poli. En fonction du laser, il est possible d'utiliser un diamètre de faisceau variant d'environ 5 µm à plus de 70 µm. Cette technique est couramment utilisée pour l'analyse des isotopes ou la quantification des traces. Il est également possible d'analyser les éléments majeurs même si quelques difficultés peuvent être rencontrées : SiO_2 étant un composant majeur d'une grande partie des matériaux (naturels ou expérimentaux) analysés, l'analyse en routine de cet oxyde est grandement parasitée par l'encrassage des collecteurs. Cet encrassage induit un bruit de fond particulièrement élevé pour des éléments tels que SiO_2. L'intérêt principal du LA-ICP-MS pour l'analyse des éléments majeurs par rapport à la microsonde électronique est qu'il ne nécessite pas de surface de poli parfaite pour garantir la qualité des analyses. De plus, la grande quantité de matériel échantillonné par analyse par comparaison à la microsonde électronique permet l'étude d'échantillons ou zones hétérogènes. Par exemple, une analyse avec un faisceau de diamètre 20 µm aboutit à un volume analysé de 300 μm^3 à la microsonde électronique contre 6000 μm^3 au LA-ICP-MS.

Un LA-ICP-MS est constitué de trois composants essentiels : le système d'ablation laser, la torche plasma et le spectromètre de masse. Dans un premier temps, un faisceau laser de longueur d'onde 193 nm est généré et focalisé dans un chemin optique sous flux de N_2 jusqu'à la surface de l'échantillon. Au contact de l'échantillon, l'énergie laser va permettre l'éjection d'aérosols. Ces particules ablatées sont conduites par un flux de He jusqu'à la torche plasma. Cette torche à plasma (argon) permet d'atomiser et ioniser les particules ablatées de l'échantillon à très haute température (~ 10000 K). Ces ions sont ensuite focalisés jusqu'au spectromètre de masse. Ce spectromètre est constitué d'un analyseur quadripolaire et d'un détecteur. L'analyseur quadripolaire permet une séparation de masses des ions. Une fois séparés, les ions sont envoyés jusqu'au détecteur qui mesure un nombre d'impacts d'ions par unité de temps.

b. Conditions d'analyses

Les éléments majeurs des plages de liquide silicaté obtenues dans les expériences à 3 GPa (voir IV.1) et non-trempées (i.e. sous forme de verre) ont été analysés à l'aide d'un ICP-MS Agilent 7500 couplé à un système d'ablation laser de type Excimer Resonetics M-50E au Laboratoire Magmas et Volcans. Au total, 10 masses ont été mesurées : ^{23}Na, ^{24}Mg, ^{27}Al, ^{29}Si, ^{39}K, ^{44}Ca, ^{47}Ti, ^{53}Cr, ^{55}Mn, ^{57}Fe. La taille du faisceau laser varie de 20 à 70 µm, son énergie est fixée à 6 mJ et sa fréquence à 3 Hz. Le bruit de fond est collecté pendant 30 s puis le laser est envoyé sur l'échantillon pendant 60 s. Afin de convertir les intensités en concentrations, les standards NIST-610 (Pearce et al. 1997 ; Gagnon et al. 2008), BCR (Wilson 1997), BIR (Flanagan 1984) et ATHO (Jochum et al. 2000) ont été analysés au début de chaque session analytique.

c. Traitement des données

Afin de convertir les intensités de signal en concentrations, Humayun et al. (2007) ont proposé de calculer un facteur de standard relatif (RSF : « Relative Standard Factor »). Le RSF est défini par l'équation suivante (Humayun et al. 2007) :

$$RSF = \frac{C_i/C_{SiO_2}}{I_i/I_{29_{Si}}} \text{ (Équation II.10)}$$

où C_i est la concentration de l'oxyde i, C_{SiO_2} est la concentration de SiO_2, I_i l'intensité mesurée de l'élément i et $I_{29_{Si}}$ l'intensité mesurée de Si. Les RSF sont dans un premier temps calculés pour les standards utilisés. Le traitement des spectres sous Glitter permet ensuite de déterminer les intensités pour chaque élément. L'application des RSF aboutit alors à des concentrations relatives à SiO_2. La composition en SiO_2 (pds.%) de l'échantillon analysé est alors donnée par l'équation suivante :

$$SiO_2 = \frac{100}{\sum \frac{C_i}{C_{SiO_2}}} \text{ (Équation II.11)}$$

L'équation II.10 réécrite permet enfin de calculer la concentration des autres oxydes :

$$C_i = RSF.\, I_i/I_{Si}\,.\, C_{SiO_2} \text{ (Équation II.12)}$$

Conséquence de ces équations, le total des oxydes est égal à 100 % et ne permet donc pas d'estimer la teneur en éléments volatils des liquides analysés, contrairement à la microsonde électronique.

II.2.3. Analyse des éléments en traces

Afin de déterminer les coefficients de partage entre phases hydratées et liquides, les concentrations en éléments en traces des expériences dopées (voir VI.I) ont été déterminées à l'aide de l'ICP-MS à ablation laser. Les conditions et traitements analytiques adoptés sont ici détaillés. Certaines de ces expériences ont également été analysées à la microsonde électronique afin de comparer les résultats obtenus : les conditions analytiques utilisées sont donc reportées.

II.2.3.1. ICP-MS à ablation laser

a. Conditions d'analyses

L'analyse des éléments traces s'est faite au Laboratoire Magmas et Volcans sur un ICP-MS Agilent 7500 couplé à un système d'ablation laser de type Excimer Resonetic M-50E (193 nm). 34 masses ont été collectées : ^{7}Li, ^{9}Be, ^{45}Sc, ^{47}Ti, ^{51}V, ^{53}Cr, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{93}Nb, ^{133}Cs, ^{137}Ba, ^{139}La, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{153}Eu, ^{157}Gd, ^{159}Tb, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{178}Hf, ^{181}Ta, ^{232}Th et ^{238}U. La fréquence d'ablation du laser variait de 2 Hz pour les phases minérales à 4 Hz pour les liquides silicatés. L'énergie du laser était fixée à 6 mJ. La taille de faisceau oscillait entre 15 et 70 µm pour les minéraux et plages de liquide, respectivement. Le bruit de fond a été collecté durant 30 s puis l'acquisition sur l'échantillon dure 60 s. Le temps d'intégration pour chaque masse était de 30 ms dans les liquides, excepté pour ^{24}Mg, ^{29}Al, ^{29}Si, ^{44}Ca (10 ms). Pour les minéraux, afin de palier la taille parfois faible des grains (20 – 30 µm), les masses ont été réparties en deux séries d'éléments : ceci permet de porter le temps d'intégration pour chaque élément à 60 ms et d'ainsi diminuer les limites de détection. Deux éléments témoins, ^{59}Co et ^{175}Lu, ont été analysés dans les deux séries afin de vérifier la validité de la démarche. Le standard NIST610 (Pearce et al. 1997; Gagnon et al. 2008) a servi de standard externe. NIST612 (Gao et al. 2002) et BCR-2 (Wilson 1997) ont également été mesurés au début et à la fin de chaque série d'analyses.

b. Traitement des données

Les concentrations en éléments en traces ont été déterminées à l'aide du logiciel Glitter à partir des spectres d'intensités. Cette étape permet également de détecter tout spectre trop bruité, échantillonant des inclusions ou encore trop court pour être exploitable. Ca a été utilisé comme standard interne pour les liquides alors qu'Al a servi de standard interne pour les phases minérales. Après chaque session ICP-MS, la position et la pertinence des analyses effectuées ont été vérifiées à la microsonde électronique, notamment pour éviter des analyses chevauchant deux phases. En utilisant les bilans de masses effectués sur les éléments majeurs, l'efficacité de la procédure de dopage et le recouvrement des teneurs en éléments en traces théoriques introduites dans le matériel de départ ont été contrôlés.

II.2.3.2. Microsonde électronique

Quelques éléments analysables en routine à la microsonde électronique ont été analysés dans les expériences dopées afin de vérifier les concentrations obtenues par LA-ICP-MS. Une tension accélératrice de 15 kV et un courant de 15 nA ont été employés sur les phases cristallines et les verres. Contrairement aux analyses classiques des éléments majeurs (II.2.2.1), le temps de comptage sur les éléments Ti, Cr, Mn et Ni a été augmenté à 30 s. Ce temps de comptage mène à des limites de détection pour ces éléments d'environ 100 ppm. Les standards $MnTiO_3$ (Mn, Ti), Cr_2O_3 (Cr) et NiO (Ni) ont servi de calibrants.

II.2.4. Analyse des éléments volatils

Durant cette thèse, j'ai utilisé la spectrométrie Raman afin de quantifier les teneurs en eau des verres issus des expériences à 1 GPa (voir III.1). Puisque cette méthode analytique est dépendante de la composition étudiée, j'ai réalisé, en piston-cylindre, une série de verres hydratés de composition identique aux verres étudiés. Afin d'utiliser cette série comme standards lors des séances de spectrométrie Raman, j'ai déterminé leurs concentrations en H_2O et CO_2 au moyen de la spectrométrie FTIR. Ci-dessous sont décrits les principes et conditions analytiques de ces deux types de spectrométrie. De plus, nous avons utilisé la microsonde électronique afin de quantifier le fluor dans les minéraux hydratés des expériences de fusion de péridotite à phlogopite à 1 et 3 GPa (voir III.1 et III.2) et dans les verres et minéraux hydratés des expériences de partage du fluor à 1 GPa (voir VI.2). Les conditions analytiques utilisées à la microsonde électronique sont donc reportées.

II.2.4.1. Spectrométrie Raman (H_2O)

a. Principe

La spectrométrie Raman repose sur le principe de la diffusion inélastique de la lumière à travers un milieu. Cet effet a été découvert par Raman et Krishnan (1928) lors d'une étude sur la diffusion de la lumière dans un milieu liquide et parallèlement par Landsberg et Mandelstam (1928) qui ont, eux, travaillé sur des solides. Lorsqu'un échantillon est traversé par un rayonnement monochromatique, une partie des photons incidents diffuse au travers sans interagir avec le milieu. Le rayonnement diffusé possède alors la même énergie et la même fréquence que le rayon incident : c'est la diffusion élastique (Rayleigh). Occasionnellement, des photons vont interagir avec les molécules de l'échantillon et échanger de l'énergie, correspondant à une transition vibrationnelle et générant un décalage en fréquence de la lumière diffusée par rapport à la lumière incidente : c'est la diffusion inélastique (Raman). Un spectre Raman va donc être constitué de trois types de raies (Figure II.21):

- La raie anti-Stokes a un déplacement négatif et correspond au cas où un photon interagit avec une molécule préalablement excitée. Le photon va alors diffuser avec une énergie supérieure (contrairement à la diffusion Stokes) au photon incident.
- La raie Rayleigh, qui n'a pas de déplacement (centrée à 0 cm^{-1}), correspond à la diffusion élastique.
- La raie Stokes possède un déplacement positif et correspond à la diffusion inélastique. C'est ce type de raies qui est étudié en spectrométrie Raman car elles sont plus intenses que les raies anti-Stokes.

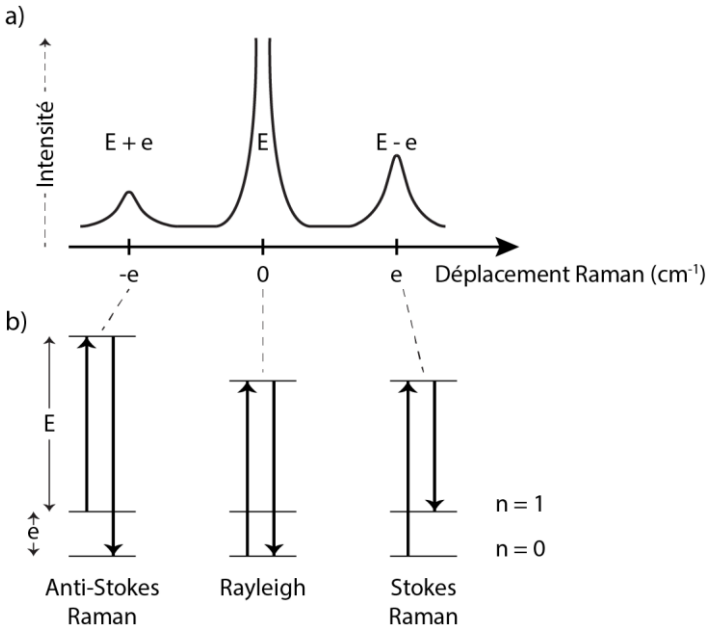

Figure II.21. Principe de la diffusion Raman. a) Spectre Raman complet comprenant la raie de Rayleigh (diffusion élastique) d'énergie E égale au laser incident et les raies Stokes et anti-Stokes (diffusion inélastique) d'énergies E-e et E+e correspondant aux énergies de transition vibrationnelle. b) Niveaux d'énergie vibrationnelle.

Cette technique d'analyse est utilisée pour étudier les vibrations des liaisons entre atomes dans un grand nombre de molécules. Dans le cadre de cette thèse et plus généralement en sciences de la Terre, c'est une technique développée depuis quelques années pour déterminer les concentrations en éléments volatils (H_2O, CO_2) dissous dans les échantillons (e.g. Thomas 2000 ; Arredondo et Rossman 2002 ; Morizet et al. 2013). La spectrométrie Raman a pour principal avantage de ne pas nécessiter de préparation particulière (simple poli) et de permettre une analyse ponctuelle non-destructive de l'échantillon. Cependant, cette technique est très sensible aux compositions chimiques étudiées (Di Muro et al. 2006). Afin de contrecarrer cet effet de matrice, il est nécessaire de travailler avec une série de standards de composition similaire à celle étudiée (Thomas 2000 ; Di Muro et al. 2006).

Un banc de spectrométrie Raman est d'abord composé d'une source laser de longueur d'onde définie dont la lumière est acheminée jusqu'à la surface de l'échantillon via un microscope. Les photons

diffusés par l'échantillon sont alors collectés et passent par un filtre Notch afin d'ôter du signal les fréquences excitatrices. Le signal lumineux passe alors par un réseau de diffraction pour finir vers un détecteur CCD (McMillan et Hofmeister 1988).

b. Conditions d'analyses

Les concentrations en eau des verres expérimentaux de cette thèse ont été quantifiées à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) sur un spectromètre Horiba Jobin-Yvon T64000 couplé à un laser de longueur d'onde 514,53 nm. Les analyses ont été effectuées sous microscope à un grossissement x100. Malgré la nature des verres expérimentaux étudiés et la possibilité d'un gain substantiel de signal en focalisant le faisceau à quelques micromètres sous la surface (Mercier et al. 2009), j'ai choisi, afin d'accroître la reproductibilité des analyses lors des différentes séances, de focaliser le laser à la surface de l'échantillon pour obtenir un faisceau de ~ 1 µm de diamètre. Tous les spectres ont été collectés dans le domaine du réseau silicaté (150 – 1400 cm^{-1}) et le domaine de l'eau (2800 – 4000 cm^{-1}) en utilisant un réseau de 600 gr/mm. La puissance du laser a été réglée à 10 mW et régulièrement vérifiée pour une durée d'analyse de 2 cycles de 50 s. Les intensités de la bande H_2O_{total} (3550 cm^{-1}) ont été quantifiées par calibration interne :

$$I_{H_2O_t} = \delta . C_{H_2O} \qquad \text{(Équation II.13)}$$

où I représente l'intensité de la bande étudiée, δ la pente de calibration interne déterminée et C la concentration de l'espèce étudiée en pds.%. Afin d'éviter les problèmes de dépendance à la composition, une série de standards hydratés a été réalisée et caractérisée par spectrométrie FTIR (voir II.2.4.2). Cinq de ces verres (Tableau II.4), contenant 0,75 – 5,88 pds.% H_2O, ont été systématiquement analysés afin de construire la droite de calibration (de pente δ) en début de séance et l'un d'entre eux régulièrement analysé afin de contrôler les conditions analytiques.

c. Traitement des données

Le traitement des spectres s'est fait à l'aide du logiciel PeakFit afin de convertir les intensités de chaque bande en concentrations en eau. La procédure est similaire à celle développée par Mercier et al. (2009) qui ont démontré qu'un polynôme de degré 3 était le plus adapté comme ligne de base pour des verres polymérisés (NBO/T faible). Les points d'ancrage de la ligne de base sont systématiquement situés à 2800, 3000, 3800 et 4000 cm^{-1}. La hauteur maximale du pic donne ensuite l'intensité de la bande. J'ai choisi de travailler avec le pic centré à 3350 cm^{-1} qui est alloué à la bande de l'eau totale (eau moléculaire et groupement hydroxyle) (Figure II.22). L'erreur sur chaque concentration est la somme de l'erreur due au coefficient de corrélation de la droite de calibration interne et de l'écart-type des intensités des analyses (3 – 4) effectuées pour chaque échantillon.

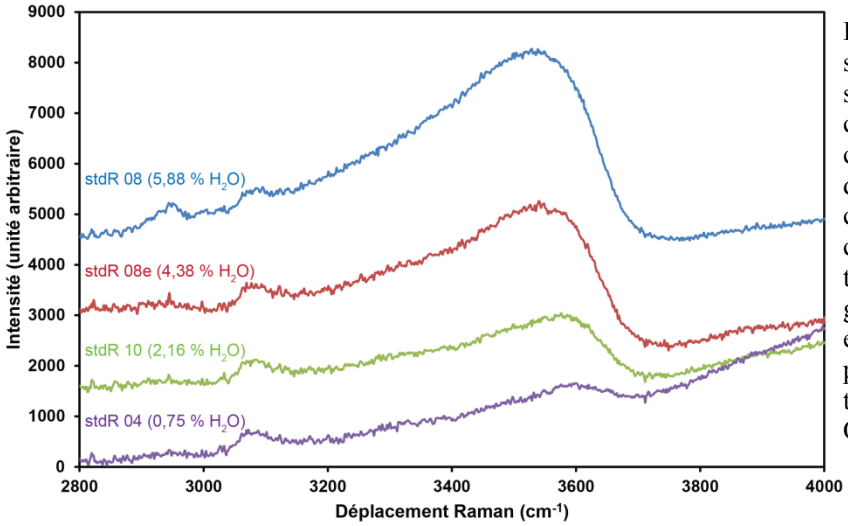

Figure II.22. Exemples de spectres Raman issus de la série de standards H_2O réalisée en piston-cylindre et utilisés pour la calibration interne lors des séances de spectrométrie Raman. Le pic centré à environ 3550 cm^{-1} correspond à la bande de l'eau totale (eau moléculaire + groupement hydroxyle). Noter également le léger déplacement du pic en fonction de la teneur en eau totale, lié à la speciation de H_2O et OH^- (Di Muro et al. 2006).

II.2.4.2. Spectrométrie FTIR (H_2O, CO_2)

a. Principe analytique

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le milieu étudié. Elle se base sur la détection des vibrations caractéristiques des composés chimiques en présence et permet donc leur dosage. Si la longueur d'onde d'un rayonnement traversant un milieu est proche de l'énergie de vibration des molécules en présence, ces dernières vont absorber le rayonnement. Par conséquent, l'intensité du rayonnement transmis sera atténuée, demanière à définir l'absorbance telle que :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{(Équation II.14)}$$

où A est l'absorbance, I_0 l'intensité du rayonnement initial et I l'intensité du rayonnement transmis.

Cette technique d'analyse est aujourd'hui utilisée en sciences de la Terre pour la quantification des éléments volatils in-situ (Rossman 2006). Elle a l'avantage d'être non-destructive et permet de détecter de très faibles concentrations par comparaison à la spectrométrie Raman (quelques ppm contre quelques milliers de ppm, respectivement). Elle est par contre très sensible aux effets de composition et requiert donc de travailler avec des coefficients d'absorption molaire connus pour des compositions voisines. La préparation des échantillons est également plus délicate puisqu'elle nécessite, lorsqu'on souhaite travailler en transmission, des lames double-polis, alors que la spectrométrie Raman, en réflexion, ne nécessite qu'un poli simple.

Un banc de spectrométrie FTIR comporte une source infrarouge qui va diriger un rayonnement vers une lame séparatrice. Une partie de ce rayonnement va être réfléchie, l'autre transmise. Ces deux faisceaux sont ensuite recombinés puis réfléchis vers l'échantillon placé sous un microscope dont les molécules en présence vont absorber une partie de son intensité. Le faisceau arrive ensuite au détecteur

où le signal sous forme d'interférogramme est converti par transformée de Fourier en spectre d'absorbance infrarouge.

b. Conditions d'analyses

Contrairement à la spectrométrie Raman, travailler en transmission par spectrométrie FTIR requiert d'avoir des échantillons présentant deux faces polies parallèles. L'épaisseur du double-poli nécessaire va varier selon la transparence de l'échantillon et sa teneur en volatils. Les verres expérimentaux étudiés ici sont relativement pauvres en fer (Tableau II.4) et sont donc très transparents, ce qui permet de travailler avec des épaisseurs de plusieurs centaines de µm. Ceci a pour premier avantage de manipuler des échantillons beaucoup moins fragiles. D'autre part, l'erreur relative liée à l'épaisseur de l'échantillon devient beaucoup plus faible avec de telles épaisseurs.

Les spectres FTIR ont été collectés au Laboratoire Magmas et Volcans sur un spectromètre Bruker Vertex 70 couplé à un microscope Bruker Hyperion. Les échantillons sont disposés sur une pastille semi-réfléchissante en bromure de potassium (KBr) et protégés par un cylindre de verre afin de limiter les variations de composition de l'atmosphère. Les analyses ont été faites sur une surface carrée de 40 x 40 µm jusqu'à 80 x 80 µm avec une résolution de 4 cm^{-1}. Avant chaque série de mesures sur un échantillon, le spectre du bruit de fond, correspondant aux teneurs en eau et dioxyde de carbone de l'atmosphère, est collecté (100 scans). Les spectres des échantillons sont ensuite collectés entre 7500 et 700 cm^{-1} et sont la moyenne de 300 à 600 mesures. Cette gamme spectrale permet de recouvrir les bandes d'intérêt de l'eau moléculaire (H_2O_m : 5200 cm^{-1}), du groupement hydroxyle (OH^- : 4500 cm^{-1}), de l'eau totale (H_2O_t : 3550 cm^{-1}), du dioxyde de carbone moléculaire (CO_{2m} : 2350 cm^{-1}) et des ions carbonates (CO_3^{2-} : 1515 et 1435 cm^{-1}).

c. Traitement des données

Le traitement des spectres afin de convertir les pics d'absorbance en teneurs en volatils s'est effectué grâce au logiciel Opus. Tous les spectres sont d'abord corrigés de la composition de l'atmosphère enregistrée systématiquement avant une série d'analyses sur un échantillon. La ligne de base utilisée est une droite dont les points d'ancrage varient selon la bande étudiée : 2320 – 2400 cm^{-1} pour CO_{2m} ; 2600 – 3750 cm^{-1} pour H_2O_t ; 4300 – 4700 cm^{-1} pour OH^- ; 5500 – 6500 cm^{-1} pour H_2O_m. J'ai ensuite choisi d'utiliser la hauteur du pic afin de quantifier l'absorbance. Afin de convertir l'absorbance mesurée par spectrométrie FTIR en concentration massique, nous avons utilisé la relation de Beer-Lambert (Stolper 1982) :

$$C = \frac{A.M}{d.\rho.\varepsilon} \qquad \text{(Équation II.15)}$$

où C est la concentration de l'espèce (pds.%), A l'absorbance, M la masse molaire de l'espèce (g.mol^{-1}), d l'épaisseur de l'échantillon (cm), ρ la masse volumique du verre (kg/m^3 ou g/L) et ε le coefficient d'absorption molaire (L.mol^{-1}.cm^{-1}).

L'épaisseur d des échantillons double-polis a été mesurée grâce à un micromètre électronique vertical Mitutoyo (avec une erreur à ± 5µm) et varie de 350 à 750 µm. La masse volumique des verres ρ a été calculée à partir des modèles de Lange et Carmichael (1987) et Ochs et Lange (1999). Ces modèles donnent une masse volumique moyenne de 2560 ± 7 kg/m^3. Les coefficients d'absorption molaire ε sont issus de King et al. (2002) qui ont travaillé sur des compositions andésitiques très proches de nos verres expérimentaux : ε_{5200} = 1,08 ± 0,11 L.mol^{-1}.cm^{-1} ; ε_{4500} = 1,15 ± 0,17 L.mol^{-1}.cm^{-1} ; ε_{3550} = 70,3 ± 6,9 L.mol^{-1}.cm^{-1} ; ε_{2350} = 945 L.mol^{-1}.cm^{-1}. L'erreur analytique prend en compte les contributions de l'écart-type des mesures d'épaisseur (5) sur chaque double-poli, des incertitudes sur les coefficients d'absorption molaire utilisés et de l'écart-type des absorbances mesurées (5 points par échantillon).

d. Mise au point d'une série de standards hydratés

Afin d'éviter les effets compositionnels sur la topologie des pics rencontrés en spectrométrie Raman, une série d'expériences en piston-cylindre a été réalisée. Celles-ci ont été réalisées en capsules simples ou doubles d'$Au_{80}Pd_{20}$ avec un matériel de départ synthétique de composition identique à l'expérience sta17, représentative des faibles degrés de fusion d'une péridotite à phlogopite à 1 GPa (voir III.2). La composition des verres issus de ces expériences est reportée dans le Tableau II.4.

Tableau II.4

Conditions expérimentales et compositions en éléments majeurs et en eau des verres standards hydratés

Echantillon	stdR 04	stdR 05	stdR 06	stdR 07	stdR 08	stdR 08ext	stdR 09	stdR 09ext	stdR 10	stdR 10ext	stdR 11	stdR 11ext
T (°C)	1300	1300	1300	1300	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
t (h)	3	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1
n^{EPMA}	21	15	15	15	15	10	15	4	10	5	10	5
n^{FTIR}	5	5	6	5	5	3	5	4	6	1	5	3
SiO_2	59.9 (5)	60.9 (10)	60.5 (5)	59.6 (4)	59.7 (3)	59.6 (5)	59.9 (6)	59.5 (4)	60.3 (12)	61.6 (10)	59.3 (7)	60.6 (8)
TiO_2	0.88 (9)	0.78 (11)	0.84 (8)	0.82 (7)	0.81 (7)	0.81 (6)	0.82 (9)	0.79 (11)	0.84 (7)	0.85 (5)	0.84 (6)	0.89 (8)
Al_2O_3	21.28 (22)	20.7 (6)	20.42 (26)	21.7 (4)	21.25 (11)	21.02 (27)	20.9 (4)	21.04 (23)	20.77 (7)	19.5 (9)	21.4 (6)	20.2 (4)
FeO	1.45 (9)	1.42 (12)	1.50 (11)	1.51 (10)	1.54 (6)	1.59 (9)	1.54 (8)	1.55 (8)	1.55 (8)	1.45 (8)	1.52 (9)	1.34 (8)
MgO	3.12 (10)	2.87 (24)	3.18 (18)	3.06 (14)	3.16 (8)	3.15 (15)	3.06 (19)	3.4 (4)	3.49 (16)	3.05 (15)	3.39 (21)	3.26 (20)
CaO	5.14 (17)	4.9 (3)	5.04 (22)	5.16 (22)	5.09 (8)	5.20 (21)	5.09 (15)	5.24 (12)	4.5 (4)	4.64 (26)	5.09 (23)	4.88 (26)
Na_2O	4.30 (11)	4.44 (10)	4.49 (16)	4.31 (9)	4.41 (10)	4.60 (12)	4.71 (10)	4.59 (11)	4.64 (14)	4.78 (11)	4.58 (5)	4.72 (15)
K_2O	3.95 (9)	4.04 (18)	4.05 (16)	3.89 (10)	3.99 (10)	4.04 (5)	3.96 (13)	3.88 (23)	3.91 (16)	4.07 (23)	3.89 (11)	4.07 (12)
Total brut	98.1 (4)	98.6 (5)	99.3 (4)	97.1 (4)	90.9 (4)	93.0 (4)	96.2 (4)	96.7 (5)	97.0 (4)	97.6 (5)	96.3 (3)	97.4 (3)
H_2O_m	0.17 (2)	0.10 (1)	0.05 (2)	0.57 (3)	4.28 (11)	2.84 (4)	1.58 (13)	0.95 (1)	0.92 (7)	1.00 (13)	0.85 (2)	0.55 (3)
OH^-	0.58 (7)	0.42 (2)	0.07 (2)	1.03 -5)	1.60 (1)	1.54 (1)	1.40 (2)	1.14 (4)	1.24 (8)	0.56 (10)	1.14 (1)	0.97 (1)
H_2O_t	0.75 (9)	0.52 (3)	0.12 (4)	1.60 (9)	5.88 (11)	4.38 (5)	2.98 (15)	2.10 (5)	2.16 (15)	1.56 (23)	1.99 (3)	1.51 (5)

n^{EPMA} et n^{FTIR} représentent le nombre d'analyses effectués par microsonde électronique et spectrométrie FTIR, respectivement. Le total brut reporté représente le bouclage brut des analyses de microsonde électronique.

H_2O_m représente la concentration en eau moléculaire déterminée par l'étude de la bande à 5200 cm^{-1}. OH^- représente la concentration en groupement hydroxyle quantifiée par l'étude de la bande à 4500 cm^{-1}. H_2O_t est la teneur en eau totale des échantillons, par addition des deux bandes.

II.2.4.3. Microsonde électronique (F)

Afin de quantifier le fluor dans les minéraux hydratés (amphibole et phlogopite) et les verres issus des expériences dopées (voir V.1), nous avons opté pour des conditions analytiques spécifiques à la microsonde électronique. En effet, les conditions analytiques en routine (15 kV, 15 nA, 10 s de comptage par élément) aboutissent à des limites de détection de plusieurs milliers de ppm (> 3000 ppm). Or le fluor est compatible dans l'amphibole et le phlogopite (LaTourette et al. 1995) et des expériences peu dopées conduisent à des teneurs très faibles dans le liquide.

Afin de diminuer cette limite de détection à des valeurs adéquates à nos problématiques, des tests de calibration ont été effectués à la microsonde électronique sur une expérience (FL-01) avec une tension accélératrice de 15 kV et un courant de 80 nA (stage de Master 1 de Justine Francomme, encadrement Etienne Médard et Pierre Condamine). Trois spectromètres ont été réglés sur un cristal TAP et le fluor compté entre 10 et 300 s. L'augmentation du courant à 80 nA réduit considérablement la limite de détection à moins de 1000 ppm. Nous avons ensuite opté pour un temps de comptage final de 180 s qui permet d'atteindre une limite de détection d'environ 250 ppm : un temps de comptage supérieur ne réduit que de peu la limite de détection (Figure II.23).

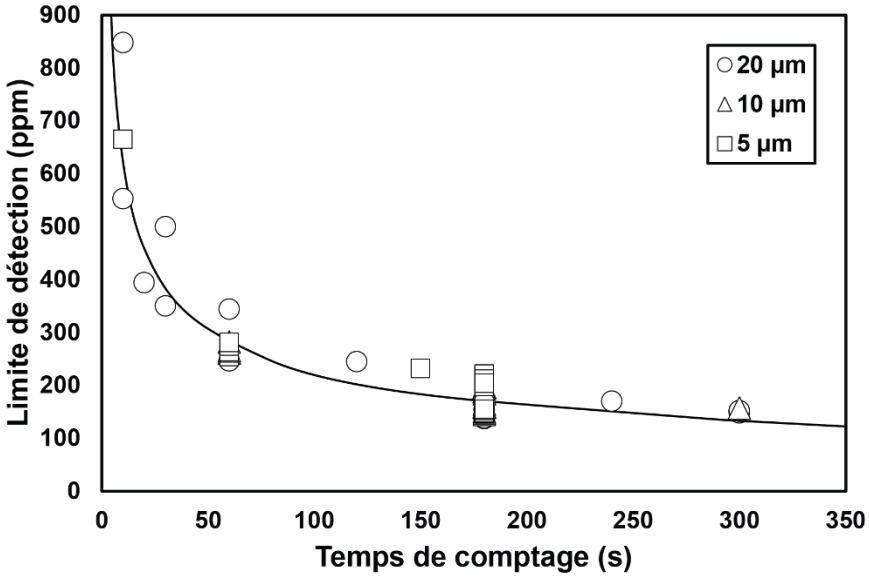

Figure II.23. Limite de détection du fluor en fonction du temps de comptage à la microsonde électronique compilés des analyses sur l'expérience FL-01. Différents diamètres de faisceau d'analyse sont également reportés et montrent qu'entre 5 et 20 µm, aucun gain ou perte de signal n'est observé. La courbe de régression continue est une loi de puissance. La tension utilisée est de 15 keV et le courant de 80 nA (modifié d'après Francomme 2013).

Partie III. Rôle du phlogopite sur la fusion du manteau (domaine du spinelle)

Cette partie aborde l'étude des relations de phases dans un assemblage péridotitique à phlogopite. En premier lieu (III.1), une revue de la stabilité des phases hydratées alcalines dans le manteau terrestre est proposée. Cette première sous-partie est majoritairement focalisée sur l'amphibole pargasitique et le phlogopite, principales phases hydratées alcalines présentes au niveau du coin mantellique et dans le manteau sous-continental, lieux de genèse d'une partie des magmas de zones de subduction et intracontinentaux, objets d'étude de cette thèse. Cette revue s'attache également à décrire les autres phases en présence dans le manteau supérieur (0 – 25 GPa) et qui sont des réservoirs potentiels d'eau et de potassium à très grandes profondeurs (e.g. richtérite potassique et phase X).

La deuxième sous-partie (0) a été publiée sous forme d'article dans *Earth and Planetary Science Letters*. Cette sous-partie est une étude expérimentale de la fusion d'une péridotite à phlogopite dans le domaine de stabilité du spinelle (1 GPa). Cette étude a d'abord permis d'établir la stabilité du phlogopite naturel (i.e. contenant du fluor et du titane) dans le manteau. L'utilisation d'une source fertile (lherzolite) et d'une source réfractaire (harzburgite) a permis ensuite de déterminer les produits de fusion de telles roches mantelliques métasomatisées par du phlogopite. Les résultats expérimentaux sont enfin comparés aux laves les plus primitives sur-saturées en SiO_2 et riches en K_2O retrouvées en domaine post-collisionnel au Tibet.

III.1. Stabilité des phases hydratées dans le manteau

III.1.1.Stabilité de la pargasite

III.1.2. Stabilité du phlogopite

III.1.3. Stabilité des autres phases hydratées dans le manteau

III.2. Fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa

III.2.3. Introduction

III.2.4. Methods

III.2.5. Results

III.2.6. Discussion

III.2.7. Conclusion

III.1. Stabilité des phases hydratées dans le manteau

La présence de minéraux hydratés a été évoquée dans la source de nombreux magmas formés dans différents contextes géodynamiques (Van Kooten 1980 ; Edgar et Vukadinovic 1992 ; Chung et al. 1995 ; Schiano et al. 2004 ; Sisson et al. 2009). Les minéraux hydratés se rencontrent dans le manteau terrestre dans deux types de contextes géodynamiques différents. D'une part, des phases hydratées ont été observées ou sont potentiellement présentes au niveau de la plaque lithosphérique en subduction et leur nature va varier en fonction de l'environnement chimique (manteau lithosphérique, basalte ou encore sédiments) et des conditions de pression et température (Schmidt et Poli 1998 ; Kawamoto 2006). D'autre part, des phases hydratées sont également présentes dans le manteau sous-continental en domaine intraplaque ou au niveau du coin mantellique en zones de subduction. Les études expérimentales montrent également des évidences de leur présence à plus grande profondeur, dans l'asténosphère (Frost 2006 et références incluses). La diversité des minéraux hydratés stables dans le manteau terrestre (observés grâce à des témoins naturels ou expérimentalement) est représentée en partie sur la Figure III.1.

Certaines phases hydratées présentes dans le manteau supérieur sont également des réservoirs de potassium (Harlow et Davies 2004). La pargasite et le phlogopite ont été observés dans des nodules de manteau lithosphérique sous-continental (Foley 1992a ; Witt-Eickschen et al. 1993). La richtérite potassique a également été observée dans des péridotites contenues dans des kimberlites (Erlank et al. 1987) et a été obtenue expérimentalement (Sudo et Tatsumi 1990 ; Konzett et Ulmer 1999). A plus grande profondeur, en l'absence de témoins mantelliques directs, les études expérimentales ont reporté la présence d'une phase X (Inoue et al. 1998 ; Konzett et Fei 2000). Cette partie détaille la stabilité de ces phases hydratées, potentiels réservoirs de K_2O dans le manteau supérieur, et dont la fusion partielle pourrait entraîner la formation de magmas riches en K_2O.

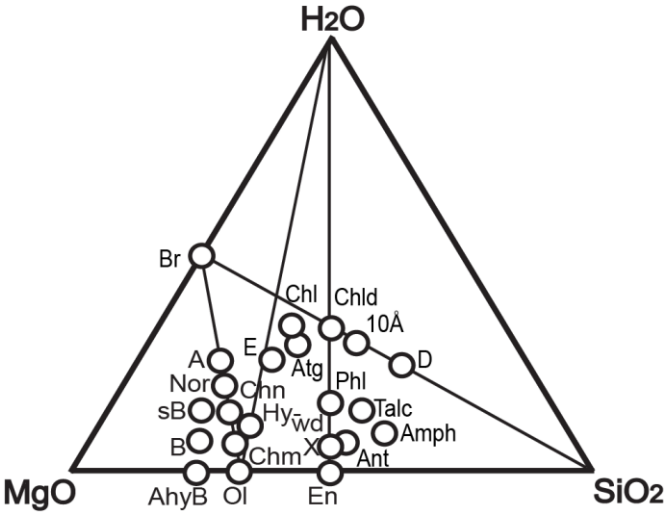

Figure III.1. Compositions des minéraux hydratés et silicates hydratés magnésiens denses (DHMS) stables dans un assemblage péridotitique dans le système SiO_2 – MgO – H_2O (modifié d'après Kawamoto 2006 et Litasov et Ohtani 2006). Les abbréviations sont : 10Å (phase à 10 Å), A (phase A), AhyB (phase B anhydre), Amph (amphibole), B (phase B), Br (brucite), Chl (chlorite), Chld (chloritoïde), Chm (clinohumite), Chn (chondrodite), D (phase D), E (phase E), En (enstatite), Hy-wd (wadsleyite hydratée), Nor (norbergite), Ol (olivine), Phl (phlogopite), sB (phase B super-hydratée), Talc (talc), X (phase X).

III.1.1. Stabilité de la pargasite

III.1.1.1. Stabilité de la pargasite dans le manteau

La stabilité de la pargasite, amphibole de formule générale $NaCa_2(Mg_4Al)Si_6Al_2O_{22}(OH)_2$ (amphibole calcique), a fait l'objet d'un nombre important d'études expérimentales (Gilbert et al. 1982 ; Frost 2006). Contrairement au phlogopite, la majorité des études sur la stabilité de la pargasite ont été réalisées dans des assemblages péridotitiques (Kushiro 1970 ; Millhollen et al. 1974 ; Mysen et Boettcher 1975a ; Mengel et Green 1989) (Figure III.2). Green (1973) a étudié une composition modèle de pyrolite en conditions saturées (HPY 6 pds. %) et sous-saturées (HPY 0,2 pds. %) en H_2O. Dans une telle composition, la pargasite disparaît entre 1000 – 1025 °C à 1 GPa en conditions saturées en H_2O contre 1100 °C en conditions sous-saturées en H_2O. Dans les deux cas, la pargasite disparaît quelques degrés seulement au-dessus du solidus. Dans une péridotite réfractaire (péridotite de Tinaquillo, TQ), Wallace et Green (1991) ont déterminé que la stabilité de la pargasite en conditions saturées en H_2O était très proche des résultats obtenus par Green (1973) sur une composition fertile. Au contraire, les résultats en conditions sous-saturées en H_2O sont très différents puisqu'à 1 GPa, la déstabilisation de la pargasite est estimée à environ 1000 °C. Plus récemment, Niida et Green (1999) ont étudié une composition intermédiaire (MPY) entre la pyrolite HPY (Green 1973) et la péridotite TQ (Wallace et Green 1991). En conditions sous-saturées en H_2O (0,6 pds. %), ces auteurs ont déterminé une température de déstabilisation de la pargasite intermédiaire (~ 1050 °C à 1 GPa) entre celles définies pour TQ et HPY. Bien que les différents assemblages étudiés indiquent une grande variabilité de la température de déstabilisation de la pargasite, la pression maximale de stabilité de la pargasite est moins dépendante de la composition et se situe aux alentours de 2,5 – 3,0 GPa (Figure III.2).

III.1.1.2. Rôle de la composition de la pargasite sur sa stabilité

Niida et Green (1999) ont mené une étude systématique de la composition des pargasites en fonction de la température, de la pression et de la composition modèle du manteau. Ils montrent ainsi que la pargasite devient plus riche en Na_2O et K_2O (augmentation du composant richtérite dans l'amphibole) lorsque la pression et la température augmentent. Ces auteurs ont également attribué la variabilité du champ de stabilité de la pargasite aux variations de teneurs en éléments alcalins dans les sources mantelliques étudiées. Dans la péridotite TQ, plus réfractaire et moins riche en éléments alcalins que le modèle de pyrolite HPY, la pargasite disparaît en effet ~ 100 °C au-dessous. Cela signifie que les éléments alcalins stabilisent l'amphibole pargasitique dans le manteau et que, contrairement aux conditions anhydres (Baker et Stolper 1994 ; Laporte et al. 2004), une source réfractaire sous-saturées en H_2O fondra à plus basse température qu'une source fertile. L'amphibole disparaîtra donc également à plus basse température dans une source réfractaire. Wallace et Green (1991) ont attribué cet effet à la teneur en eau de la source. Un excès va en effet empêcher l'amphibole de se former et induire la fusion

partielle de l'assemblage. A noter que la pargasite mantellique contient une quantité importante de Na_2O (jusqu'à environ 2,8 pds. %) mais seulement de faibles quantités de K_2O.

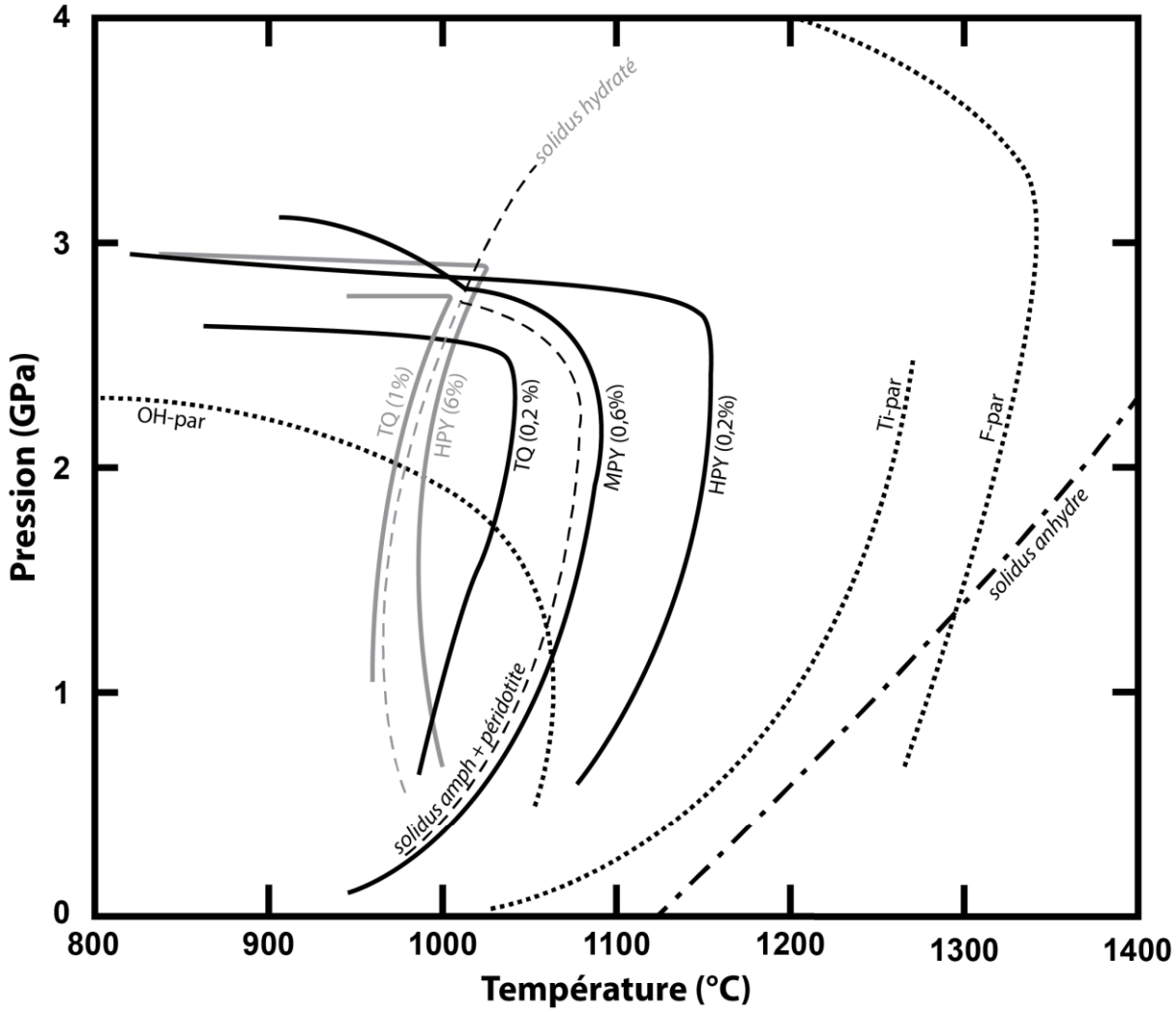

Figure III.2. Revue de la stabilité de l'amphibole (par : pargasite) dans différents assemblages mantelliques étudiés expérimentalement jusqu'à 4 GPa. Les études conduites en conditions sous-saturées en H_2O sont reportées en noir tandis que les études opérées en conditions saturées en H_2O sont reportées en gris. Les courbes continues représentent les limites de stabilité de l'amphibole pour différentes compositions représentatives du manteau terrestre. Les valeurs entre parenthèses représentent la teneur en eau dans le matériel de départ. La composition HPY ('Hawaiian pyrolite') a été étudiée par Green (1973) avec 0,2 et 6 pds. % H_2O. Wallace et Green (1991) ont expérimentalement étudié une lherzolite de Tinaquillo (TQ) avec 0,2 et 1 pds. % H_2O. MPY ('MORB pyrolite') est une composition modèle analogue à la source des MORB étudiée avec 0,6 pds. % H_2O (Niida et Green 1999). Les courbes de points représentent les limites de stabilité d'amphibole pure de différentes compositions : hydroxy-pargasite et fluoro-pargasite d'une part (Holloway et Ford 1975 ; Foley 1991), titano-pargasite d'autre part (Huckenholz et al. 1992). Les solidi saturé et sous-saturé en eau sont issus de Wallace et Green (1991) (certains auteurs ont un avis très différent ; Grove et al. 2006) et Niida et Green (1999), respectivement. A une pression légèrement inférieure à 3 GPa, ces deux solidi se rejoignent et sont confondus pour des pressions supérieures. En effet, la déstabilisation de l'amphibole au-delà de 3 GPa expulse de l'eau qui se retrouve en excès. Le solidus anhydre est également reporté pour comparaison (Hirschmann 2000). Dans les compositions mantelliques, l'amphibole est sytématiquement en équilibre avec olivine, orthopyroxène, clinopyroxène ± spinelle ± grenat. La grande variabilité de stabilité de l'amphibole constatée dans les assemblages mantelliques est attribuée au rôle des alcalins et de Ti (Niida et Green 1999). Le fluor a également un impact majeur sur la stabilité de l'amphibole (Foley 1991) mais n'a pas été étudié dans des assemblages péridotitiques.

Le titane est également considéré comme un élément stabilisant pour la pargasite et permet d'expliquer la grande variabilité des températures maximales de stabilité observées (Wallace et Green 1991 ; Niida et Green 1999). En effet, alors que la déstabilisation de la pargasite pure à 1 GPa est estimée à environ 1050 °C (Gilbert 1969 ; Holloway 1973), la déstabilisation de la pargasite riche en Ti a été déterminée à une température de 1200 °C à 1 GPa (Huckenholz et al. 1992) (Figure III.2). De la même manière, le fluor a une grande influence sur la stabilité de la pargasite dans le manteau. En effet, la fluoro-pargasite (-F) atteint une température de stabilité supérieure à 1300 °C à 1 GPa (Holloway et Ford 1975 ; Foley 1991). De plus, alors que la limite de stabilité de l'hydroxy-pargasite (-OH) est estimée à 2,0 – 2,5 GPa, les expériences de Foley (1991) indiquent que la fluoro-pargasite (-F) est stable jusqu'à 4 GPa.

III.1.1.3. Stabilité de la pargasite au-delà du solidus

L'ensemble des expériences conduites dans des assemblages péridotitiques témoignent d'une réaction discontinue de fusion de la pargasite au solidus ou quelques degrés au-dessus (Green 1973 ; Wallace et Green 1991 ; Niida et Green 1999). Dans une wherlite à amphibole, Médard et al. (2006) supposent également que la réaction de fusion de la pargasite est discontinue à environ 1100 °C à 1 GPa. Cependant, toutes ces études ont été conduites dans des sytèmes sans fluor. Or, de tels éléments permettent potentiellement de stabiliser la pargasite au-delà du solidus (Foley 1991). En effet, alors que les résultats sur hydroxy-pargasite (-OH) (Gilbert 1969 ; Oba 1990) indiquent une réaction discontinue où la pargasite disparaît au solidus par fusion partielle, les données disponibles sur une pargasite ($F_{43}OH_{57}$) (Holloway et Ford 1975) indiquent un intervalle de température (~ 50 °C à 1,5 GPa) dans lequel pargasite et liquide silicaté coexistent. Bien qu'aucune donnée ne soit actuellement disponible sur l'effet du fluor sur la stabilité de l'amphibole dans un assemblage mantellique, ce phénomène est discuté plus en détails dans la partie IV.1.

III.1.2. Stabilité du phlogopite

La stabilité du phlogopite, mica de formule générale $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$, a fait l'objet de nombreuses études expérimentales depuis plusieurs dizaines d'années (e.g. Yoder et Eugster 1954 ; Tumiati et al. 2013). Elle a principalement été étudiée dans des assemblages simples (phlogopite pur, phlogopite + clinopyroxène, phlogopite + orthopyroxène) et dans des systèmes chimiques simplifiés. Le rôle de la composition chimique du phlogopite (particulièrement F et Ti) sur ses limites de stabilité est également abordé. Cette revue de la stabilité du phlogopite dans le manteau est illustrée sur la Figure III.3. Cette figure se limite à la gamme de pression (0 – 5 GPa) dans laquelle la majorité des études expérimentales ont été conduites.

III.1.2.1. Stabilité du phlogopite dans des assemblages simples

a. Phlogopite pur

La stabilité du phlogopite pur a été étudiée expérimentalement par Yoder et Kushiro (1969) jusqu'à une pression de 3,8 GPa. Ces auteurs ont localisé la disparition du pôle pur phlogopite à des températures d'environ 1300 °C et 1350 °C à des pressions de 1 et 3 GPa, respectivement. Sato et al. (1997), en utilisant un phlogopite naturel, reportent des valeurs très similaires et ont montré que sa courbe de stabilité s'incurvait vers de plus faibles températures à des pressions avoisinant 7 – 8 GPa, dénotant sa stabilité maximale en pression. De plus, la composition particulièrement riche en Al utilisée a permis de mettre en évidence une réaction de déstabilisation du phlogopite « basse pression » (< 4,5 GPa) en phlogopite de « haute pression » (> 4,5 GPa) de composition très proche du pôle pur et la formation conjointe de grenat et d'une phase fluide. Trønnes (2002) a étudié un phlogopite synthétique dans le système KMASH entre 4 et 10 GPa et a permis de déterminer la pression maximale de stabilité du phlogopite, légèrement inférieure à 10 GPa. De plus, les produits de la déstabilisation du phlogopite varient en fonction de la pression : d'un assemblage à grenat + forstérite + fluide à 5 – 8 GPa vers un assemblage comprenant également la phase X à plus haute pression. A plus basse pression, la réaction de fusion-déshydratation du phlogopite est incongruente et produit de l'olivine et du liquide (Yoder et Kushiro 1969). Bien que la position du solidus n'ait pas été déterminée sur l'ensemble de la gamme de pression, Sato et al. (1997) l'ont situé à environ 30 °C au-dessous de la limite de stabilité du phlogopite.

b. Assemblage à phlogopite + clinopyroxène

Lloyd et al. (1985) ont étudié un xénolithe mantellique de clinopyroxénite à phlogopite à 2 – 3 GPa. Les températures de disparition dans un tel assemblage sont plus faibles puisqu'estimées à 1250 °C et 1300 °C à 2 et 3 GPa respectivement et un solidus situé 50 °C au-dessous. A 1 GPa, Sorbadère et al. (2013) ont déterminé que la déstabilisation du phlogopite se produisait entre 1150 et 1200 °C. Cette réaction de déstabilisation consomme conjointement le phlogopite et le clinopyroxène pour produire un liquide silicaté. Dans un système KCMASH, Luth (1997) a établi une courbe de stabilité du phlogopite très proche de celle de Lloyd et al. (1985) mais à des pressions de 3 – 17 GPa. Au-delà d'une pression d'environ 5 GPa, la stabilité du phlogopite dans un tel système est supérieure à la stabilité reportée pour le phlogopite pur : environ 1425 °C pour un assemblage phlogopite + clinopyroxène contre 1350 °C pour le phlogopite pur à 7,5 GPa. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'absence de fer dans le système par rapport aux données de Sato et al (1997) mais sont difficilement réconciliables avec les résultats de Trønnes (2002) dans un système également dépourvu de fer. La pression limite de stabilité du phlogopite est cependant similaire aux études menées sur phlogopite pur : au-delà de 9 GPa, le phlogopite est

déstabilisé pour former de la richtérite potassique. Sudo et Tatsumi (1990) ont eux établi que cette réaction avait lieu sur l'intervalle de pression 7 – 12 GPa.

c. Assemblage à phlogopite + orthopyroxène

Dans un système sans fer à phlogopite + orthopyroxène, Modreski et Boettcher (1972) ont déterminé des températures de déstabilisation du phlogopite, en conditions sous-saturées en eau, à ~ 1120 °C et ~ 1320 °C à 1 et 3 GPa, respectivement. En conditions saturées en H_2O, ces températures chutent respectivement à moins de 1100 °C et ~ 1220 °C. Dans les deux cas, l'intervalle de fusion en présence de phlogopite augmente avec la pression pour atteindre environ 50 °C à 3 GPa. Les températures de déstabilisation du phlogopite reportées par Sato et al. (1997) sont légèrement supérieures (~ 25 °C) dans l'intervalle de pression étudié (4 – 8 GPa). Ceci peut s'expliquer par la présence de fluor dans le matériel de départ qui stabilise le phlogopite à plus hautes température et pression (Tareen et al. 1998). La présence d'orthopyroxène réduit donc significativement le champ de stabilité du phlogopite par rapport aux assemblages à phlogopite pur. Cependant, alors que la différence de stabilité entre assemblages à phlogopite pur et phlogopite + orthopyroxène est estimée à plus de 150 °C à 1 GPa, cette différence diminue avec la pression jusqu'à s'annuler aux alentours de 4 GPa (Figure III.3). Ce phénomène illustre un changement dans la réaction de fusion où l'orthopyroxène passe de réactant (< 4 GPa) à produit (> 4 GPa). A des pressions supérieures à 4 GPa, l'orthopyroxène n'a donc plus d'influence sur la stabilité du phlogopite et les courbes de stabilités du phlogopite en présence ou non d'orthopyroxène sont confondues.

III.1.2.2. Stabilité du phlogopite dans un assemblage péridotitique

a. Revue des études et comparaison aux autres systèmes

La stabilité du phlogopite dans des assemblages péridotitiques a fait l'objet d'un nombre limité d'études. La première étude a été réalisée par Wendlandt et Eggler (1980b), qui ont déterminé la stabilité du phlogopite en conditions sous-saturées et saturées en H_2O à des pressions de 1 – 3 GPa dans une lherzolite à spinelle + 10 pds. % de phlogopite. Leurs résultats montrent que la température de disparition du phlogopite est identique aux assemblages à phlogopite + orthopyroxène à 1 GPa mais est inférieure à 3 GPa : la limite de stabilité du phlogopite est estimée à 1150 °C et 1250 °C en conditions saturées et sous-saturées en H_2O. Les résultats obtenus par Mengel et Green (1989) (2 – 3 GPa) et complétés par Conceição et Green (2004) (0,5 – 1,5 GPa) sont similaires bien que la limite de stabilité du phlogopite sur l'intervalle de pression étudié soit inférieure de ~ 30 °C par rapport à celle établie par Wendlandt et Eggler (1980b) en conditions sous-saturées en H_2O. Bien qu'ils ne délimitent pas la stabilité du phlogopite dans la composition étudiée, les résultats de Thibault et al. (1992) sont en bon accord avec

les études précédentes puisqu'ils ont observé du phlogopite en équilibre avec du liquide silicaté et une lherzolite à 1225 °C et 3 GPa. L'étude de Konzett et Ulmer (1999) s'est focalisée sur la stabilité du phlogopite à haute pression (4 – 9,5 GPa) dans une lherzolite synthétique KNCMASH. Leurs résultats indiquent que le phlogopite se déstabilise en richtérite potassique dans l'intervalle de pression 6,5 – 8,5 GPa et est totalement absent dans les paragenèses à 9 GPa. Ces résultats suggèrent que, dans un assemblage péridotitique, la pression maximale de stabilité du phlogopite est bien inférieure aux assemblages à phlogopite + clinopyroxène (Sudo et Tatsumi 1990). La réaction de déstabilisation du phlogopite en richtérite potassique intervient à plus faible pression et se produit également sur un plus faible intervalle de pression. Dans un tel assemblage, la température de disparition du phlogopite chute à 1150 °C à 8 GPa et est estimée à 1200 °C à 7 GPa. Cependant, ces limites de stabilité apparaissent comme des valeurs maximales puisqu'obtenues dans un système simplifié dépourvu, par exemple, de fer. Konzett et Ulmer (1999) estiment que dans une lherzolite naturelle, le phlogopite n'est plus stable au-delà de 7 GPa et au-delà d'une température de 1100 °C. Récemment, Tumiati et al. (2013) ont étudié les relations de phases d'une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite en présence d'un fluide mixte C–O–H entre 1,6 et 3,2 GPa. Leurs résultats indiquent que du phlogopite persiste en équilibre avec du liquide à 2,6 GPa et 1060 °C, juste au-dessus du solidus. Ces résultats, combinés à ceux de Thibault et al. (1992) qui ont constaté l'existence de phlogopite à 1100 °C à 3 GPa en présence de CO_2, démontrent que la présence d'un fluide riche en CO_2 diminue drastiquement la limite de stabilité du phlogopite dans le manteau. La Figure III.4 résume la stabilité du phlogopite dans un manteau péridotitique en conditions sous-saturées en H_2O (Mengel et Green 1989 ; Konzett et Ulmer 1999).

b. Rôle de la composition du phlogopite sur sa stabilité

Bien que Wallace et Green (1991) ou encore Niida et Green (1999) aient corrélé la fertilité de la source mantellique (en particulier pour les éléments alcalins) à la stabilité maximale de l'amphibole, de telles études comparatives n'existent pas pour le cas du phlogopite. Ceci peut s'expliquer par le très faible nombre d'études portant sur la stabilité du phlogopite dans un assemblage péridotitique naturel. Néanmoins, les quelques données expérimentales disponibles semblent montrer qu'une telle hypothèse est valide dans le cas du phlogopite. En effet, la comparaison des compositions chimiques des matériaux de départ utilisés dans les études antérieures montre que la teneur en K_2O influe sur la stabilité maximale du phlogopite. Alors que la péridotite utilisée par Mengel et Green (1989) et Conceição et Green (2004) contient 0,42 pds. % K_2O, la stabilité maximale du phlogopite dans une lherzolite à 3 GPa est estimée à ~ 1200 °C. Les résultats d'Edgar et al. (1996) obtenus sur une harzburgite contenant 0,81 pds. % K_2O suggèrent que le phlogopite disparaît aux alentours de 1200 – 1225 °C à 3 GPa. Wendlandt et Eggler (1980b) ont eux travaillé sur une lherzolite contenant 1,02 pds. % K_2O et placent la limite de stabilité du phlogopite à ~ 1240 °C à 3 GPa. Ces résultats expérimentaux montrent, d'une part, le lien direct entre teneur en K_2O dans la source et stabilité du phlogopite. D'autre part, ces résultats suggèrent que la teneur

en K_2O dans le matériel de départ a plus d'influence sur la stabilité du phlogopite que le type de source. En effet, alors que Wallace et Green (1991) ont noté que la stabilité de l'amphibole dans une harzburgite était de ~ 100 °C inférieure à la stabilité de l'amphibole dans une lherzolite, le phlogopite semble stable à plus haute température dans une harzburgite riche en K_2O (Edgar et al. 1996) que dans une lherzolite comparativement pauvre en K_2O (Mengel et Green 1989 ; Conceição et Green 2004). Ces résultats montrent que le potassium contrôle en grande partie la stabilité du phlogopite.

Les études sur la stabilité du phlogopite se sont bien plus souvent focalisées sur le rôle du fluor ou du titane dans des assemblages crustaux (Peterson et al. 1991 ; Tareen et al. 1995 ; Tareen et al. 1998 ; Motoyoshi et Hansen 2001). Le fluor est en effet substitué à (OH) dans la structure du mica (Aoki et al. 1981). Ces éléments ont un effet additif sur la température de disparition du phlogopite et ces auteurs ont montré que des phlogopites riches en F et Ti sont systématiquement stables à plus haute température que dans des compositions de départ dépourvues de F ou Ti (Vielzeuf et Clemens 1992). A une pression de 1 atm, Yoder et Eugster (1954) ont par exemple constaté une augmentation de la stabilité du fluorophlogopite (-F) par rapport au phlogopite (-OH) de 575 °C. Dans un système à phlogopite + clinopyroxène, Harlow (2003) a montré que le fluorophlogopite (-F) coexistait avec la richtérite potassique jusqu'à une pression d'environ 12 GPa à 1000 °C. Le fluor, présent en très faibles quantités dans le manteau terrestre et omniprésent dans les phlogopites en proportions très variables (de quelques centaines à quelques milliers de ppm, Aoki et Kanisawa 1979 ; Smith 1981) rend donc la limite de stabilité du phlogopite présentée sur la Figure III.4 très théorique. Actuellement, aucune étude n'a porté sur le rôle du fluor sur la stabilité du phlogopite dans un assemblage mantellique : ceci est discuté en détails en IV.1.

c. Stabilité du phlogopite au-delà du solidus

Alors que la stabilité du phlogopite au-delà du solidus est principalement influencée par les teneurs en F et Ti ainsi qu'aux teneurs en Na et K de la composition mantellique, ces éléments alcalins ont également une grande influence sur la position du solidus de l'assemblage. Hirschmann (2000) a en effet constaté que la température du solidus était très affectée par la concentration en éléments alcalins des très faibles degrés de fusion, fonction de la teneur en éléments alcalins et de la composition modale de la source. L'ajout de 0,5 pds. % $Na_2O + K_2O$ dans la source aboutit à une diminution de ~ 100 °C de la température du solidus. L'effet des alcalins est donc inversement proportionnel aux coefficients de partage globaux $D_{Na}^{péridotite-liquide}$ et $D_{K}^{péridotite-liquide}$. K_2O est le plus influent étant donné qu'il est très incompatible dans les phases majeures du manteau (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène ; e.g. Adam et Green 2006). En présence de phlogopite, K_2O aura cependant une influence limitée par rapport à Na_2O. Na_2O devenant moins incompatible dans le résidu avec la pression (en particulier dans le clinopyroxène), l'effet des alcalins est plus limité à haute pression.

La présence conjointe d'éléments alcalins diminuant la température du solidus, d'une part, et d'éléments stabilisants (F, Ti) pour les phases hydratées, d'autre part, aboutit à un intervalle de température dans lequel coexistent phases hydratées et liquides silicatés. Les compositions chimiques complexes des systèmes naturels tendent donc à rendre les réactions de déstabilisation des phases hydratées dans le manteau continues. Cet effet est exacerbé en conditions saturées en H_2O où le solidus hydraté est situé aux alentours de 1000 °C à 3 GPa (Kawamoto et Holloway 1997) alors que la limite de stabilité du phlogopite est établie aux alentours de 1150 °C (Wendlandt et Eggler 1980b ; Conceição et Green 2004, Figure III.3). En conditions sous-saturées en H_2O, cet intervalle est inférieur à 50 °C à 3 GPa. Par comparaison, la réaction de déstabilisation de l'amphibole dans un assemblage péridotitique est quasi-discontinue et n'intervient que sur un intervalle de 10 – 30 °C (Niida et Green 1999 ; Médard et Schmidt 2008).

La coexistence de ces phases hydratées (particulièrement le phlogopite) avec du liquide silicaté a plusieurs impacts majeurs sur la fusion du manteau terrestre. Tout d'abord, le phlogopite ayant une affinité particulière pour les LILE ('Large-Ion Lithophile Elements', LaTourette et al. 1995) et les halogènes (Smith 1981), sa présence dans le résidu de fusion va modifier la signature en éléments traces des magmas formés. D'autre part, la fusion de sources mantelliques métasomatisées génère des liquides ayant des compositions chimiques particulières (Conceição et Green 2004) par rapport à des sources anhydres (Baker et Stolper 1994) ou hydratées (Hirose et Kawamoto 1995). La présence de ces phases hydratées bien au-delà du solidus permet donc de générer de larges volumes de liquides modifiés par le phlogopite ou l'amphibole. Enfin, l'étude de la stabilité des phases hydratées avec des compositions naturelles permet de mieux appréhender le cycle des volatils ou du potassium dans le manteau. La présence de fluor dans le manteau stabilise les phases hydratées et leur permet de persister à plus hautes température et pression et ainsi permettre le recyclage et stockage de H_2O ou K_2O à plus grande profondeur.

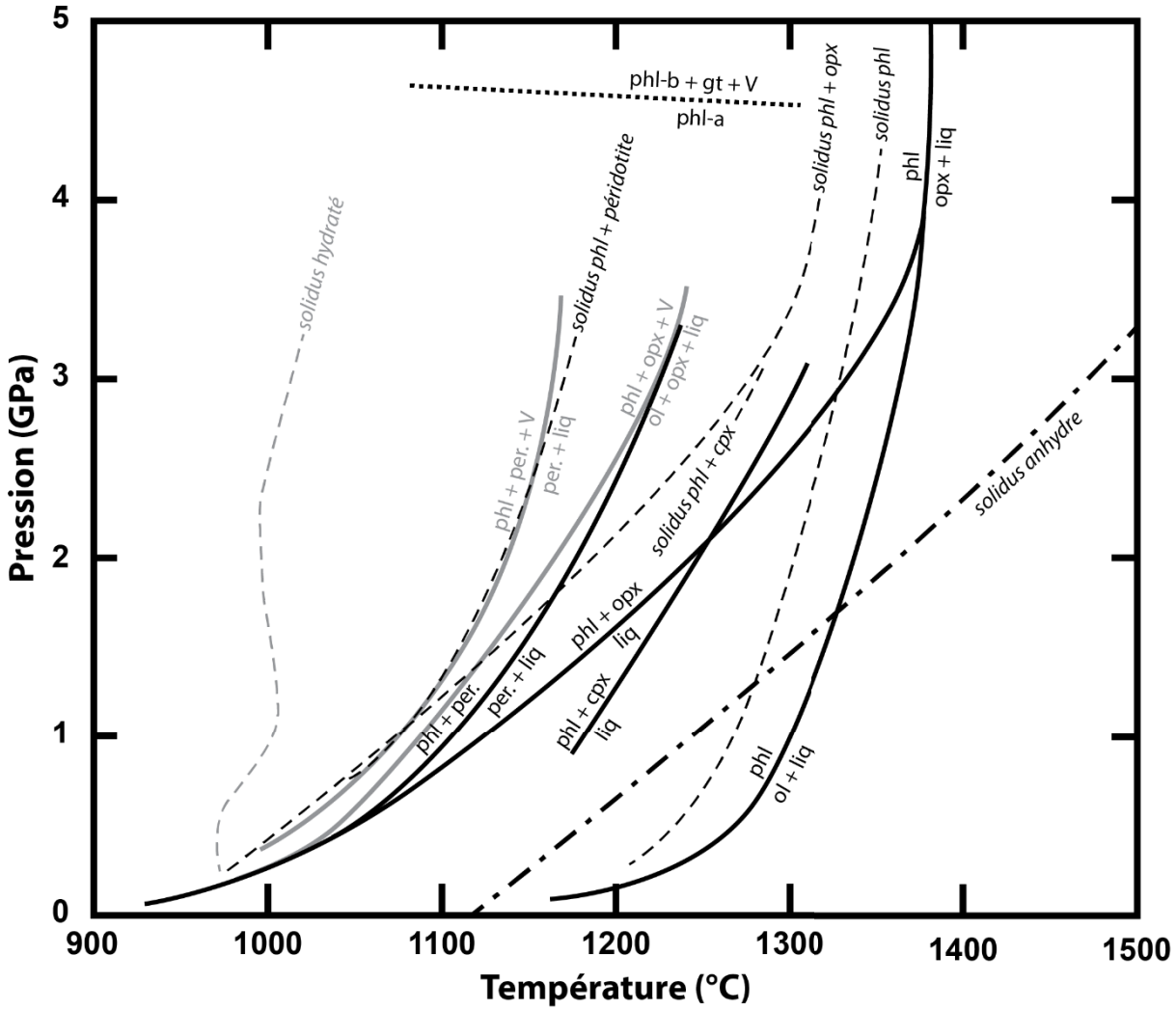

Figure III.3. Revue de la stabilité du phlogopite dans différents assemblages étudiés expérimentalement jusqu'à 5 GPa. Les abbréviations des phases en présence sont : phl (phlogopite), ol (olivine), opx (orthopyroxène), cpx (clinopyroxène), liq (liquide), per. (péridotite = ol + opx + cpx +/- sp, gt), gt (grenat), V (phase vapeur). Les études réalisées en conditions sous-saturées en H_2O sont reportées en noir alors que les études conduites en conditions saturées en H_2O sont reportées en gris. Les courbes continues représentent les limites de stabilité du phlogopite dans l'assemblage alors que les courbes pointillées situent le solidus de l'assemblage associé. Les phases reportées de part et d'autre des limites de stabilité du phlogopite montrent les réactants et produits de réaction (voir texte pour les détails). Les données sur phlogopite pur sont issues de Yoder et Kushiro (1969), Sato et al. (1997) et Trønnes (2002). Les données associées au système phlogopite + clinopyroxène proviennent de Lloyd et al. (1985) et Sorbadère et al. (2013). Le système phlogopite + orthopyroxène a été étudié par Modreski et Boettcher (1972) et Sato et al. (1997). Les courbes de disparition du phlogopite et du solidus associé dans un assemblage péridotitique sont dérivées de Wendlandt et Eggler (1980b) et Conceição et Green (2004). Pour les systèmes saturés en H_2O, la courbe de disparition du phlogopite dans l'assemblage phlogopite + orthopyroxène + H_2O est issue de Modreski et Boettcher (1972). Dans le cas de l'assemblage phlogopite + péridotite + H_2O, solidus hydraté et limite de stabilité du phlogopite proviennent de Wendlandt et Eggler (1980b) et Conceição et Green (2004). Dans un système à phlogopite pur, Sato et al. (1997) ont montré qu'au-delà d'une pression d'environ 4,5 GPa, l'aluminium en excès dans le phlogopite (phl-a) de basse pression produit du phlogopite (phl-b), du grenat et une phase fluide (droite pointillée). A 4 GPa, la limite de stabilité du phlogopite dans un assemblage phlogopite + orthopyroxène devient identique à sa stabilité dans un assemblage à phlogopite pur. Ceci s'explique par le changement de comportement de l'orthopyroxène qui passe de réactant (à $P < 4$ GPa) à produit (à $P > 4$ GPa). Le solidus anhydre est montré pour comparaison (Hirschmann 2000). La composition des différents assemblages étudiés est détaillée dans le texte.

III.1.3. Stabilité des autres phases hydratées dans le manteau

III.1.3.1. Richtérite potassique

Les études de pétrologie expérimentale ont permis de mettre en évidence que la richtérite potassique, une amphibole de formule $KNaCaMg_5Si_8O_{22}(OH)_2$, était un produit de décomposition du phlogopite à très haute pression. Elle est également présente dans de rares échantillons naturels tels que des xénolithes de lherzolites formées à très haute pression (e.g. Erlank et al. 1987). Sudo et Tatsumi (1990) et Harlow (2003) ont mis en évidence la réaction phlogopite + diopside = richtérite potassique + grenat + olivine + fluide. Cette réaction intervient dans un intervalle de pression de 7 – 12 GPa. Dans un assemblage similaire, Luth (1997) a établi une pression maximale de stabilité à environ 14 GPa à 1200 °C. Au-delà, l'amphibole potassique est consommée dans une réaction produisant une phase X. Dans un système pur à richtérite potassique, Inoue et al. (1998) et Trønnes (2002) ont obtenu des résultats très similaires avec une pression maximale de stabilité d'environ 15 GPa mais également une température maximale supérieure à 1400 °C à 10 GPa. Dans des assemblages plus complexes en systèmes KNCMASH et naturels, les résultats de Konzett et Ulmer (1999) et Konzett et Fei (2000) suggèrent que la stabilité de la richtérite potassique est réduite de 100 °C par comparaison à l'assemblage simple utilisé par Trønnes (2002). Dans un assemble péridotitique naturel, le phlogopite disparaît complètement aux alentours de 7 GPa à 1000 °C au profit de la richtérite potassique (stable jusqu'à ~ 14 GPa), selon la réaction phlogopite + clinopyroxène + orthopyroxène = richtérite potassique + grenat + olivine + H_2O. Konzett et Ulmer (1999) suggèrent également que la richtérite potassique a un rapport K_2O/H_2O très proche de celui du phlogopite dont elle est issue. De plus, la quantité d'eau relâchée par la réaction de décomposition du phlogopite en richtérite potassique est très faible et pourrait être accomodée par les minéraux nominalement anhydres de la péridotite. Par conséquent, ces réactions de décomposition ne seraient pas à l'origine de fusion partielle à grande profondeur (150 – 200 km). Enfin, Foley (1991) a montré que la stabilité de la richtérite potassique pouvait être fortement influencée par la présence de fluor : à 5 GPa, la richtérite potassique (-OH) disparaît aux alentours de 1350 °C contre ~ 1550 °C pour la fluororichtérite potassique (-F).

III.1.3.2. Phase X

La phase X, de formule $K_4Mg_8(Si_2O_6OH)_4$, est un minéral hydraté qui n'a jamais été observé dans des échantillons naturels. Luth (1997) et Inoue et al. (1998) l'ont reporté comme un produit de décomposition de la richtérite potassique au-delà d'une pression de 14 – 15 GPa. Dans un assemblage péridotitique (Konzett et Ulmer 1999 ; Konzett et Fei 2000), la phase X coexiste avec de l'olivine (wadsleyite) + grenat + clinopyroxène à partir de 14 GPa. Contrairement aux plus faibles profondeurs où le rapport K/H entre phlogopite et richtérite potassique est très proche, le rapport K/H de la phase X est supérieur à celui de la richtérite potassique (Konzett et Fei 2000). Par conséquent, la formation de la

phase X libère une phase fluide riche en H_2O. La phase X se déstabilise entre 20 et 23 GPa à des températures de 1500 – 1700 °C, bien que sa température maximale de stabilité reste incertaine. La décomposition de la phase X à de telles pressions entraîne la formation de liebermannite + olivine (ringwoodite) + majorite + perovskite + fluide. La liebermannite étant une phase nominalement anhydre ($KAlSi_3O_8$), cela signifie qu'au-delà du champ de stabilité de la phase X, il existe un découplage des réservoirs en eau et en potassium dans le manteau.

III.1.3.3. Diversité des phases hydratées présentes dans le manteau

La revue de la stabilité des minéraux hydratés dans le manteau proposée ci-dessus n'est pas exhaustive et se limite aux phases hydratées qui sont également des réservoirs de potassium à haute pression et stables au solidus « sec » ou hydraté, donc susceptibles d'être impliquées dans la genèse de liquides silicatés riches en K_2O (voir Kawamoto 2006 et Frost 2006 pour une revue plus exhaustive).

Au niveau des zones de subduction, de nombreuses phases hydratées sont stables dans la lithosphère océanique subduite (Kawamoto 2006). La phengite, dans un assemblage modélisant la croûte océanique (MORB + H_2O), est par exemple stable jusqu'à environ 10 GPa et 1050 °C (Schmidt 1996 ; Schmidt et Poli 1998). Dans des zones de subduction « froides », la phengite peut donc permettre de recycler le potassium jusqu'à des profondeurs de 300 km. D'autre part, la chlorite est une phase hydratée qui peut être stable au solidus hydraté d'un basalte ou d'une péridotite entre 2 et 4 GPa et jusqu'à une température d'environ 850 °C. La chlorite est donc potentiellement stable dans le manteau lithosphérique péridotitique subduit ainsi que dans une partie du coin mantellique et pourrait en partie contrôler la fusion partielle dans les zones de subduction (Grove et al. 2009 ; Till et al. 2012). Enfin, des minéraux hydratés stables à faibles températures sont également présents à faibles pressions (< 8 – 9 GPa ; talc, antigorite, clinohumite titanifère). D'autres phases, appelées DHMS ('Dense Hydrous Magnesium Silicates') ont été caractérisées à hautes pressions (9 – 25 GPa) dans des assemblages péridotitiques saturés en H_2O (Luth 1995 ; Kawamoto et al. 1995 ; Angel et al. 2001 ; Kawamoto 2004 ; Pamato et al. 2015). Comme illustré sur la Figure III.4, leur stabilité (< 1200 °C à 16 GPa pour la phase E ; < 1350 °C à 25 GPa pour la phase SB) est bien au-dessous d'un adiabat mantellique moyen et leur présence pourrait être limitée aux régions les plus froides des zones de subduction.

La Figure III.4 illustre la stabilité des principaux minéraux hydratés présents dans le manteau supérieur dans une composition péridotitique en conditions sur-saturées et sous-saturées en H_2O. Ce diagramme reste cependant très théorique puisque de nombreux facteurs peuvent modifier les champs de stabilité des minéraux hydratés (e.g. fO_2, nature des fluides, hétérogénéités mantelliques, présence de F). Les géothermes sont représentatifs d'une lithosphère continentale archéenne « froide » (type craton sibérien ; Artemieva 2006) et d'une lithosphère océanique « chaude » (5 Ma ; Stixrude et Lithgow-Bertelloni 2005). Ces géothermes permettent d'illustrer la capacité des principales phases hydratées

riches en K_2O à se stabiliser dans le manteau selon les contextes géodynamiques (excepté les zones de subduction). Dans le manteau lithosphérique sous-continental, le phlogopite et la pargasite sont stables. La richtérite potassique peut se former à 7 – 9 GPa dans un environnement particulièrement froid (géotherme de 40 mW/m² ; Artemieva 2006). Un géotherme légèrement plus élevé (45 mW/m²) empêcherait cependant la richtérite potassique de se former dans le manteau lithsophérique sous-

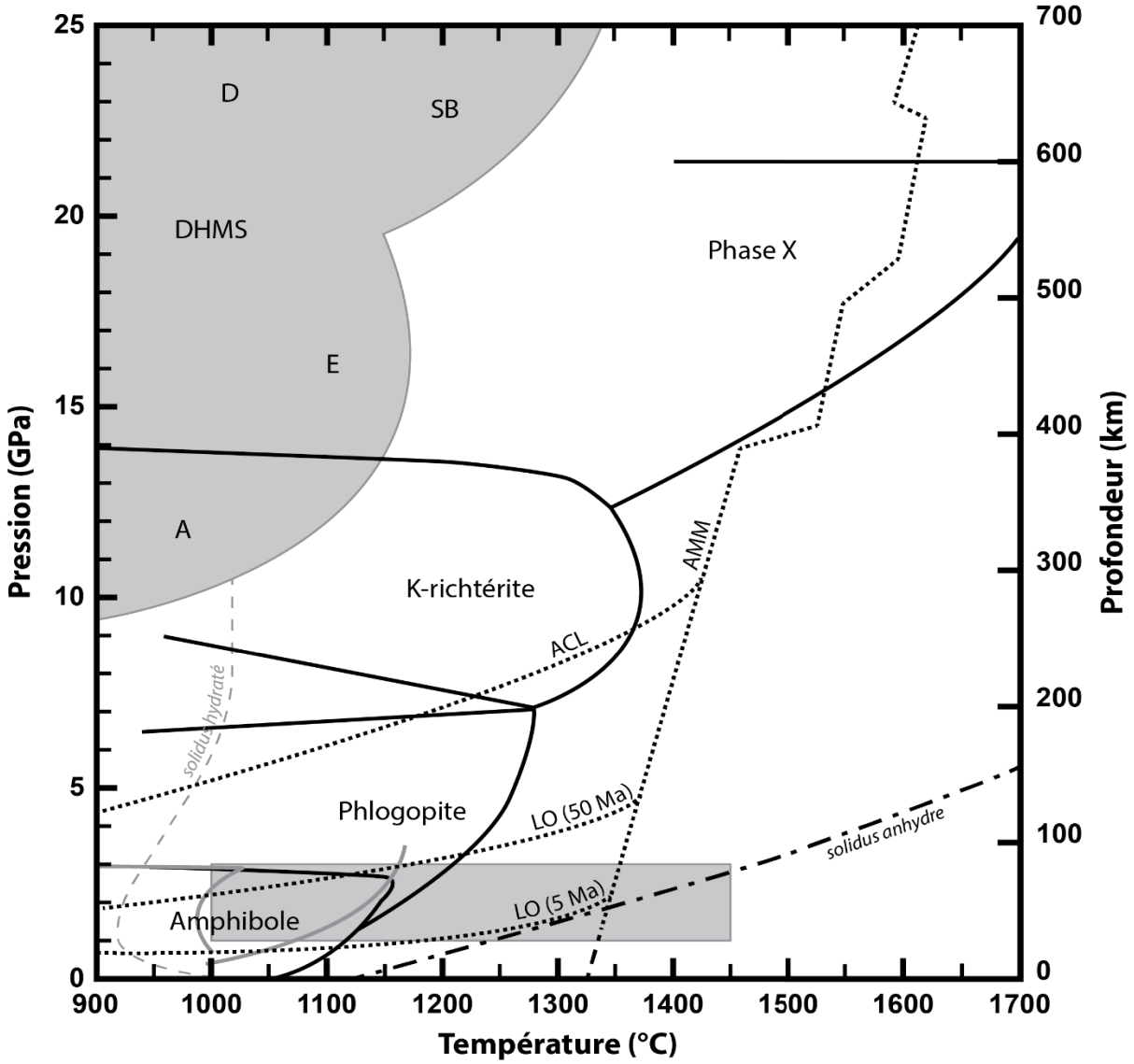

Figure III.4. Revue de la stabilité des phases hydratées dans le manteau de composition péridotitique en conditions sous-saturées en H_2O (courbes noires) et saturées en H_2O (gris), modifiée d'après Frost (2006). La limite de stabilité (conditions sous-saturées et saturées en H_2O) de l'amphibole est issue de Green (1973). Les courbes de stabilité du phlogopite (conditions sous-saturées et saturées en H_2O) sont issues de Wendlandt et Eggler (1980) et Konzett et Ulmer (1999). Les données sur la richtérite potassique proviennent de Konzett et Ulmer (1999) et Konzett et Fei (2000) (système simplifié KNCMASH). Le champ de stabilité de la phase X a été déterminé par Konzett et Fei (2000) dans un assemblage péridotitique simplifié KNCMASH. La stabilité des phases silicatées hydratées magnésiennes denses (DHMS : 'Dense Hydrous Magnesium Silicate') provient de Kawamoto (2004). La chlorite et la phase à 10 Å ne sont pas reportées car stables à plus basses températures en conditions saturées en eau (< 900 °C ; Till et al. 2012). L'adiabat mantellique moyen (AMM) ainsi que les géothermes d'une lithosphère océanique (LO, 5 et 50 Ma) et d'une lithosphère de craton archéen (ACL) sont tirés de Stixrude et Lithgow-Bertelloni (2005) et Artemieva (2006). Les solidi anhydre et hydraté proviennent de Hirschmann (2000) et de Kawamoto et Holloway (1997). Excepté les DHMS, ces phases hydratées sont également des réservoirs potentiels de potassium dans le manteau. Le rectangle gris délimite la zone pression – température étudiée lors de cette thèse.

continental ou océanique mais seulement dans les zones de subduction. Ainsi, la chaîne de réactions de décomposition depuis les basses vers les hautes pressions phlogopite → richtérite potassique → Phase X → liebermannite et le recyclage à grande profondeur de K_2O et H_2O ne semble possible qu'au niveau des régions mantelliques les plus froides, dans les zones de subduction.

III.2. Fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa

Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: implications for potassic magmatism

Pierre Condamine, Etienne Médard

Article publié dans "*Earth and Planetary Science Letters*" :

Condamine, P., Médard, E., 2014. Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. Earth and Planetary Science Letters 397, 80-92. doi: 10.1016/j.epsl.2014.04.027

http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X14002672

III.2.1. Résumé

Les magmas riches en K_2O et SiO_2 ont été observés dans différents contextes géodynamiques, tels qu'en domaines continentaux, post-collisionnels ou encore dans les arcs. Les liquides les plus primitifs ont des teneurs en SiO_2 élevées (jusqu'à environ 60 pds. %), compatibles avec une source mantellique à faible profondeur (< 1,5 GPa). Ces liquides sont potassiques ($K_2O/Na_2O \geq 1$ et MgO > 3 pds. %) à ultrapotassiques ($K_2O/Na_2O > 2$ et MgO > 3 pds. %). Les teneurs en K_2O des magmas, comprises entre 2 et 8 pds. %, ne peuvent pas être issues de la fusion partielle d'une lherzolite hydratée ou anhydre. Des études ont montré qu'une péridotite à phlogopite serait une source appropriée pour expliquer la composition de ces liquides, notamment le tamponnement de leur teneur en K_2O. Afin de déterminer la source de tels magmas riches en K_2O et SiO_2, des expériences de fusion partielle (en conditions sous-saturées en eau) ont été menées sur deux péridotites à phlogopite à 1 GPa (lherzolite et harzburgite : fertile et appauvrie). L'adsorption de faibles quantités d'eau dans le matériel de départ a engendré la cristallisation d'amphibole. L'étude des relations de phases montre que la présence de faibles quantités de fluor dans le matériel de départ accroit considérablement les températures de déstabilisation des phases hydratées dans le manteau. L'amphibole disparaît aux alentours de 1050 – 1075 °C alors que le phlogopite se déstabilise à 1150 – 1200 °C. L'étude systématique des relations de phases à différentes températures (1000 – 1300 °C) a également permis de déterminer et quantifier les réactions de fusion-déshydratation d'une lherzolite à phlogopite : 0,49 phlogopite + 0,56 orthopyroxène + 0,47 clinopyroxène + 0,05 spinelle = 0,58 olivine + 1,00 liquide. Dans une harzburgite à phlogopite, cette réaction peut s'écrire : 0,70 phlogopite + 1,24 orthopyroxène + 0,05 spinelle = 0,99 olivine + 1,00 liquide. Une nouvelle technique d'extraction utilisable en conditions hydratées combinée à des expériences itératives en sandwich ont permis de déterminer la composition des liquides issus de faibles à forts taux de fusion (1,4 à 24,2 pds. %) des sources lherzolitique et harzburgitique à phlogopite. Les liquides en équilibre avec du phlogopite résiduel sont caractérisés par leur teneur en K_2O tamponnée à environ 4 et 7 pds. % en fonction de la fertilité de la source (lherzolite et harzburgite, respectivement). Les liquides primaires sont saturés en silice et évoluent depuis les trachytes vers les andésites basaltiques (63,5 – 52,1 pds. % SiO_2) avec la température. Les calculs de viscosité effectués montrent que ces liquides sont capables d'être extraits de leur source mantellique et d'atteindre la surface. Les compositions des liquides expérimentaux sont très proches des laves riches en K_2O observées au Tibet en domaine post-collisionnel. Ces résultats confirment que les magmas riches en K_2O et SiO_2 les plus primitifs décrits principalement en contexte post-collisionnel peuvent être issus de faibles degrés de fusion (inférieurs à 5 pds. %) d'une source péridotitique à phlogopite dans le domaine de stabilité du spinelle.

Earth and Planetary Science Letters 397 (2014) 80–92

Contents lists available at ScienceDirect

Earth and Planetary Science Letters

www.elsevier.com/locate/epsl

Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism

Pierre Condamine [a,b,c,*], Etienne Médard [a,b,c]

[a] Clermont Université, Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France
[b] CNRS, UMR 6524, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France
[c] IRD, R 163, LMV, F-63038 Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 20 November 2013
Received in revised form 12 April 2014
Accepted 15 April 2014
Available online 8 May 2014
Editor: L. Stixrude

Keywords:
phlogopite
hydrous melting
water-undersaturated
potassic magmas
low-degree melting

ABSTRACT

We have experimentally investigated the fluid-absent melting of a phlogopite peridotite at 1.0 GPa (1000–1300 °C) to understand the source of K_2O- and SiO_2-rich magmas that occur in continental, post-collisional and island arc settings. Using a new extraction technique specially developed for hydrous conditions combined with iterative sandwich experiments, we have determined the composition of low- to high-degree melts ($\Phi = 1.4$ to 24.2 wt.%) of metasomatized lherzolite and harzburgite sources. Due to small amounts of adsorbed water in the starting material, amphibole crystallized at the lowest investigated temperatures. Amphibole breaks down at 1050–1075 °C, while phlogopite-breakdown occurs at 1150–1200 °C. This last temperature is higher than the previously determined in a mantle assemblage, due to the presence of stabilizing F and Ti. Phlogopite–lherzolite melts incongruently according to the continuous reaction: 0.49 phlogopite + 0.56 orthopyroxene + 0.47 clinopyroxene + 0.05 spinel = 0.58 olivine + 1.00 melt. In the phlogopite–harzburgite, the reaction is: 0.70 phlogopite + 1.24 orthopyroxene + 0.05 spinel = 0.99 olivine + 1.00 melt. The K_2O content of water-undersaturated melts in equilibrium with residual phlogopite is buffered, depending on the source fertility: from ~3.9 wt.% in lherzolite to ~6.7 wt.% in harzburgite. Primary melts are silica-saturated and evolve from trachyte to basaltic andesite (63.5–52.1 wt.% SiO_2) with increasing temperature. Calculations indicate that such silica-rich melts can readily be extracted from their mantle source, due to their low viscosity. Our results confirm that potassic, silica-rich magmas described worldwide in post-collisional settings are generated by melting of a metasomatized phlogopite-bearing mantle in the spinel stability field.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Phlogopite is a common accessory mantle phase, particularly in the subcontinental lithosphere. It has been described in mantle xenoliths carried by kimberlites (e.g., Aoki, 1975; Erlank et al., 1987) and alkali basalts (e.g., Witt-Eickschen et al., 1998). The presence of phlogopite is considered to be the result of asthenosphere–lithosphere interactions where it forms by interaction with ascending fluids or melts (Menzies et al., 1987). In subduction zone settings, phlogopite is formed in the mantle wedge as a consequence of fluid migration following slab dehydration (Tatsumi et al., 1986; Zanetti et al., 1999; Ulmer, 2001). Some studies also pointed out evidences of phlogopite-bearing mantle sources in more complex settings, such as in South Italy (Rogers et al., 1985; Schiano et al., 2004) or in post-collisional settings (e.g. Tibet: Williams et al., 2004; Taiwan: Wang et al., 2004; Anatolia: Prelević et al., 2012).

The stability of phlogopite has been widely investigated because it modifies the chemical and petrological processes within the upper mantle. Phlogopite is stable at higher pressures than other common hydrous phases (Sato et al., 1997; Trønnes, 2002). Its presence therefore significantly affects the H_2O and K_2O cycles of the Earth's mantle through recycling in subduction zones (Schmidt, 1996; Frost, 2006). Since it contains ~4 wt.% H_2O, phlogopite can have a dramatic effect on the pressure–temperature conditions where partial melting occurs (Mysen and Boettcher, 1975a; Sudo and Tatsumi, 1990). Phlogopite is also an important K_2O repository and phlogopite breakdown reactions lead to generation of potassium-rich magmas (e.g., Tatsumi and Koyaguchi, 1989; Foley and Peccerillo, 1992). Finally, the presence of phlogopite during mantle melting will produce specific trace element signatures owing to its affinity to Large Ion Lithophile Elements (LILE) as well

* Corresponding author.
E-mail address: p.condamine@opgc.univ-bpclermont.fr (P. Condamine).

http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.027
0012-821X/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

as F and Ti (LaTourrette et al., 1995; Edgar and Pizzolato, 1995; Adam and Green, 2006).

Numerous studies focused on phlogopite stability in both simplified (Kushiro et al., 1967; Yoder and Kushiro, 1969; Modreski and Boettcher, 1972; Luth, 1997; Sato et al., 1997; Trønnes, 2002) and more complex systems (Wendlandt and Eggler, 1980; Conceição and Green, 2004). Recently, Fumagalli et al. (2009) and Tumiati et al. (2013) investigated sub-solidus relationships of phlogopite–lherzolite under water-saturated conditions. However, no study has been performed so far on the stability of natural phlogopite compositions within a mantle assemblage under water-undersaturated conditions. The few existing experimental data on phlogopite-mantle derived melts include partial melting experiments (Bravo and O'Hara, 1975; Lloyd et al., 1985; Thibault et al., 1992; Conceição and Green, 2004) as well as multiple-saturation studies (e.g. Edgar et al., 1976; Tatsumi and Koyaguchi, 1989; Elkins-Tanton and Grove, 2003; Holbig and Grove, 2008) but the generation of potassium-rich magmas is still a debated issue (Edgar and Vukadinovic, 1992; Mitchell and Edgar, 2002).

In order to better estimate the role of phlogopite in the mantle, we have experimentally determined its stability field at 1 GPa in a natural mantle assemblage. We take into account the role of F, present in minor amounts within the mantle (Smith, 1981) but which drastically impact the onset of breakdown as well as the maximum stability of hydrous phases (Foley et al., 1986; Tareen et al., 1998). We then investigated the composition of low- to high-degree melts in equilibrium with residual phlogopite–peridotite between 1000 and 1300 °C. Both lherzolite and harzburgite compositions were studied as upper mantle composition end-members in order to bracket the ability of phlogopite–peridotite to generate potassium-rich magmas.

2. Methods

2.1. Rationale of the experimental study

Very few experimental studies have focused on the composition of low-degree hydrous mantle melts (e.g. Hirose and Kawamoto, 1995; Gaetani and Grove, 1998; Tenner et al., 2012). This is due to various experimental problems (water-loss, iron-loss) and the difficulty to preserve sufficiently large melt pools during quench. The various melt extraction techniques developed over the years under anhydrous conditions (diamond traps: Johnson and Kushiro, 1992; Hirose and Kushiro, 1993; Baker and Stolper, 1994; vitreous carbon spheres: Wasylenki et al., 2003; microdykes: Laporte et al., 2004) are unsuitable under hydrous conditions because they involve reduced carbon which reacts with water.

For low degrees of melting ($\Phi < 0.1$, $T = 1025$–1075 °C), we used an improved version of the Modified Iterative Sandwich Experiments (MISE) technique of Hirschmann and Dasgupta (2007). At each temperature, two types of experiments were initially run. First, a regular experiment with the bulk mantle composition of interest was performed to determine modal and chemical compositions of melting residues. Melt compositions cannot be obtained from this type of experiment due to the low melt fraction. A second series of experiments was performed with a new starting material enriched in phlogopite and depleted in olivine (Falloon and Green, 1987; Conceição and Green, 2004). Previous studies (e.g., Modreski and Boettcher, 1972) have shown that melting of a phlogopite-bearing mantle is incongruent and produces olivine. In a low-variance simple system, melting of an olivine-free equivalent of a phlogopite-bearing mantle should produce melts in equilibrium with olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel and phlogopite that are identical to melts of a regular phlogopite-bearing mantle. Although this is not exactly true in a high-variance natural mantle composition, we were able to produce one analyzable melt pool (>60 µm) at 1075 °C in equilibrium with the relevant mantle phases (experiment sta01). This melt composition has then been used as a starting point for Modified Iterative Sandwich Experiments at 1050 and 1075 °C. Between each iterations, we calculated the provisional melt composition for the next iteration using partition coefficients computed from minerals and melt of the previous iteration. For the quest of the 1025 °C very-low degree melt, we used the final equilibrium melt composition obtained at 1050 °C. The MISE method is in practice challenging to apply, as already noticed by Balta et al. (2011), on elements with very high or very low partition coefficients. Therefore, we used measured concentrations of SiO_2 and K_2O for the next iteration rather than the computed ones. For higher melt fraction experiments ($\Phi > 0.1$, $T = 1150$–1300 °C), we developed a new melt extraction technique based on the melting of gold (Fig. 1, Supplementary Fig. 1).

2.2. Starting materials

Anhydrous mineral grains used as starting materials (olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and spinel) come from a fertile spinel lherzolite xenolith from Mont Briançon (France) (Bri5, Ottolini et al., 2008, Table 1). Phlogopite grains were hand-picked from a metasomatized depleted harzburgite from the Finero massif (Italy, Zanetti et al., 1999, Table 1). Hand-picked, separated mineral grains were cleaned in HCl and rinsed in distilled water (Laporte et al., 2004). Before each experiment, powders from natural materials (including phlogopite powder) were dried at 300 °C during 12 h and then stored in an oven at 110 °C for 24 h to limit the amount of adsorbed water.

For melting experiments on fertile peridotite (phlogopite–lherzolite), we mixed 90.0 wt.% Bri5 and 10.0 wt.% phlogopite (BriPhl, Table 1). We decided to add 10 wt.% of phlogopite because natural peridotite samples show occasionally high amounts of phlogopite (Aoki, 1975; Zanetti et al., 1999). This allows us to better determine both melt compositions and phlogopite-breakdown reactions. However, our results can be extrapolated to mantle sources holding lower quantities of phlogopite because the amount of phlogopite has little effect on melt composition, as will be discussed later. For partial melting experiments on depleted peridotite (i.e. the phlogopite–harzburgite), the mix contains 10.0 wt.% phlogopite, 62.0 wt.% olivine, 25.0 wt.% orthopyroxene, 2.0 wt.% spinel and 1.0 wt.% pseudowollastonite (HzbPhl, Table 1). The latter was added in order to keep the CaO content within realistic values (Falloon and Green, 1987). For the series of modified, enriched experiments, we mixed 47.6 wt.% phlogopite, 28.6 wt.% orthopyroxene, 19.0 wt.% clinopyroxene and 4.8 wt.% olivine (bulk composition StaPhl, Table 1).

For iterative sandwich experiments, we mixed analytical grade oxides (SiO_2, TiO_2, AlO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 and MgO) and synthetic minerals (fayalite, pseudowollastonite, albite and orthoclase) powders to obtain the required glass (melt layer) compositions. The $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio was set to 0.1, close to the average $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio of mantle-derived basalts (0.12 ± 0.02, Bézos and Humler, 2005). Mixes were ground under ethanol for 30 min to obtain a $\leq$10 µm powder, dried at 300 °C for 12 h and stored at 110 °C during 24 h before each experiment. Water, introduced as $Al(OH)_3$, was added to the starting powder just before packing into the capsule.

2.3. Experimental techniques

Experiments were performed in 19.1 mm non end-loaded piston-cylinders at 1 GPa in the temperature range 1000–1300 °C for durations of 24–114 h (Table 2). From the outside to the inside,

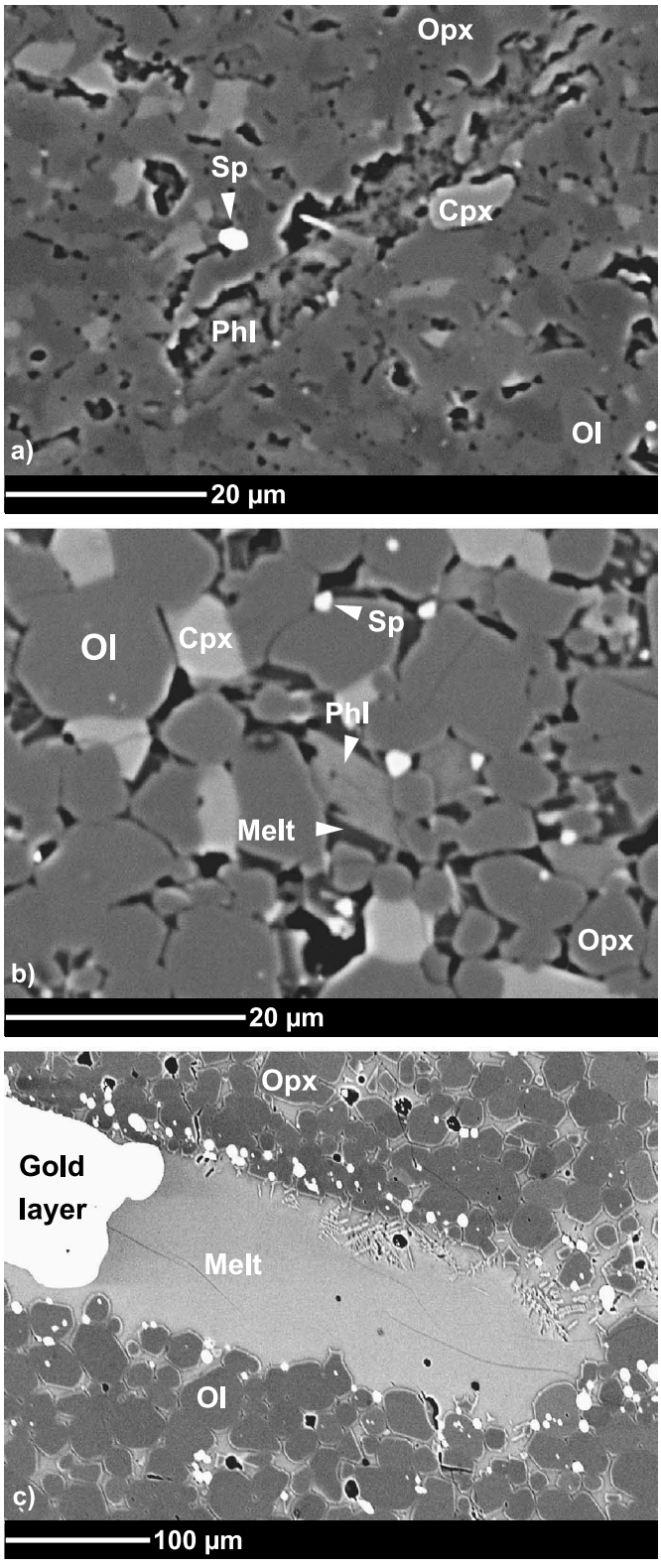

Fig. 1. (a)–(c) Backscattered electron images showing the textural and petrological evolution of experimental run products with temperature. (a) At 1000 °C (run staphl10), the paragenesis is phlogopite, olivine, orthopyroxene, clinopyroxene, spinel and amphibole under sub-solidus conditions. (b) At 1075 °C (run staphl11), low-degree melt (6.3 wt.%) is in equilibrium with phlogopite, olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and spinel. (c) At 1300 °C (run staphl31), high-degree melt (24.2 wt.%) coexists with olivine, orthopyroxene and spinel. This last image also illustrates the new extraction technique used in this study: the gold foil is molten and a ~100 µm wide silicate melt layer formed at its edges.

our assemblies comprised a NaCl cell wrapped in lead foil, a Pyrex cylinder, a graphite furnace and inner spacers of crushable MgO. Temperature was controlled using a $W_{74}Re_{26}$–$W_{95}Re_5$ thermocouple and maintained within 1 °C of the setpoint using a Eurotherm controller. Temperature deviation due to thermocouple manufacturing was less than 2 °C. Temperature gradients throughout the capsule length are estimated to less than 15 °C in the investigated temperature range (Médard et al., 2004). The experiments were stopped by shutting off the power to the apparatus, leading to a quench rate of about 50 °C/s (Laporte et al., 2004).

Due to the low melting temperature of gold (1120 °C at 1 GPa, Akella and Kennedy, 1971), gold capsules were only used up to 1075 °C. For temperatures of 1150 °C and higher, we used $Au_{90}Pd_{10}$ double capsule setup (except for experiments at 1300 °C where we employed $Au_{80}Pd_{20}$) to minimize Fe and H_2O losses (Kägi et al., 2005). Both inner and outer capsules were $Au_{90}Pd_{10}$, and the space between the two capsules was filled with either natural phlogopite or the melt composition used in sandwich experiments. After packing, the capsules were dried in an oven at 110 °C for 3 h and then instantly welded shut.

Hydrous melts can be segregated by a strong thermal gradient (20–30 °C, Hirose and Kawamoto, 1995; Hoffer, 2008; Sorbadère et al., 2013). These techniques, however, may result in small compositional heterogeneities driven by the thermal gradient. In order to segregate large melt pools that can be preserved during quench, while maintaining small temperature gradients in our experimental samples, we developed a new technique to segregate hydrous melts. Thin ($\leq$60 µm) horizontal gold foils were placed in the middle of the experimental charges. During the experiments, the gold foil melts and retracts at the edges and some droplets scatter into the experimental charge. As a consequence, melt migrates into the newly available space. Using this technique, we obtained melt layers up to 100 µm thick (Fig. 1) in equilibrium with residual peridotite. Melts are segregated in the middle of the experimental charges, limiting compositional changes like Fe alloying process with AuPd capsule (Gaetani and Grove, 1998; Barr and Grove, 2010). The presence of molten gold in the capsule has a negligible influence on phase relations and compositions because of the very low Au solubility in silicate melts (<100 ppm; Borisov and Palme, 1996). This technique, however, only works for experiments at temperatures significantly higher than the melting point of gold (>80 °C), and for melt fractions higher than 0.1. For lower temperatures, silver is a possible alternative to gold, and has been successfully used at 1150 °C.

2.4. Analytical techniques

After each experiment, the capsule was sectioned lengthwise, mounted in epoxy, polished on nylon pads with a final diamond powder of 0.25 µm and carbon-coated. Major element compositions were analyzed using a Cameca SX100 electron microprobe. For anhydrous crystalline phases, a 15 kV voltage and a 15 nA current were employed with counting times of 10 s (30 s for F in phlogopite) and a focused electron beam. For glass and hydrous minerals (i.e. phlogopite and amphibole), the beam current was reduced to 8 nA and the beam size ranged from 3 to 20 µm. No difference in composition was noted for the same melt pool within this range of beam sizes. fO_2 conditions were estimated from the Fe content of AuPd capsules (Barr and Grove, 2010), analyzed for 30 s at 20 kV and 30 nA. Each analysis was performed as close as possible to the experimental charge. These analytical conditions led to a detection limit of about 350 ppm for Fe. For each mineral phase, a mean of 5 analyses were performed in most cases; and between 10 and 20 analyses for glasses. Proportions of glass and mineral phases (Table 2) in the experiments were determined by mass balance calculations (Albarède and Provost, 1977),

Table 1
Compositions of starting materials determined by EPMA (normalized to 100 wt.%).

	Phl[a]	Ol[b]	Opx[b]	Cpx[b]	Sp[b]	Bri5[c]	StaPhl[d]	BriPhl[e]	HzbPhl[f]
n	13	12	12	7	18	4			
SiO_2	40.89	40.87	55.59	52.03	0.06	45.01	47.52	44.6	43.85
TiO_2	1.91		0.13	0.67	0.16	0.11	1.13	0.29	0.23
Al_2O_3	14.01		4.05	6.96	57.93	3.15	9.61	4.23	3.57
Cr_2O_3	1.00		0.29	0.79	9.28	0.34	0.75	0.41	0.36
FeO	2.67	9.94	6.4	2.94	11.79	7.81	3.84	7.29	8.26
MnO	–	0.13	0.13			0.13	0.04	0.12	0.12
MgO	24.55	48.59	32.67	14.87	20.78	40.57	25.05	38.97	41.16
CaO	–	0.07	0.64	19.92		2.68	4.17	2.41	0.68
Na_2O	0.92		0.11	1.83		0.21	0.86	0.28	0.12
K_2O	9.42					–	4.71	0.94	0.94
NiO	–					–	–	–	0.25
F	0.71	0.41				–	0.35	0.07	0.07
H_2O	3.93					–	1.96	0.39	0.39
Mg#	94.2					90.3	92.1	90.5	89.9

n is the number of analyses.
[a] Phl was separated from the Finero metasomatized harzburgite.
[b] Ol, Opx, Cpx and Sp were separated from the lherzolite xenolith Bri5.
[c] Whole rock composition of Bri5 lherzolite xenolith, analyzed by ICP-AES at the Service d'Analyses des Roches et Minéraux (CRPG, Nancy).
[d] Composition used for enriched-type experiments (wt.%) with 47.6 Phl, 28.6 Opx, 19.0 Cpx and 4.8 Ol.
[e] Lherzolite composition (wt.%) with 10.0 Phl, 56.3 Ol, 20.6 Opx, 11.1 Cpx and 2.0 Sp.
[f] Harzburgite composition (wt.%) with 10.0 Phl, 62.0 Ol, 25.0 Opx, 1.0 $CaSiO_3$.

Table 2
Experimental run conditions and phase proportions.

Run	*T* (°C)	*t* (h)	Type[a]	Run product modes (wt.%)							
				Melt	Ol	Opx	Cpx	Sp	Phl	Amph	r^2
Phl-lherzolite runs											
sta10	1000	114	bulk	–	58.23 (19)	17.7 (5)	9.5 (1.0)	1.22 (19)	10.0 (4)	3.4 (17)	0.35
sta29[b]	1025	98	bulk	1.4 (5)	60.3 (7)	15.4 (10)	9.51 (7)	1.25 (11)	9.5 (5)	2.8 (17)	0.22
sta28	1025	93	sand i1	13.4 (21)	38.9 (27)	26 (3)	10.4 (7)	1.38 (29)	10.7 (14)	0.4 (3)	0.38
sta32	1025	98	sand i2	14.2 (20)	30.2 (26)	34 (3)	2.2 (6)	1.41 (28)	8.9 (15)	9 (5)	0.34
sta14[b]	1050	74	bulk	4.4 (20)	60.9 (25)	15 (3)	9.3 (6)	1.1 (3)	7.8 (15)	1.2 (6)	0.10
sta09	1050	71	sand i1	34.6 (21)	33.3 (29)	8 (4)	3.9 (8)	–	10.4 (19)	9 (3)	0.35
sta12	1050	61	sand i2	13.7 (17)	34.8 (21)	19.8 (24)	3.6 (11)	–	19.5 (10)	8.5 (21)	0.22
sta22	1050	48	sand i3	9.9 (17)	34.3 (25)	29 (3)	11.6 (6)	1.72 (29)	13.0 (15)	–	0.19
sta34	1050	72	sand i4	6.5 (18)	38.0 (20)	29.0 (23)	8.0 (12)	1.3 (4)	11.0 (6)	6.1 (26)	0.19
sta11[b]	1075	47	bulk	6.3 (16)	61.6 (20)	14.5 (24)	8.7 (5)	1.20 (27)	7.7 (13)	–	0.12
sta01	1075	72	enriched	14.1 (29)	41 (4)	23 (4)	10.5 (7)	2.27 (27)	8.5 (19)	–	2.18
sta08	1075	49	sand i2	23.8 (14)	50.2 (16)	9.4 (19)	7.5 (5)	–	9.1 (11)	–	0.07
sta17	1075	48	sand i3	19.1 (19)	46.3 (22)	15.6 (25)	8.8 (6)	0.56 (26)	9.6 (14)	–	0.12
sta25	1150	48	bulk	11.8 (4)	65.7 (4)	10.8 (4)	5.84 (18)	0.99 (5)	4.79 (26)	–	0.07
sta24	1200	60	bulk	20.4 (11)	67.7 (11)	9.5 (16)	1.6 (7)	0.88 (26)	–	–	0.09
sta27	1250	30	bulk	22.0 (5)	70.0 (4)	6.4 (6)	0.43 (27)	1.23 (10)	–	–	0.03
sta31	1300	24	bulk	24.2 (4)	69.4 (12)	5.64 (10)	–	0.77 (7)	–	–	0.10
Phl-harzburgite runs											
hzb08	1150	53	bulk	6.9 (11)	68.6 (12)	18.1 (14)	–	1.12 (9)	5.4 (9)	–	0.09
hzb10	1150	47	sand i1	23.7 (14)	53.4 (16)	17.4 (21)	–	0.56 (15)	4.9 (10)	–	1.28
hzb07	1200	48	bulk	13.8 (7)	74.7 (8)	10.1 (13)	–	1.43 (17)	–	–	0.04
hzb04	1300	30	bulk	21.4 (7)	75.1 (7)	2.8 (12)	–	0.72 (17)	–	–	0.05

The numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited. r^2 is the sum of weighted squared residual from mass balance calculation, excluding FeO.
[a] Type of experiment includes melting experiments on bulk peridotite (bulk) or iterative sandwich experiments (sand) or phl-enriched experiments (enriched). i1, i2... refer to the successive sandwich iterations at a given temperature.
[b] In these bulk melting experiments, low-degree melts could not be analyzed. Mineral modes and melt fractions are calculated by mass balance using the equilibrium melt composition from the last iterative sandwich experiment.

taking into account bulk and phase compositions uncertainties. Water concentrations in experimental glasses were quantified using a Horiba T64000 Raman spectrometer at the Institute of Chemistry of Clermont-Ferrand (ICCF), using an argon ion laser at a wavelength of 514.53 nm following the procedure of Mercier et al. (2009) (Supplementary materials).

3. Results

3.1. Attainment of equilibrium

Experimental textures are well equilibrated throughout the entire temperature range (Fig. 1). The Fe/Mg exchange coefficients between olivine and liquid (Table 3) are comprised between 0.27 and 0.33 (except for sta17, 1075 °C with a K_D of 0.40), in good agreement with values estimated from the model of Toplis (2005). Despite the long-duration runs, decreasing from 114 to 24 h with increasing temperature, the lowest temperature experiments contain clinopyroxene with Ca- and Al-rich residual cores. However, the low squared residuals of mass balance calculations demonstrate that analyzed compositions are close to equilibrium. Due to lower diffusion rates with decreasing temperatures, a minimum of 2 iterations was done at each temperature between 1025 and 1075 °C. The low number of iterations at 1025 °C compared to higher temperatures is because we took an already equilibrated

Table 3
Compositions of melts in equilibrium with peridotite, determined by EMPA (normalized to 100 wt.% on a H_2O-free basis).

Source	Lherzolite							Harzburgite		
T (°C)	1025	1050	1075	1150	1200	1250	1300	1150	1200	1300
Run	sta32	sta34	sta17	sta25	sta24	sta27	sta31	hzb10	hzb07	hzb04
ϕ	1.4	4.4	6.3	11.8	20.4	22	24.2	6.9	13.8	21.4
i	2	4	3	1	1	1	1	1	1	1
n	15	5	9	6	6	6	11	15	23	5
SiO_2	63.49 (19)	60.69 (21)	59.6 (3)	54.7 (4)	54.4 (4)	52.12 (23)	53.09 (23)	58.03 (28)	56.01 (28)	55.14 (15)
TiO_2	0.29 (5)	0.51 (4)	0.83 (3)	1.04 (6)	1.27 (7)	1.21 (6)	1.07 (6)	1.10 (8)	1.45 (10)	1.17 (11)
Al_2O_3	20.26 (17)	20.89 (12)	21.21 (16)	19.33 (17)	17.79 (16)	16.21 (18)	14.72 (13)	19.56 (17)	18.35 (17)	15.37 (14)
FeO	1.24 (8)	1.62 (3)	1.53 (7)	3.83 (14)	4.06 (5)	6.36 (9)	6.25 (13)	2.98 (16)	4.70 (20)	6.92 (15)
MgO	1.77 (5)	2.48 (3)	3.10 (6)	6.47 (15)	7.59 (24)	8.94 (20)	11.29 (16)	6.18 (12)	6.97 (27)	12.5 (3)
CaO	3.04 (10)	4.32 (7)	4.97 (14)	8.83 (21)	9.63 (12)	10.02 (20)	9.25 (13)	3.91 (11)	5.12 (19)	3.83 (9)
Na_2O	5.01 (9)	4.80 (10)	4.75 (18)	1.87 (5)	1.32 (5)	1.31 (8)	1.17 (6)	1.57 (10)	0.98 (8)	0.63 (4)
K_2O	4.89 (11)	4.69 (11)	4.04 (10)	3.93 (7)	3.93 (10)	3.59 (10)	3.05 (11)	6.68 (24)	6.41 (24)	4.25 (9)
Sum	94.6 (3)	93.97 (28)	94.8 (5)	95.1 (6)	93.7 (5)	95.1 (6)	95.8 (4)	93.8 (3)	93.8 (4)	94.5 (4)
H_2O[a]	4.6 (10)	3.8 (27)	3.7 (5)	1.7 (10)	1.86 (18)	1.70 (15)	1.52 (9)	2.6 (4)	2.76 (14)	1.63 (19)
H_2O[b]	4.35 (15)	4.09 (11)	3.50 (23)	2.73 (6)	2.81 (14)	1.90 (8)	1.86 (3)	3.68 (15)	2.51 (16)	1.5 (3)
Mg#[c]	0.717	0.733	0.783	0.750	0.769	0.750	0.763	0.787	0.726	0.763
K_D[d]	0.285	0.333	0.402	0.291	0.278	0.291	0.270	0.318	0.278	0.274

For iterative sandwich experiments, only the equilibrium melt from the last experiment is reported. For intermediate melt compositions, see supplementary materials. ϕ is the melt fraction (wt.%). i is the number of iterations performed to achieve equilibrium. n is the number of analyses; the numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited.

[a] H_2O content of melt calculated by mass balance.

[b] H_2O content of melt analyzed by Raman spectrometry.

[c] $Mg\# = Mg^{2+}/(Mg^{2+} + Fe^{2+})$ assuming all iron as Fe^{2+}.

[d] K_D is the distribution coefficient of FeO and MgO between olivine and liquid, considering all Fe as FeO.

melt composition from the 1050 °C experiments. On the contrary at 1050 and 1075 °C, we took as a first base the only analyzable quenched composition obtained in the modified enriched experiment sta01. The convergence of element concentrations (e.g., K_2O, Supplementary Fig. 2) indicates a close attainment of equilibrium.

Relative Fe and H_2O gains or losses were determined using mass balance calculations (Supplementary Table 1). Calculated Fe variations range from +10 to −10% relative (with exceptions at +21% and −23%). Since there is no source of iron (thus no reason for positive variations), these values probably only reflect uncertainties in mass-balance calculations, and Fe-losses are negligible in our experiments (except in hzb10). Oxygen fugacity conditions were determined from Fe partitioning between silicate melt and the AuPd capsules (Barr and Grove, 2010). The calculated fO_2 (Supplementary Table 1) range between FMQ and FMQ + 0.9 (FMQ reference from O'Neill, 1987), and are identical within error for the lherzolite and the harzburgite sources. These values are consistent with fO_2 values for typical continental xenoliths, estimated at ±1 log unit relative to the FMQ buffer (Ionov and Wood, 1992; Goncharov and Ionov, 2012).

In gold capsule experiments (runs up to 1075 °C), the water loss is indistinguishable from mass balance errors. However, in the lherzolite starting material, pargasitic amphibole crystallized in all experiments at or below 1050 °C. Previous studies estimated the upper stability limit of amphibole in fertile lherzolite around 1060 °C (Niida and Green, 1999; Médard and Schmidt, 2008; Fumagalli et al., 2009), in agreement with our findings. Amphibole crystallization is evidence of water excess according to the reaction: orthopyroxene + clinopyroxene + fluid = amphibole + olivine (Gilbert et al., 1982). The subsolidus experiment (sta10, 1000 °C) contains 3.4 wt.% of amphibole. Considering an amphibole water content of 2 wt.%, this indicates ∼ 680 ppm bulk H_2O excess, a value similar to that reported by Laporte et al. (2004), and attributed to water adsorption on the starting material. In the following, we will assume that this additional water is present in all the experiments. In the AuPd double capsule setup, the relative H_2O loss is restricted to a maximum of 5.4% (sta27, 1250 °C), a value within error of the mass-balance calculations.

3.2. Melt compositions

Silica content of melts reaches 63.5 wt.% at the lowest melt fraction (Table 3, Fig. 2) and decreases down to 52.1 wt.% at higher temperatures. Due to the low temperatures of melting, MgO and FeO contents are low (1.2–6.5 wt.% FeO and 1.7–11.8 wt.% MgO) compared to typical mantle melts, and increase linearly with temperature (Fig. 2). The Mg# of melts evolves from 71.7 to 76.3 with increasing melt fraction. Two higher values indicate small iron-losses.

Since clinopyroxene is a reactant during melting reactions, CaO steadily increases up to 1250 °C where clinopyroxene melts out, then decreases at higher temperatures (maximum of 10.0 wt.% for the lherzolite source). For the harzburgite source, the CaO content of melts is slightly lower (5.1–3.8 wt.%). TiO_2 has a similar behavior than CaO: for the lherzolite source, it increases with temperature from 0.3 to 1.3 wt.% between 1025 and 1200 °C. At higher temperatures, it slowly decreases down to 1.1 wt.% at 1300 °C. This change in behavior marks the phlogopite breakdown and highlights the compatible behavior of TiO_2 in phlogopite peridotite, contrary to its incompatible behavior in phlogopite-free mantle sources (Baker and Stolper, 1994; Hirose and Kawamoto, 1995; Tenner et al., 2012).

In lherzolite-sourced melts, Na_2O and Al_2O_3 contents are both affected by amphibole crystallization at low temperatures up to 1050 °C. Al_2O_3 shows compatible behavior in the range of amphibole stability whereas it starts to decrease from 21.2 wt.% at 1075 °C to 14.7 wt.% at 1300 °C. Na_2O slowly decreases in the amphibole stability field and becomes incompatible at higher melt fractions. Both oxides behave as incompatible elements in depleted source melts.

According to their total alkali–silica content, melts evolve from trachyte at low melt fractions to basaltic andesite (9.9 wt.% to 4.2 wt.% total alkali at 1025 and 1300 °C for lherzolite source). K_2O content of melts is controlled by the presence of phlogopite. In the range of phlogopite stability, K_2O is buffered at a nearly constant value, varying according to the fertility of sources (≈3.9–4.9 and 6.7 wt.% for lherzolite and harzburgite, respectively). Due to their high-K contents, all melts are potassic ($Na_2O - 2 < K_2O$, Le Maitre et al., 2002). They remain silica-oversaturated

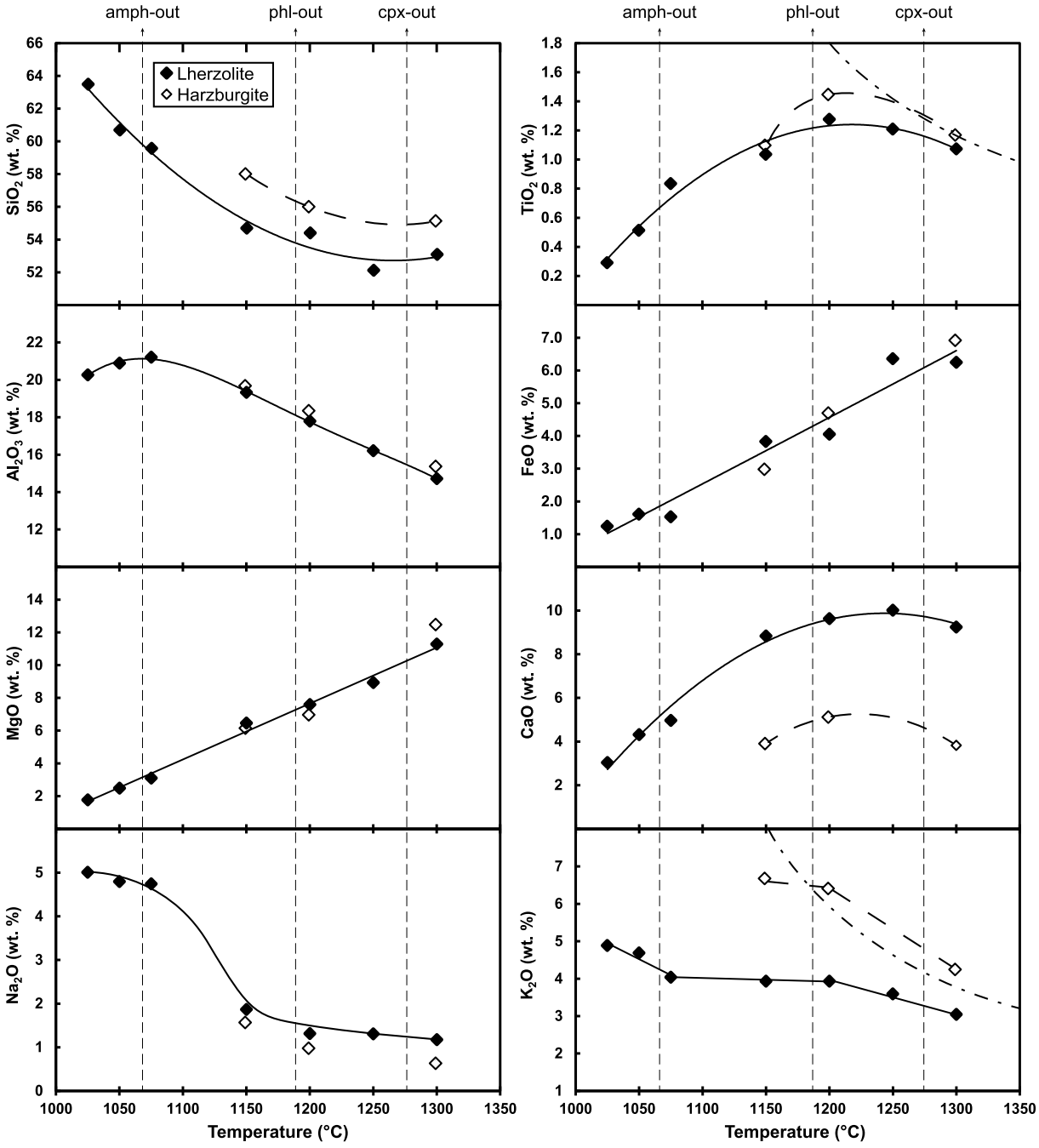

Fig. 2. Composition of glasses at 1 GPa as a function of temperature (all compositions are normalized to 100 wt.% anhydrous). Continuous and dashed curves are guides for the eyes for lherzolite and harzburgite derived melts, respectively. Dashed and dotted curves on the TiO_2 and K_2O diagrams represent hypothetical compositions for an incompatible behavior ($D = 0$). Amphibole-, phlogopite- and clinopyroxene-out approximate temperatures are also indicated for the lherzolite source as vertical dashed lines. Error bars are smaller than symbols.

(quartz normative) at 1200 °C and below, in contrast to low-degree anhydrous melts, which are nepheline-normative (Hirschmann et al., 1998). The highest degree melts are hypersthene-normative. Because of their high Na_2O concentrations, phlogopite–lherzolite derived melts only reach ultrapotassic features ($K_2O/Na_2O \geq 2$ and MgO $>$ 3 wt.%) (Foley et al., 1987) at temperatures $\geq$ 1150 °C. On the contrary, those from phlogopite–harzburgite are ultrapotassic, even well above the phlogopite breakdown temperature.

Water contents of melts were obtained by Raman spectrometry and mass balance calculations (Table 2; Supplementary Fig. 3). The two methods agree within error except for sta24 (1200 °C) where the mass balance method produces an overestimation of more than 1 wt.%, and sta31 (1300 °C). From 1025 to 1300 °C, measured water contents of melts from the lherzolite source decreases from 4.4 wt.% to 1.9 wt.%.

3.3. Composition of residual minerals

Mineral phases in a single experimental charge show little compositional variability, as shown by standard deviations (Table 4). On the contrary, they show systematic shifts in composition with temperature. Olivine becomes more magnesian with increasing temperature (Mg# of 89.5 under subsolidus conditions to 92.3 at 1300 °C in fertile source and 92.1 in depleted source). Cr# of spinel

Table 4
Compositions of minerals in bulk peridotite experiments, determined by EMPA (oxide wt.%).

Run	T (°C)	Phase	n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O[c]	Sum	Mg#
sta10[a]	1000	ol	5	41.26 (7)		0.11 (11)		10.11 (9)		48.42 (19)	0.11 (5)						99.56 (9)	0.895
		opx	5	55.3 (3)	0.13 (3)	4.08 (17)	0.30 (3)	6.33 (16)	0.13 (3)	32.83 (16)	0.71 (8)	0.08 (3)		0.12 (3)			99.9 (6)	0.902
		cpx	5	52.0 (4)	0.63 (7)	6.85 (16)	0.67 (7)	3.33 (15)	0.09 (3)	15.12 (25)	19.5 (3)	1.82 (11)					99.3 (6)	0.890
		sp	4	0.23 (5)	0.20 (4)	59.39 (17)	9.03 (23)	9.95 (19)	0.08 (6)	20.70 (13)				0.42 (4)			98.3 (5)	0.788
		phl	7	40.1 (4)	1.62 (15)	15.8 (4)	1.08 (8)	3.59 (20)		23.3 (5)		0.8 (4)	9.0 (6)	0.20 (3)	0.30 (6)	4.1 (7)	95.5 (7)	0.920
		amp	4	44.7 (5)	1.28 (14)	13.57 (3)	1.02 (7)	3.58 (11)		19.3 (3)	11.0 (4)	2.46 (17)	0.92 (12)		0.22 (11)	2.0 (4)	96.5 (4)	0.905
sta29	1025	melt	not analyzed															
		ol	6	41.40 (18)				9.75 (19)	0.15 (3)	48.62 (24)	0.08 (2)						99.5 (5)	0.899
		opx	5	55.49 (28)	0.14 (5)	4.23 (19)	0.26 (2)	6.49 (6)	0.14 (2)	32.44 (14)	0.71 (8)	0.09 (1)					99.99 (15)	0.899
		cpx	5	52.09 (21)	0.72 (5)	6.94 (17)	0.71 (8)	3.12 (14)	0.10 (2)	14.79 (18)	19.8 (3)	1.77 (2)					99.38 (25)	0.894
		sp	9	0.09 (3)	0.17 (3)	57.82 (27)	8.97 (22)	11.51 (17)	0.08 (3)	20.94 (21)				0.42 (4)			98.1 (5)	0.764
		phl	4	39.4 (6)	1.96 (8)	16.32 (26)	1.20 (7)	3.80 (14)		22.7 (27)		0.91 (6)	9.11 (6)	0.22 (12)	0.49 (6)	4.0 (10)	94.7 (10)	0.914
		amp	4	44.3 (6)	1.68 (11)	13.0 (5)	1.20 (5)	3.74 (27)		19.0 (3)	11.3 (4)	2.32 (8)	1.06 (1)	0.13 (12)	0.31 (22)	2.0 (4)	97.3 (4)	0.901
sta14	1050	melt	not analyzed															
		ol	6	41.11 (25)		0.04 (1)		8.87 (16)	0.12 (3)	49.43 (28)	0.12 (3)			0.31 (6)			100.4 (4)	0.909
		opx	5	55.17 (27)	0.17 (3)	4.17 (15)	0.45 (14)	5.99 (23)	0.14 (2)	32.83 (11)	1.03 (12)	0.05 (4)					100.3 (3)	0.907
		cpx	5	51.9 (5)	0.66 (5)	6.68 (28)	0.74 (3)	3.26 (10)	0.09 (2)	15.23 (17)	19.76 (16)	1.70 (7)					99.9 (8)	0.893
		sp	5	0.33 (10)	0.26 (2)	50.3 (6)	18.87 (27)	9.6 (3)	0.12 (4)	20.6 (4)							99.7 (10)	0.793
		phl	4	39.1 (4)	1.98 (22)	17.06 (24)	1.17 (9)	3.27 (14)		22.54 (16)	0.10 (7)	0.78 (8)	9.3 (3)	0.21 (4)	0.53 (9)	4.0 (11)	94.8 (11)	0.925
		amp	18	43.9 (4)	1.57 (9)	14.2 (3)	1.38 (19)	3.24 (16)		18.31 (20)	11.87 (23)	1.99 (7)	1.33 (11)		0.31 (11)	2.0 (4)	97.4 (4)	0.910
sta11	1075	melt	not analyzed															
		ol	7	41.39 (22)		0.04 (2)		8.76 (23)	0.12 (4)	49.55 (17)	0.13 (2)						99.6 (3)	0.910
		opx	5	55.1 (5)	0.17 (3)	4.06 (17)	0.39 (7)	6.18 (16)	0.14 (1)	33.0 (3)	0.97 (18)	0.05 (3)					99.5 (5)	0.905
		cpx	5	51.69 (25)	0.64 (6)	4.73 (22)	0.84 (5)	3.18 (10)	0.08 (3)	16.9 (3)	21.60 (26)	0.36 (3)					99.11(19)	0.905
		sp	5	0.23 (6)	0.36 (6)	44.2 (4)	25.2 (5)	10.16 (23)	0.15 (5)	19.39 (21)	0.07 (3)				0.24 (2)		98.7 (3)	0.773
		phl	7	38.75 (23)	2.43 (8)	16.98 (15)	1.51 (7)	3.07 (17)		22.51 (24)	0.10 (5)	0.69 (5)	9.37 (24)		0.56 (5)	3.9 (5)	94.8 (5)	0.929
sta25	1150	melt	6	52.0 (4)	0.99 (6)	18.39 (17)		3.65 (14)		6.15 (15)	8.40 (21)	1.78 (5)	3.74 (7)			2.73 (6)	95.2 (6)	0.750
		ol	8	41.43 (15)		0.03 (2)		8.5 (5)	0.15 (5)	49.4 (4)	0.12 (4)			0.39 (5)			100.3 (5)	0.912
		opx	7	55.55 (14)	0.12 (2)	4.17 (16)	0.28 (6)	6.33 (14)	0.15 (3)	32.45 (10)	0.72 (7)	0.12 (3)		0.10 (4)			100.5 (2)	0.901
		cpx	5	52.06 (26)	0.46 (5)	4.60 (6)	1.04 (8)	2.95 (12)	0.12 (5)	17.67 (15)	20.79 (28)	0.27 (4)	0.05 (3)				100.4 (3)	0.914
		sp	5	0.11 (2)	0.33 (3)	44.6 (6)	24.3 (8)	10.8 (3)	0.15 (5)	19.45 (17)	0.07 (3)			0.23 (1)			98.8 (5)	0.763
		phl	6	38.47 (26)	2.51 (21)	17.0 (3)	1.47 (17)	3.19 (17)		21.9 (5)		0.40 (8)	10.1 (4)	0.22 (1)	0.79 (6)	3.9 (11)	95.0 (11)	0.924
sta24	1200	melt	6	51.0 (4)	1.20 (7)	16.67 (16)		3.80 (5)		7.11 (24)	9.03 (12)	1.23 (5)	3.68 (10)			2.81 (14)	93.7 (5)	0.769
		ol	6	41.35 (7)				7.50 (12)	0.14 (4)	50.53 (28)	0.17 (3)			0.31 (4)			100.2 (4)	0.923
		opx	5	55.37 (20)	0.17 (1)	4.15 (19)	0.29 (5)	6.29 (11)	0.16 (5)	32.59 (29)	0.79 (5)	0.11 (3)		0.08 (2)			100.39 (27)	0.902
		cpx	5	52.19 (16)	0.43 (4)	4.03 (8)	1.36 (9)	2.77 (10)	0.11 (4)	18.31 (8)	20.52 (14)	0.28 (7)					100.62 (19)	0.922
		sp	5	0.14 (3)	0.52 (3)	35.1 (5)	34.5 (4)	10.61 (12)	0.19 (2)	18.69 (27)	0.11 (4)			0.19 (7)			98.3 (6)	0.758
sta27	1250	melt	10	50.30 (23)	1.17 (6)	15.65 (18)	0.11 (3)	6.14 (9)	0.12 (4)	8.63 (20)	9.67 (20)	1.26 (8)	3.47 (10)			1.90 (8)	96.5 (3)	0.715
		ol	5	41.44 (12)				9.48 (10)	0.16 (3)	48.8 (3)	0.13 (3)						99.6 (5)	0.902
		opx	5	55.17 (7)	0.17 (3)	4.29 (21)	0.27 (4)	6.44 (6)	0.15 (3)	32.6 (3)	0.69 (7)	0.12 (2)		0.13 (3)			100.22 (26)	0.900
		cpx	5	51.67 (8)	0.33 (4)	4.63 (19)	1.19 (5)	4.22 (12)	0.11 (4)	18.46 (14)	19.1 (4)	0.28 (5)					100.2 (3)	0.886
		sp	4	0.25 (13)	0.66 (2)	31.5 (10)	28.0 (7)	21.04 (13)	0.18 (3)	17.9 (3)	0.15 (4)			0.32 (5)			96.3 (13)	0.602
sta31	1300	melt	11	50.85 (23)	1.03 (6)	14.10 (13)		5.99 (13)	0.11 (3)	10.81 (16)	8.85 (13)	1.12 (6)	2.92 (11)			1.86 (3)	95.9 (4)	0.763
		ol	6	41.04 (8)		0.04 (3)	0.09 (2)	7.58 (19)	0.12 (3)	50.62 (23)	0.21 (2)			0.31 (6)			99.59 (28)	0.923
		opx	5	54.87 (19)	0.14 (4)	4.25 (15)	0.37 (26)	6.48 (8)	0.16 (1)	32.74 (18)	0.76 (6)	0.11 (4)		0.11 (1)			99.7 (5)	0.900
		sp	5	0.25 (9)	0.55 (3)	24.16 (25)	41.6 (3)	15.42 (13)	0.21 (3)	17.4 (3)	0.18 (5)			0.23 (4)			98.2 (6)	0.668
hzb08[b]	1150	melt	not analyzed															
		ol		41.02 (24)		0.15 (6)		9.15 (20)	0.12 (5)	49.0 (3)	0.17 (4)			0.34 (5)			99.51 (29)	0.905
		opx		54.2 (3)	0.17 (6)	4.9 (5)	0.67 (10)	6.31 (17)	0.13 (4)	32.61 (26)	0.90 (6)			0.09 (4)			99.78 (10)	0.902
		sp		0.6 (5)	0.30 (4)	44.1 (5)	16.24 (27)	19.13 (29)	0.12 (5)	18.9 (3)	0.16 (12)			0.36 (5)			96.1 (5)	0.638
		phl		40.7 (9)	2.57 (12)	14.9 (5)	0.90 (10)	5.47 (21)		21.4 (14)	0.29 (17)	0.31 (10)	9.0 (7)	0.17 (5)		4.2 (10)	95.4 (10)	0.875

Table 4 (*continued*)

Run	T (°C)	Phase	n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O^c	Sum	Mg#
hzb07	1200	melt	23	52.55 (28)	1.36 (10)	17.22 (17)		4.41 (20)		6.54 (27)	4.80 (19)	0.92 (8)	6.02 (0.24)			2.51 (16)	93.9 (4)	0.726
		ol	18	41.15 (19)		0.06 (2)		9.17 (21)	0.12 (5)	49.03 (28)	0.09 (3)			0.37 (7)			99.7 (3)	0.905
		opx	5	55.14 (28)	0.19 (4)	4.2 (4)	0.50 (16)	6.16 (18)	0.11 (5)	32.85 (22)	0.77 (6)			0.12 (6)			100.2 (4)	0.905
		sp	4	0.18 (5)	0.57 (7)	43.6 (3)	22.3 (4)	14.1 (5)		18.97 (23)				0.29 (9)			97.5 (7)	0.705
hzb04	1300	melt	5	52.09 (15)	1.10 (11)	14.52 (14)	0.07 (4)	6.54 (15)	0.12 (3)	11.8 (3)	3.61 (9)	0.60 (4)	4.01 (9)			1.5 (3)	94.7 (4)	0.763
		ol	6	41.39 (13)		0.07 (4)	0.10 (2)	7.66 (20)	0.12 (2)	50.37 (19)	0.06 (1)			0.23 (6)			100.48 (18)	0.921
		opx	6	55.86 (21)	0.13 (3)	3.42 (17)	0.85 (26)	5.52 (15)	0.12 (3)	33.69 (24)	0.41 (7)						99.3 (4)	0.916
		sp	6	0.20 (3)	0.59 (6)	28.2 (4)	37.3 (8)	15.53 (20)	0.17 (2)	17.9 (4)				0.18 (3)			97.0 (9)	0.672

For iterative sandwich residual phase compositions, see supplementary materials. For melt proportions and compositions associated, see Table 3. All anhydrous mineral compositions are normalized to 100%. Structural formulae permitted to determine the water content of amphiboles (Leake et al., 1997) and phlogopites (Rieder et al., 1998). Sum correspond to the original analytical total. n is the number of analysis; the numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in the term of the last unit cited.

[a] sta experiments correspond to runs on lherzolite-type source.

[b] hzb experiments correspond to runs on harzburgite-type source.

[c] H_2O content of melts determined by Raman spectrometry. For mass balance derived H_2O contents, see Table 3.

Fig. 3. Modal evolution of the phlogopite–lherzolite source as a function of melt fraction and temperature. Error bars are 2σ standard deviations of mass balance calculations. Continuous straight lines are the best linear fits. The fit for clinopyroxene mode is divided in two parts on each side of the amphibole-out. The temperature axis is reported to improve readability.

increases from 9.71 to 53.6 between 1000 and 1300 °C in the fertile source residue. Al_2O_3 content of clinopyroxene decreases from 6.9 to 4.6 wt.% between 1000 and 1250 °C. This is a critical point to assess equilibrium because of the low diffusion of Al in pyroxenes. Contrary to anhydrous phases, the phlogopite and pargasitic amphibole become richer in Al_2O_3 with temperature. The MgO content of both phases decreases but the Mg# is constant over the stability range. The F content in phlogopite increases with temperature from 0.3 to 0.8 wt.% between 1000 and 1150 °C (as compared to 0.7 wt.% in Finero phlogopite). Amphibole fluorine content also evolves from 0.2 to 0.4 wt.% between 1000 and 1050 °C.

3.4. Modal evolution and melting reactions

In the lherzolite source residue, the phlogopite mode continuously decreases between 1000 and 1150 °C (from 10.0 to 4.8 wt.%, Fig. 3). K_2O and TiO_2 systematics in the partial melts constrain the final breakdown temperature to right below 1200 °C (Fig. 2). Amphibole crystallized in small amounts (3.4–1.2 wt.%) between 1000 and 1050 °C. Na_2O and Al_2O_3 systematics indicate an amphibole disappearance just below 1075 °C. Orthopyroxene and clinopyroxene modes also decrease continuously, although clinopyroxene mode shows a break in slope linked to the disappearance of amphibole (Fig. 3). Clinopyroxene decreases from 9.5 wt.% in the subsolidus experiment to 0.4 wt.% at 1250 °C and disappears below 1300 °C. Orthopyroxene has a subsolidus mode of 17.7 wt.% and is still present at 1300 °C (5.6 wt.%). Olivine mode increases in the whole range of temperature, from 58.2 wt.% at 1000 °C to 69.4 wt.% at 1300 °C. In the harzburgite source residue, olivine, orthopyroxene and spinel coexist with melt at 1300 °C (75.1 wt.% of olivine).

Melting reactions can be calculated from the slopes of the phase proportions versus melt fraction curves (Fig. 3; Baker and Stolper, 1994). Below 1075 °C, the melting reaction of the phlogopite + amphibole–lherzolite can be written as follows:

$$0.39\ (\pm0.03)\ \text{phlogopite} + 0.49\ (\pm0.03)\ \text{amphibole} + 0.44\ (\pm0.08)\ \text{orthopyroxene} + 0.11\ (\pm0.03)\ \text{clinopyroxene} = 0.49\ (\pm0.04)\ \text{olivine} + 1.00\ (\pm0.02)\ \text{melt} \quad (1)$$

In this reaction, clinopyroxene is a minor reactant compared to orthopyroxene, because it is produced by amphibole breakdown (Médard and Schmidt, 2008). The melting reaction for a pure phlogopite–lherzolite can be determined either by calculating the slopes after amphibole breakdown, or by using the mineral proportions in the amphibole-free starting material. Both calculations give identical results:

$$0.49\ (\pm0.03)\ \text{phlogopite} + 0.56\ (\pm0.03)\ \text{orthopyroxene} + 0.47\ (\pm0.02)\ \text{clinopyroxene} + 0.05\ (\pm0.01)\ \text{spinel} = 0.58\ (\pm0.02)\ \text{olivine} + 1.00\ (\pm0.03)\ \text{melt} \quad (2)$$

A similar approach for the harzburgite source shows an increase in orthopyroxene consumption and a lowering in melt production compared to the fertile mantle:

$$0.70\ (\pm0.06)\ \text{phlogopite} + 1.24\ (\pm0.06)\ \text{orthopyroxene} + 0.05\ (\pm0.01)\ \text{spinel} = 0.99\ (\pm0.04)\ \text{olivine} + 1.00\ (\pm0.06)\ \text{melt} \quad (3)$$

Comparison between reactions (2) and (3) indicates that melt productivity for a given amount of phlogopite in the source is higher in the lherzolite source compared to the harzburgite source.

4. Discussion

4.1. Role of phlogopite during mantle melting

Textural analysis suggests a solidus temperature for the phlogopite–lherzolite between 1000 and 1025 °C at 1 GPa. By computing the $\Phi = 0$ intercept in a Φ versus temperature diagram, the solidus is estimated at 1010 °C in the lherzolite and 1070 °C in the harzburgite (Fig. 5). The value in the lherzolite is slightly lower than in the study of Conceição and Green (2004), who found the solidus between 1025 and 1050 °C. Studies using a simplified lherzolite composition report even higher solidus temperatures between 1050 and 1075 °C (Wendlandt and Eggler, 1980). Modreski and Boettcher (1972) estimated a solidus temperature of 1080 °C in a phlogopite + enstatite system, in good agreement with our phlogopite–harzburgite solidus. Under water-undersaturated conditions, the difference in solidus position can be mainly explained by the bulk rock composition (Wallace and Green, 1991). Alkali content of peridotite will influence the solidus position more than Mg# (Hirschmann, 2000), particularly at low pressures where Na is less compatible in residual minerals. Conceição and Green (2004) used a starting material with a lower total alkali content (0.85 wt.% vs 1.22 wt.%), for similar Mg# (90.9 vs 90.5) and water content (0.35–0.40 wt.% vs 0.46 wt.%). Thus, the peridotite used here is more fertile but also richer in stabilizing elements for hydrous mantle phases.

Previous experiments on the stability of amphibole- or phlogopite-bearing mantle show a small temperature range where melt and hydrous phases coexist (at the solidus in Tumiati et al., 2013; 10 °C for amphibole in Niida and Green, 1999; 20 °C for phlogopite in Conceição and Green, 2004; 30 °C in Wendlandt and Eggler, 1980), suggesting that melting reactions of hydrous mantle phases are mostly discontinuous. Melts in equilibrium with residual hydrous phases should then be extremely rare. On the contrary, our experiments show a large temperature range for the coexistence of melt and hydrous phases (50 °C for amphibole; >150 °C for phlogopite), making it easier for geochemical signatures of residual phases (e.g., trace element signatures) to be expressed in erupting magmas. This effect could be attributed to the presence of F, which stabilizes phlogopite towards higher temperature (Tareen et al., 1995; Tareen et al., 1998; Motoyoshi and Hensens, 2001), and thus increase the melting range.

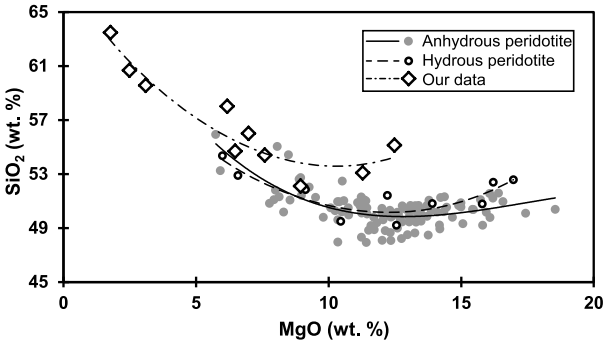

Fig. 4. Silica content of experimental hydrous and anhydrous mantle melts at 1.0 GPa. Data comprise both fertile and depleted sources. Data were all normalized to 100 wt.% on a H_2O-free basis. The anhydrous data are from Hirose and Kushiro (1993), Baker and Stolper (1994), Hirschmann et al. (1998), Schwab and Johnston (2001), Wasylenki et al. (2003), Laporte et al. (2004) and Falloon et al. (2008). The hydrous compositions are from Hirose and Kawamoto (1995) and Hirose (1997). The best fits are marked as continuous curve for anhydrous melts, dashed curve for hydrous melts and dashed, dotted curve for data from this study. Error bars are smaller than symbols.

4.2. Silica content of potassic hydrous mantle melts

Previous experiments have shown that orthopyroxene reaction coefficients are increased during hydrous melting relative to clinopyroxene (Gaetani and Grove, 1998). While the coefficients are 0.71 for clinopyroxene and 0.38 for orthopyroxene at 1 GPa under anhydrous conditions (Baker and Stolper, 1994), we determined here coefficients of 0.47 for clinopyroxene and 0.56 for orthopyroxene. Moreover, the olivine/orthopyroxene ratio of residual peridotites is higher under hydrous than under anhydrous conditions. At $\Phi \sim 22$ wt.%, such ratio equals 2.5 under anhydrous conditions (Baker and Stolper, 1994) whereas it reaches 11.5 in our experiments. Consequently, hydrous mantle melts feature a high SiO_2/MgO ratio when compared to anhydrous melts (Fig. 4). So, despite their high-alkali content, phlogopite–peridotite derived melts are silica-oversaturated (quartz normative) to silica-saturated at higher temperatures (sta27 and sta31 melts are olivine + hypersthene normative) due to the major orthopyroxene contributions during the melting reactions. The trends of SiO_2 vs MgO contents of melts reported on Fig. 4 demonstrate the SiO_2 activity buffering in melts coexisting with an olivine + orthopyroxene assemblage. At low melting-degrees and low pressures (<1.5 GPa), alkalis are enriched in the melt and lower the activity coefficient of silica (Hirschmann et al., 1998), resulting in a strong correlation between total alkalis and silica content. A regression of partial melt experiments on MM3 peridotite (Baker and Stolper, 1994; Baker et al., 1995) shows that SiO_2 is increased by 1.0 wt.% for each 1 wt.% alkali added. A similar value is found with our data (1.2 ± 0.2 wt.% for 1 wt.% alkali added). Our starting bulk composition contains 0.94 wt.% K_2O. This is quite higher than common anhydrous peridotites used in previous experimental studies (fertile KLB-1 from Hirose and Kushiro, 1993: 0.02 wt.%; depleted Depma: 0.005 wt.% from Laporte et al., 2004). A fertile KLB-1 source would lead to a liquid with a K_2O content of 2.0 wt.% at $\Phi = 1.0$ wt.%, decreasing to 0.4 wt.% at $\Phi = 5.0$ wt.%. On the same range here, phlogopite remains in the residue and maintains the K_2O content of melt to ~4 wt.%. Amphibole has a similar effect on Na_2O

content (Fig. 2). In our experiments, the continuous breakdown of phlogopite and its K_2O buffering effect thus provides alkalis on a wider range of temperature (>150 °C). As a consequence, the decrease in SiO_2 concentration with increasing melt fraction (Fig. 4) is not as important as in previous experimental studies which exhibited a similar trend for hydrous and anhydrous conditions (e.g. Hirose and Kawamoto, 1995). TiO_2 decreases the silica content of mantle melts and can counter the effect of alkalis at low melt fractions (Hirschmann et al., 1998). However, TiO_2 is compatible in phlogopite and amphibole (LaTourrette et al., 1995) and so low-degree melts are depleted in TiO_2 (Fig. 2) compared to anhydrous mantle melts. Partial melts of phlogopite bearing mantle are thus enriched in SiO_2 compared to melts of anhydrous mantle or hydrous, phlogopite-free mantle.

4.3. K_2O content of primary mantle melts

Potassium occupies a distinct interlayer site in the mica structure. Only some minor Na substitution is observed in mantle phlogopites, resulting in a constant K_2O content around 9 wt.% (Carman, 1974). As a consequence, the activity of K_2O in melts should be buffered by the presence of equilibrium phlogopite. If melt composition, pressure and temperature have only little effect on the activity coefficient of K_2O, then the concentration of K_2O in primary mantle melts will be buffered by the presence of phlogopite. Experimental melts of the phlogopite–lherzolite indeed have a restricted range of K_2O concentrations within the phlogopite stability field, from 3.9 to 4.9 wt.%. Our entire experimental database shows that primary mantle melts in equilibrium with phlogopite contain 3.9–6.7 wt.% K_2O, depending on the degree of enrichment of the source. We showed that phlogopite reaction coefficients shift from 0.49 to 0.70 in lherzolite compared to harzburgite sources, so that less melt is produced for a given amount of phlogopite in the harzburgite source. At a given temperature, the degree of melting in phlogopite–lherzolite is higher than in phlogopite–harzburgite, which could explain the higher K_2O content in the latter source, even though the starting material have identical K_2O content.

As a consequence of these results, primitive melts containing less than 3.9 wt.% K_2O cannot be in equilibrium with residual phlogopite, although phlogopite may have been present in their source and K_2O was then diluted after phlogopite breakdown. Primitive melts containing K_2O concentrations higher than 6.7 wt.% (e.g., lamproites, Mitchell and Bergman, 1991) are unlikely to be partial melts of phlogopite-bearing peridotitic mantle. Phlogopite–orthopyroxene veins (same melting reaction as our harzburgite) and phlogopite–clinopyroxene veins (Lloyd et al., 1985) are also unlikely sources.

The K_2O content of the modeled mantle source is entirely controlled by the amount of phlogopite added, which controls the Al_2O_3 and Na_2O content of the peridotite and thus its fertility. Melt fractions versus temperature for a variety of fertile and depleted sources under hydrous and anhydrous conditions are plotted in Fig. 5. While the difference in productivity is clearly visible under anhydrous conditions between depleted Depma (Laporte et al., 2004) and enriched MM3 (Baker and Stolper, 1994) ($\delta\Phi/\delta T =$ 0.05%/°C and 0.14%/°C, respectively), the productivity is similar for both phlogopite-bearing lherzolite and harzburgite in our experiments ($\delta\Phi/\delta T = 0.10\%/°C$). This is probably due to the fact that MM3 and Depma span a large range of alkalis, CaO and Al_2O_3 concentrations, whereas for the phlogopite–lherzolite and harzburgite used here, most of the fusible elements are added with the 10 wt.% phlogopite (Table 1). The productivity of a hydrous peridotite with similar amounts of water (0.5 wt.% H_2O, Hirose and Kawamoto, 1995) is also comparable ($\delta\Phi/\delta T = 0.12\%/°C$). This suggests that the water content of peridotite has a stronger effect on melt productivity than its fertility.

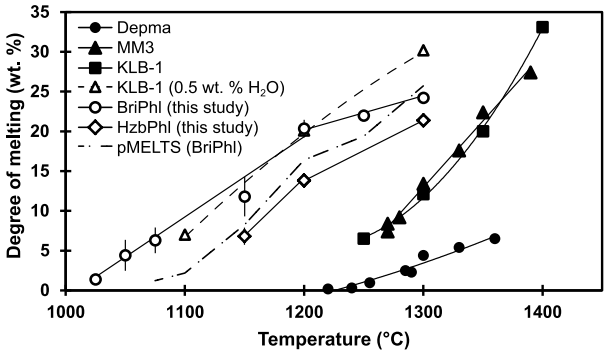

Fig. 5. Melt fraction as a function of temperature. Filled symbols correspond to representative previous studies on peridotite melting under anhydrous conditions: fertile KLB-1 (Hirose and Kushiro, 1993), fertile MM3 (Baker and Stolper, 1994) and depleted Depma (Laporte et al., 2004). Empty symbols correspond to hydrous experiments conducted in this study: fertile BriPhl, depleted HzbPhl and KLB-1 + 0.5 wt.% H_2O (Hirose and Kawamoto, 1995). The dashed and dotted line corresponds to pMELTS calculations on BriPhl composition with a fO_2 fixed on the FMQ buffer. Error bars represent 2σ standard deviation.

We decided to add 10 wt.% of phlogopite to the starting material. Shifting the amount of phlogopite will possibly influence its maximum stability (Wallace and Green, 1991). However, a lower proportion of phlogopite will influence neither the stoichiometry of reactions (1), (2) and (3) (Mysen and Boettcher, 1975b; Wendlandt and Eggler, 1980), nor the melt composition, including K_2O contents. Mysen and Boettcher (1975b) showed that adding 1 wt.% of K_2O to a peridotite does not increase the K_2O content of melts in equilibrium with phlogopite. In our study, the composition of melts from enriched experiment sta01 (47.6 wt.% of phlogopite in the starting material) and regular experiment sta17 (10 wt.% phlogopite) are nearly identical. As a consequence, the addition or subtraction of phlogopite in the starting material will not significantly change melt composition, and in particular the K_2O content of melts.

4.4. Melt extraction and melting models

The melting behavior of a peridotite containing hydrous phases is controlled by the nature of the breakdown reaction of hydrous phases and the mobility of the mantle derived melts. If the breakdown reaction is discontinuous, melting will stop as soon as the melts can leave their source. Due to the highly incompatible behavior of water, the residue becomes anhydrous, precluding any further melting until the dry solidus is reached. This “one shot” event corresponds to a batch melting process that can only happen as a consequence of a local heating event (temperature-induced melting). On the other hand, if the breakdown reaction is continuous, as observed in our phlogopite-mantle source, residual phlogopite could provide water over a larger range of temperatures. In this study, melt fractions as high as ~20 wt.% can be produced in equilibrium with residual phlogopite. If low-degree melts can be extracted, the residue still stays fusible. Processes like adiabatic decompression melting are then possible for such a source. As a consequence, the stability of hydrous phases and the nature of their breakdown reaction would have to be taken into account when discussing H_2O storage and hydrous melting processes in the mantle.

The mobility of mantle-derived magmas is a highly debated issue, especially for low-degree melts (McKenzie, 1985, 1989). Maumus et al. (2004) investigated the mobility of anhydrous low-

degree silica- and alkali-rich melts. They demonstrated that, even if they are fully connected, they cannot migrate in the mantle, due to their high viscosity. However, even small amounts of water will drastically decrease the viscosity of melts and so facilitate their extraction from the mantle (McKenzie, 1985). For instance, about 4 wt.% H_2O in the melt composition of staphl32 (1025 °C, 1.4 wt.% degree of melting) will decrease the viscosity (Giordano et al., 2008) from $\sim 10^6$ Pa s to ~400 Pa s. Using the relationships proposed by McKenzie (1989), we evaluated the mobility of hydrous, silica- and alkali-rich melts. The density of melts was calculated with the method of Bottinga and Weill (1970) and is between 2.6 g cm^{-3} (1300 °C) and 2.8 g cm^{-3} (1025 °C). For a grain size of 1 mm and a partially molten layer 15 km thick, the segregation velocities range from $5 \cdot 10^{-4}$ m/yr (for the lowest $\Phi = 1.4\%$, 1025 °C) to 3.6 m/yr (for the highest $\Phi = 24.2\%$, 1300 °C). The calculated extraction times evolve from $2 \cdot 10^7$ to $3 \cdot 10^3$ yrs, compared to $5 \cdot 10^{10}$ to $2 \cdot 10^4$ yrs for equivalent anhydrous melts. As a comparison, a basaltic melt has an extraction velocity of 0.5–5 m/yr and an extraction time of $3 \cdot 10^3$–$3 \cdot 10^4$ yrs. At the highest temperature of phlogopite stability (1150 °C), these values are 0.1 m/yr and $8 \cdot 10^4$ yrs. Water thus shifts the time scale of segregation by 3 orders of magnitude at low temperatures (and so higher H_2O contents) to about 6 times at higher temperatures. As a consequence, small amounts of H_2O will significantly affect the mobility of mantle-derived melts, especially at low-degrees of melting and even at the low temperatures involved compared to basaltic magmas. Therefore, low degree, hydrous, silica-rich mantle melts in equilibrium with residual phlogopite are able to segregate from their peridotite source and erupt at the surface.

4.5. Application to potassic magmatism

Potassic ($K_2O/Na_2O \geq 1$ and MgO > 3 wt.%) and ultrapotassic ($K_2O/Na_2O > 2$ and MgO > 3 wt.%) (Foley et al., 1987) rocks have been described worldwide, particularly in post-collisional settings. Post-collisional, potassic to ultrapotassic magmatism has been recognized in Tibet, Anatolia, Taiwan, and the Hercynian Chain of Western Europe (Pearce and Houjun, 1988; Harris et al., 1994; Chung et al., 2001; Lustrino and Wilson, 2007). Although geographically widespread, these lavas are volumetrically and temporally limited. The Tibetan plateau is the best documented example even if geodynamic events leading to this early (<24 Ma) potassic magmatism are not completely understood. To reconcile geodynamic constraints with spatial and temporal distribution, a number of models have been proposed as a continental subduction at the northern margin (Arnaud et al., 1992; Kind et al., 2002); shear heating processes (Kincaid and Silver, 1996) or slab window following a slab break-off event (Chemenda et al., 2000). Later, more refined models suggest a diachronous uplift of the Tibetan plateau from the south to the north due to the coupled underthrusting of Indian lithosphere following its slab break-off and episodic removal of lithospheric mantle beneath northern Tibet (Williams et al., 2004; Xia et al., 2011). Based on geochemical modeling, Williams et al. (2004) proposed two different metasomatized mantle sources for southern and northern Tibet. Respectively, they suggest a low-degree melting (1–2%) of phlogopite + amphibole–harzburgite and phlogopite–harzburgite (3–4% of melting) sources at the spinel stability field limit. The high Sr, Rb, Ce and Sm concentrations and high Mg# in the natural samples exclude a crustal origin. Similar mantle sources with residual phlogopite were previously proposed in Tibet (Turner et al., 1996; Miller et al., 1999), as well as in Anatolia (Harris et al., 1994; Prelević et al., 2012) and the Tsaolingshan area in Taiwan (Chung et al., 2001; Wang et al., 2004). Many natural lavas from these regions have major element compositions very close to our experimental

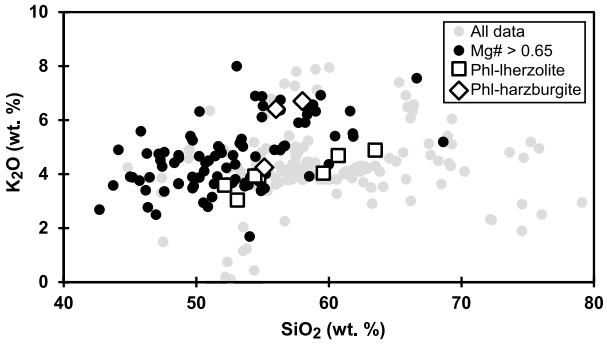

Fig. 6. K_2O and SiO_2 contents of post-collisional potassic lavas from Tibet and Yunnan. Data are from Pearce and Houjun (1988), Arnaud et al. (1992), Turner et al. (1996), Miller et al. (1999), Cooper et al. (2002), Williams et al. (2004), Guo et al. (2005, 2006), Huang et al. (2010). Also reported are the experimental melts determined in this study as open diamonds and squares. Error bars are smaller than symbols.

results. As shown in Fig. 6, the natural samples from Tibet exhibit small variation in K_2O on a wide range of SiO_2 content, arguing for a buffering effect of phlogopite. When restricting the database to the most primitive magmas (Mg# >0.65), our experimental data are a very good match for the high-silica part of the natural trend (Fig. 6). The FeO (3–10 wt.%) and MgO (2–15 wt.%) contents of lavas are in good agreement with low-degree partial melting in the spinel stability field. For a given Mg#, the Na_2O content of northern Tibet lavas are higher than those from southern Tibet. This is compatible with the presence of amphibole in southern Tibetan lavas source because of the buffering effect of Na_2O in the presence of amphibole, as highlighted in Fig. 2. However, some lavas exhibit lower Al_2O_3 (8–15 wt.%) and lower silica (<50 wt.% SiO_2). These compositions could be explained by deeper partial melting near the spinel/garnet facies transition, as proposed by Williams et al. (2004) and Grove et al. (2013).

5. Conclusions

The addition of small amounts of F (and possibly Ti) greatly increases the stability of amphibole and phlogopite coexisting with melt during mantle melting. Both major (i.e. K_2O buffering) and trace element signature of residual phlogopite can thus persist up to moderate degrees of melting (~20 wt.%). K_2O concentration of partial melts is buffered by the presence of residual phlogopite between 3.9 and 6.7 wt.%, indicating that magmas with ≥7 wt.% cannot be produced by peridotite melting in the spinel stability field. Our results indicate that primary silica-rich (52–64 wt.% SiO_2) potassic magmas can be directly produced by melting of a metasomatized, phlogopite-bearing, peridotite. These magmas are identical to natural potassic lavas occurring worldwide in post-collisional settings.

Acknowledgements

We thank Ananya Mallik and an anonymous reviewer for their constructive reviews, as well as Lars Peter Stixrude for his editorial handling. Thanks to D. Laporte for helpful comments and for providing us with the Bri5 peridotite. Technical assistances provided by J.-L. Devidal with the electron microprobe and by N. Cluzel and M. Mercier with FTIR and Raman analyses were greatly appreciated. We also acknowledge A.M. Martin for helpful comments on the manuscript. This study was funded by the Syster program of CNRS-INSU. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution No. 92.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.04.027.

References

Adam, J., Green, T., 2006. Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. Contrib. Mineral. Petrol. 152, 1–17.

Akella, J., Kennedy, G.C., 1971. Melting of gold, silver, and copper – proposal for a new high-pressure calibration scale. J. Geophys. Res. 76, 4969–4977.

Albarède, F., Provost, A., 1977. Petrological and geochemical mass-balance equations: an algorithm for least-square fitting and general error analysis. Comput. Geosci. 3, 309–326.

Aoki, K., 1975. Origin of phlogopite and potassic richterite bearing peridotite xenoliths from South Africa. Contrib. Mineral. Petrol. 53, 145–156.

Arnaud, N.O., Vidal, P., Tapponnier, P., Matte, P., Deng, W.M., 1992. The high K_2O volcanism of northwestern Tibet: geochemistry and tectonic implications. Earth Planet. Sci. Lett. 111, 351–367.

Baker, M.B., Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M., 1995. Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations. Nature 375, 308–311.

Baker, M.B., Stolper, E.M., 1994. Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2811–2827.

Balta, J.B., Asimow, P.D., Mosenfelder, J.L., 2011. Hydrous, low-carbon melting of garnet peridotite. J. Petrol. 52, 2079–2105.

Barr, J.A., Grove, T.L., 2010. AuPdFe ternary solution model and applications to understanding the fO_2 of hydrous, high-pressure experiments. Contrib. Mineral. Petrol. 160, 631–643.

Bézos, A., Humler, E., 2005. The $Fe3+/\Sigma Fe$ ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 711–725.

Borisov, A., Palme, H., 1996. Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts. Mineral. Petrol. 56, 297–312.

Bottinga, Y., Weill, D.F., 1970. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. Am. J. Sci. 269, 169–182.

Bravo, M.S., O'Hara, M.J., 1975. Partial melting of phlogopite-bearing synthetic spinel- and garnet-lherzolites. Phys. Chem. Earth 9, 845–854.

Carman, J.H., 1974. Synthetic sodium phlogopite and its two hydrates: stabilities, properties, and mineralogic implications. Am. Mineral. 59, 261–273.

Chemenda, A.I., Burg, J.-P., Mattauer, M., 2000. Evolutionary model of the Himalaya–Tibet system: geopoem based on new modelling, geological and geophysical data. Earth Planet. Sci. Lett. 174, 397–409.

Chung, S.-L., Wang, K.-L., Crawford, A.J., Kamenetsky, V.S., Chen, C.-H., Lan, C.-Y., Chen, C.-H., 2001. High-Mg potassic rocks from Taiwan: implications for the genesis of orogenic potassic lavas. Lithos 59, 153–170.

Conceição, R.V., Green, D.H., 2004. Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite + pargasite lherzolite. Lithos 72, 209–229.

Cooper, K.M., Reid, M.R., Dunbar, N.W., McIntosh, W.C., 2002. Origin of mafic magmas beneath northwestern Tibet: constraints from 230Th–238U disequilibria. Geochem. Geophys. Geosyst. 3, 23.

Edgar, A.D., Green, D.H., Hibberson, W.O., 1976. Experimental petrology of a highly potassic magma. J. Petrol. 17, 339–356.

Edgar, A.D., Pizzolato, L.A., 1995. An experimental study of partitioning of fluorine between K-richterite, apatite, phlogopite, and melt at 20 kbar. Contrib. Mineral. Petrol. 121, 247–257.

Edgar, A.D., Vukadinovic, D., 1992. Implications of experimental petrology to the evolution of ultrapotassic rocks. Lithos 28, 205–220.

Elkins-Tanton, L.T., Grove, T.L., 2003. Evidence for deep melting of hydrous metasomatized mantle: pliocene high-potassium magmas from the Sierra Nevadas. J. Geophys. Res., Solid Earth 108, 2350.

Erlank, A.J., Waters, F.G., Hawkesworth, C.J., Haggerty, S.E., Allsopp, H.L., Rickard, R.S., Menzies, M.A., 1987. Evidence for mantle metasomatism in peridotite nodules from the Kimberley pipes, South Africa. In: Menzies, A.H., Hawkesworth, C.J. (Eds.), Mantle Metasomatism. Academic Press, pp. 221–311.

Falloon, T.J., Green, D.H., 1987. Anhydrous partial melting of MORB pyrolite and other peridotite compositions at 10 kbar: implications for the origin of primitive MORB glasses. Mineral. Petrol. 37, 181–219.

Falloon, T.J., Green, D.H., Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., 2008. The composition of near-solidus partial melts of fertile peridotite at 1 and $1 \cdot 5$ GPa: implications for the petrogenesis of MORB. J. Petrol. 49, 591–613.

Foley, S.F., Peccerillo, A., 1992. Potassic and ultrapotassic magmas and their origin. Lithos 28, 181–185.

Foley, S.F., Taylor, W.R., Green, D.H., 1986. The role of fluorine and oxygen fugacity in the genesis of the ultrapotassic rocks. Contrib. Mineral. Petrol. 94, 183–192.

Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L., 1987. The ultrapotassic rocks: characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. Earth-Sci. Rev. 24, 81–134.

Frost, D.J., 2006. The stability of hydrous mantle phases. Rev. Mineral. Geochem. 62, 243–271.

Fumagalli, P., Zanchetta, S., Poli, S., 2009. Alkali in phlogopite and amphibole and their effects on phase relations in metasomatized peridotites: a high-pressure study. Contrib. Mineral. Petrol. 158, 723–737.

Gaetani, G.A., Grove, T.L., 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. Contrib. Mineral. Petrol. 131, 323–346.

Gilbert, M.C., Helz, R.T., Popp, R.K., Spear, F.S., 1982. Experimental studies of amphibole stability. Rev. Mineral. Geochem. 9B, 229–354.

Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: a model. Earth Planet. Sci. Lett. 271, 123–134.

Goncharov, A., Ionov, D., 2012. Redox state of deep off-craton lithospheric mantle: new data from garnet and spinel peridotites from Vitim, southern Siberia. Contrib. Mineral. Petrol. 164, 731–745.

Grove, T.L., Holbig, E.S., Barr, J.A., Till, C.B., Krawczynski, M.J., 2013. Melts of garnet lherzolite: experiments, models and comparison to melts of pyroxenite and carbonated lherzolite. Contrib. Mineral. Petrol. 166, 887–910.

Guo, Z., Hertogen, J., Liu, J., Pasteels, P., Boven, A., Punzalan, L., He, H., Luo, X., Zhang, W., 2005. Potassic magmatism in Western Sichuan and Yunnan Provinces, SE Tibet, China: petrological and geochemical constraints on petrogenesis. J. Petrol. 46, 33–78.

Guo, Z., Wilson, M., Liu, J., Mao, Q., 2006. Post-collisional, potassic and ultrapotassic magmatism of the Northern Tibetan Plateau: constraints on characteristics of the mantle source, geodynamic setting and uplift mechanisms. J. Petrol. 47, 1177–1220.

Harris, N.B.W., Kelley, S., Okay, A.I., 1994. Post-collision magmatism and tectonics in northwest Anatolia. Contrib. Mineral. Petrol. 117, 241–252.

Hirose, K., 1997. Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. Geology 25, 42–44.

Hirose, K., Kawamoto, T., 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: the effect of H_2O on the genesis of basaltic magmas. Earth Planet. Sci. Lett. 133, 463–473.

Hirose, K., Kushiro, I., 1993. Partial melting of dry peridotites at high pressures: determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. Earth Planet. Sci. Lett. 114, 477–489.

Hirschmann, M.M., 2000. Mantle solidus: experimental constraints and the effects of peridotite composition. Geochem. Geophys. Geosyst. 1, 1042. http://dx.doi.org/10.1029/2000GC000070.

Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper, E.M., 1998. The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. Geochim. Cosmochim. Acta 62, 883–902.

Hirschmann, M.M., Dasgupta, R., 2007. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. I. Theoretical considerations. Contrib. Mineral. Petrol. 154, 635–645.

Hoffer, G., 2008. Fusion partielle d'un manteau métasomatisé par un liquide adakitique: approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien. PhD thesis. Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. 334 pp. (in French).

Holbig, E.S., Grove, T.L., 2008. Mantle melting beneath the Tibetan Plateau: experimental constraints on ultrapotassic magmatism. J. Geophys. Res., Solid Earth 113, B04210.

Huang, X.-L., Niu, Y., Xu, Y.G., Chen, L.-L., Yang, Q.-J., 2010. Mineralogical and geochemical constraints on the petrogenesis of post-collisional potassic and ultrapotassic rocks from Western Yunnan, SW China. J. Petrol. 51, 1617–1654.

Ionov, D.A., Wood, B.J., 1992. The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from Central Asia. Contrib. Mineral. Petrol. 111, 179–193.

Johnson, K.T.M., 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.

Kägi, R., Müntener, O., Ulmer, P., Ottolini, L., 2005. Piston-cylinder experiments on H_2O undersaturated Fe-bearing systems: an experimental setup approaching fO_2 conditions of natural calc-alkaline magmas. Am. Mineral. 90, 708–717.

Kincaid, C., Silver, P., 1996. The role of viscous dissipation in the orogenic process. Earth Planet. Sci. Lett. 142, 271–288.

Kind, R., Yuan, X., Saul, J., Nelson, D., Sobolev, S.V., Mechie, J., Zhao, W., Kosarev, G., Ni, J., Achauer, U., Jiang, M., 2002. Seismic images of crust and Upper Mantle beneath Tibet: evidence for Eurasian Plate subduction. Science 298, 1219–1221.

Kushiro, I., Syono, Y., Akimoto, S., 1967. Stability of phlogopite at high pressures and possible presence of phlogopite in the Earth's upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 3, 197–203.

Laporte, D., Toplis, M.J., 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, R.L., Holloway, J.R., 1995. Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. Earth Planet. Sci. Lett. 135, 13–30.

Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 2002. Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks. Cambridge University Press.

Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J.,

Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W., Youzhi, G., 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. Can. Mineral. 35, 219–246.

Lloyd, F.E., Arima, M., Edgar, A.D., 1985. Partial melting of a phlogopite–clinopyroxenite nodule from south-west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics. Contrib. Mineral. Petrol. 91, 321–329.

Lustrino, M., Wilson, M., 2007. The circum-Mediterranean anorogenic Cenozoic igneous province. Earth-Sci. Rev. 81, 1–65.

Luth, R.W., 1997. Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa. Am. Mineral. 82, 1198–1209.

Maumus, J., Laporte, D., Schiano, P., 2004. Dihedral angle measurements and infiltration property of SiO_2-rich melts in mantle peridotite assemblages. Contrib. Mineral. Petrol. 148, 1–12.

McKenzie, D., 1985. The extraction of magma from the crust and mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 74, 81–91.

McKenzie, D., 1989. Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 95, 53–72.

Médard, E., Schmidt, M.W., 2008. Composition of low-degree hydrous melts of fertile spinel- or garnet-bearing lherzolite. Geochim. Cosmochim. Acta 72 (12S), A617.

Médard, E., Schmidt, M.W., Schiano, P., 2004. Liquidus surfaces of ultracalcic primitive melts: formation conditions and sources. Contrib. Mineral. Petrol. 148, 201–215.

Menzies, M., Rogers, N., Tindle, A., Hawkesworth, C., 1987. Metasomatic and enrichment processes in lithospheric peridotites, an effect of asthenosphere–lithosphere interaction. In: Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J. (Eds.), Mantle Metasomatism, pp. 313–361.

Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R., Montagnac, G., 2009. Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino–silicate glasses. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 197–217.

Miller, C., Schuster, R., Klötzli, U., Frank, W., Purtscheller, F., 1999. Post-collisional potassic and ultrapotassic magmatism in SW Tibet: geochemical and Sr–Nd–Pb–O isotopic constraints for mantle source characteristics and petrogenesis. J. Petrol. 40, 1399–1424.

Mitchell, R.H., Bergman, S.C., 1991. Petrology of Lamproites. Plenum Press, New York. 447 pp.

Mitchell, R.H., Edgar, A.D., 2002. Melting experiments on SiO_2-rich lamproites to 6.4 GPa and their bearing on the sources of lamproite magmas. Mineral. Petrol. 74, 115–128.

Modreski, P.J., Boettcher, A.L., 1972. The stability of phlogopite + enstatite at high pressures: a model for micas in the interior of the Earth. Am. J. Sci. 272, 852–869.

Motoyoshi, Y., Hensens, B.J., 2001. F-rich phlogopite stability in ultra-high-temperature metapelites from the Napier Complex, East Antarctica. Am. Mineral. 86, 1404–1413.

Mysen, B.O., Boettcher, A.L., 1975a. Melting of a hydrous mantle: I. Phase relations of natural peridotite at high pressures and temperatures with controlled activities of water, carbon dioxide, and hydrogen. J. Petrol. 16, 520–548.

Mysen, B.O., Boettcher, A.L., 1975b. 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.

Niida, K., Green, D.H., 1999. Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions. Contrib. Mineral. Petrol. 135, 18–40.

O'Neill, H.S.C., 1987. Quartz–fayalite–iron and quartz–fayalite–magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). Am. Mineral. 72, 67–75.

Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.-L., Le Fèvre, B., 2008. New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting. Contrib. Mineral. Petrol. 157, 313–325.

Pearce, J.A., Houjun, M., 1988. Volcanic rocks of the 1985 Tibet Geotraverse: Lhasa to Golmud. Philos. Trans. R. Soc. A 327, 169–201.

Prelević, D., Akal, C., Foley, S.F., Romer, R.L., Stracke, A., van Den Bogaard, P., 2012. Ultrapotassic mafic rocks as geochemical proxies for post-collisional dynamics of orogenic lithospheric mantle: the case of Southwestern Anatolia, Turkey. J. Petrol. 53, 1019–1055.

Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., 1998. Nomenclature of the micas. Can. Mineral. 36, 41–48.

Rogers, N.W., Hawkesworth, C.J., Parker, R.J., Marsh, J.R., 1985. The geochemistry of potassic lavas from Vulsini, Central Italy, and implications for mantle enrichment processes beneath the Roman region. Contrib. Mineral. Petrol. 90, 244–257.

Sato, K., Katsura, T., Ito, E., 1997. Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: implication for mantle metasomatism. Earth Planet. Sci. Lett. 146, 511–526.

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. Lett. 220, 121–137.

Schmidt, M.W., 1996. Experimental constraints on recycling of potassium from subducted oceanic crust. Science 272, 1927–1930.

Schwab, B.E., Johnston, A.D., 2001. Melting systematics of modally variable, compositionally intermediate peridotites and the effects of mineral fertility. J. Petrol. 42, 1789–1811.

Smith, J.V., 1981. Halogen and phosphorus storage in the Earth. Nature 289, 762–765.

Sorbadère, F., Médard, E., Laporte, D., Schiano, P., 2013. Experimental melting of hydrous peridotite–pyroxenite mixed sources: constraints on the genesis of silica-undersaturated magmas beneath volcanic arcs. Earth Planet. Sci. Lett. 384, 42–56.

Sudo, A., Tatsumi, Y., 1990. Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: implication for magma genesis in subduction zones. Geophys. Res. Lett. 17, 29–32.

Tareen, J.A.K., Keshava Prasad, A.V., Basavalingu, B., Ganesha, A.V., 1995. The effect of fluorine and titanium on the vapour-absent melting of phlogopite and quartz. Mineral. Mag. 59, 566–570.

Tareen, J.A.K., Keshava Prasad, A.V., Basavalingu, B., Ganesha, A.V., 1998. Stability of F–Ti–phlogopite in the system phlogopite–sillimanite–quartz: an experimental study of dehydration melting in H_2O-saturated and undersaturated conditions. Mineral. Mag. 62, 373–380.

Tatsumi, Y., Hamilton, D.L., Nesbitt, R.W., 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: evidence from high-pressure experiments and natural rocks. J. Volcanol. Geotherm. Res. 29, 293–309.

Tatsumi, Y., Koyaguchi, T., 1989. An absarokite from a phlogopite lherzolite source. Contrib. Mineral. Petrol. 102, 34–40.

Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2012. The effect of H_2O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. Geochem. Geophys. Geosyst. 13, 28.

Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E., 1992. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle. Am. Mineral. 77, 784–794.

Toplis, M.J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. Contrib. Mineral. Petrol. 149, 22–39.

Trønnes, R.G., 2002. Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5–15 GPa. Mineral. Petrol. 74, 129–148.

Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., Poli, S., 2013. An experimental study on COH-bearing peridotite up to 3 · 2 GPa and implications for crust–mantle recycling. J. Petrol. 54, 453–479.

Turner, S., Arnaud, N., Liu, J., Rogers, N., Hawkesworth, C., Harris, N., Kelley, S., van Calsteren, P., Deng, W., 1996. Post-collision, shoshonitic volcanism on the Tibetan Plateau: implications for convective thinning of the lithosphere and the source of ocean island basalts. J. Petrol. 37, 45–71.

Ulmer, P., 2001. Partial melting in the mantle wedge – the role of H_2O in the genesis of mantle-derived 'arc-related' magmas. Phys. Earth Planet. Inter. 127, 215–232.

Wallace, M.E., Green, D.H., 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.

Wang, K.-L., Chung, S.-L., O'Reilly, S.Y., Sun, S.-S., Shinjo, R., Chen, C.-H., 2004. Geochemical constraints for the genesis of post-collisional magmatism and the geodynamic evolution of the Northern Taiwan region. J. Petrol. 45, 975–1011.

Wasylenki, L.E., Baker, M.B., Kent, A.J.R., Stolper, E.M., 2003. Near-solidus melting of the shallow upper mantle: partial melting experiments on depleted peridotite. J. Petrol. 44, 1163–1191.

Wendlandt, R.F., Eggler, D.H., 1980. The origins of potassic magmas: 2. Stability of phlogopite in natural spinel lherzolite and in the system $KAlSiO_4$–MgO–SiO_2–H_2O–CO_2 at high pressures and high temperatures. Am. J. Sci. 280, 421–458.

Williams, H.M., Turner, S.P., Pearce, J.A., Kelley, S.P., Harris, N.B.W., 2004. Nature of the source regions for post-collisional, potassic magmatism in Southern and Northern Tibet from geochemical variations and inverse trace element modelling. J. Petrol. 45, 555–607.

Witt-Eickschen, G., Kaminsky, W., Kramm, U., Harte, B., 1998. The nature of young vein metasomatism in the lithosphere of the West Eifel (Germany): geochemical and isotopic constraints from composite mantle xenoliths from the Meerfelder Maar. J. Petrol. 39, 155–185.

Xia, L., Li, X., Ma, Z., Xu, X., Xia, Z., 2011. Cenozoic volcanism and tectonic evolution of the Tibetan plateau. Gondwana Res. 19, 850–866.

Yoder, H.S., Kushiro, I., 1969. Melting of hydrous phase: phlogopite. Am. J. Sci. 267, 558–582.

Zanetti, A., Mazzucchelli, M., Rivalenti, G., Vannucci, R., 1999. The Finero phlogopite–peridotite massif: an example of subduction-related metasomatism. Contrib. Mineral. Petrol. 134, 107–122.

III.2.9. Supplementary materials

III.2.9.1. Water quantification in glasses

a. Raman spectrometry

Water concentrations in experimental glasses were quantified using a Horiba T64000 Raman spectrometer at the Institute of Chemistry of Clermont-Ferrand (ICCF), using an argon ion laser at a wavelength of 514.53 nm. During Raman analyses, the laser beam was focused to obtain a 1 µm-wide spot through the highest magnification (100x) of the microscope. In order to avoid water loss and reduce the excitation volume (especially for low melt fractions), we used a low laser power on experimental glasses (10.3 mW) and counting times of 2 x 50 s per window. Laser power was regularly checked to ensure a constant energy applied on samples. All spectra were collected at the sample surfaces in the 150-1400 cm^{-1} (alumino-silicate network domain) and 2800-4000 cm^{-1} (OH + H_2O domain) shift range (Mercier et al. 2009), using a grating of 600 gr/mm. Because Raman shift band intensities are composition-dependent, water contents were quantified using standard glasses close to our melt compositions. For that purpose, a set of standard glasses with variable water contents was synthesized in a piston-cylinder, using the melt composition in experiment sta17 (1075 °C), and characterized by FTIR spectrometry (see below).

b. FTIR spectrometry

FTIR spectra were collected with a Bruker Vertex 70 spectrometer coupled with a Bruker Hyperion microscope and a CaF_2 beamsplitter. Each spectrum was acquired with a 4 cm^{-1} resolution and 300 to 600 scans. Spectra were collected between 7500 and 700 cm^{-1} to evaluate the water content through the combination of the 4500 cm^{-1} (hydroxyl group abundance) and 5200 cm^{-1} (molecular water abundance) bands. We did not consider the absorbance peak at 3550 cm^{-1} (total water abundance) because it is a highly sensitive band, requiring to work with extremely thin samples to avoid saturation (Di Matteo et al. 2004) and so increasing relative error on double-polished thicknesses. Water content is calculated using the Beer-Lambert's law (Stolper 1982):

$$C = 18.0152\, A/d \cdot \rho \cdot \varepsilon \qquad \text{(Eq. III.4)}$$

where C is the water concentration (wt%), 18.0152 is the molecular weight (g/mol) of water, A is the measured absorbance of the peak of interest after baseline correction, d is the sample thickness (cm), ρ is the glass density (g L^{-1}) and ε is the molar absorptivity (L mol^{-1} cm^{-1}). The sample thicknesses (370 – 770 µm) were measured using a vertically mounted Mitutoyo micrometer leading to errors estimated at ± 5 µm. Densities of glasses were calculated using the models of Lange & Carmichael (1987) and Ochs & Lange (1999). Molar absorptivity coefficients are strongly composition-dependent and were taken from King et al. (2002) who worked on andesitic glasses close to our glass compositions.

III.2.9.2. CO_2 contamination in glasses

FTIR spectra were also collected to quantify CO_2 contamination in the set of standard glasses at the 2350 cm^{-1} band (molecular carbon dioxide abundance). The mean CO_2 concentration in glasses is 40 ppm. Because, the experimental protocol is strictly identical to our melting experiments, we assume that experiments presented in the main paper should contain similar CO_2 contamination. In experiment hzb04, the degree of melting is 21.4 wt. %. As a consequence, the estimated CO_2 dissolved in melt, considering $D_{CO2} = 0$ between peridotite and liquid, is less than 200 ppm. The lowest melting degree that we were able to analyze in this study is 6.5 wt. % (sta34). The highest CO_2 contamination expected in our analyzed experimental melts is thus estimated at ~ 600 ppm. Both H_2O and CO_2 concentrations are well below their solubility limit (Dixon et al. 1995).

Table III.1

Composition of minerals and melts in all experiments, determined by EMPA (oxide wt. %).

T (°C)	Run	Type	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O_M	H_2O_R	Sum	Mg#
Phlogopite-lherzolite experiments																				
1000	sta10	bulk	phl	7	40,12	1,62	15,81	1,08	3,59		23,31		0,82	9,03	0,20	0,30	4,11		95,58	0,920
			ol	5	41,26		0,11		10,11		48,41	0,11							99,63	0,895
			opx	5	55,29	0,13	4,08	0,30	6,33	0,13	32,83	0,71	0,08		0,12				100,00	0,902
			cpx	5	52,04	0,63	6,85	0,67	3,33	0,09	15,12	19,46	1,82						99,39	0,890
			sp	4	0,23	0,20	59,39	9,03	9,95	0,08	20,70				0,42				98,36	0,788
			amph	4	44,66	1,28	13,57	1,02	3,58		19,27	10,99	2,46	0,92		0,24	2,02		96,91	0,905
1025	sta29	bulk	melt	not analyzed																
			phl	4	39,39	1,96	16,32	1,20	3,80		22,57		0,91	9,11	0,22	0,49	4,00		94,72	0,914
			ol	6	41,40				9,75	0,15	48,62	0,08							99,50	0,899
			opx	5	55,49	0,14	4,23	0,26	6,49	0,14	32,44	0,71	0,09						99,99	0,899
			cpx	5	52,09	0,72	6,94	0,71	3,12	0,10	14,79	19,78	1,77						99,38	0,894
			sp	9	0,09	0,17	57,82	8,97	11,51	0,08	20,94				0,42				98,15	0,764
			amph	4	44,31	1,68	13,03	1,20	3,74		18,98	11,28	2,32	1,06	0,13	0,32	1,97		97,28	0,901
1025	sta28	s. il	melt	11	58,32	0,50	19,50		1,49		2,11	3,98	4,44	4,07			4,35	4,43	94,43	0,717
			phl	5	38,74	4,12	17,69	0,27	3,79		21,00		0,87	9,26			4,27		95,33	0,908
			ol	5	41,20				9,94	0,14	48,27	0,09			0,37				100,14	0,896
			opx	5	55,31	0,13	4,39	0,31	6,38	0,16	32,45	0,76	0,12						100,10	0,901
			cpx	6	52,33	0,67	6,70	0,67	3,18		15,00	19,63	1,83						99,86	0,894
			sp	5	0,09	0,16	58,25	9,06	11,67	0,10	20,66								98,35	0,759
			amph	3	43,65	2,60	15,33	0,13	3,80		17,31	11,37	2,36	1,33			2,12		97,60	0,890
1025	sta32	s. i2	melt	15	60,09	0,28	19,18		1,18		1,67	2,88	4,74	4,63			4,63	4,35	94,74	0,717
			phl	5	38,73	3,00	18,52	0,39	3,62		20,80		0,86	9,48	0,34		4,26		95,29	0,911
			ol	5	40,94				9,76	0,15	48,65	0,10			0,40				100,32	0,899
			opx	5	55,33	0,12	4,25	0,31	6,35	0,12	32,58	0,68	0,13		0,11				100,17	0,901
			cpx	5	52,19	0,67	6,66	0,69	3,21		14,93	19,80	1,85						99,88	0,892
			sp	5	0,08	0,17	57,67	9,22	11,41	0,09	20,94				0,41				98,48	0,766
			amph	3	43,27	1,34	15,42	0,74	4,41		17,38	11,46	2,33	1,39	0,15		2,11		97,30	0,875

1050	sta14	bulk	melt	not analyzed															
			phl	6	39,10	1,98	17,06	1,17	3,27		22,54	0,10	0,78	9,26	0,21	0,53	4,01		94,77	0,925
			ol	5	41,11		0,04		8,87	0,12	49,43	0,12			0,31				100,41	0,909
			opx	5	55,17	0,17	4,17	0,45	5,99	0,14	32,83	1,03	0,05						100,26	0,907
			cpx	5	51,87	0,66	6,68	0,74	3,26	0,09	15,23	19,76	1,70						99,93	0,893
			sp	4	0,33	0,26	50,27	18,87	9,58	0,12	20,56								99,72	0,793
			amph	18	43,87	1,57	14,17	1,38	3,24		18,31	11,87	1,99	1,33		0,40	1,97		97,36	0,910
1050	sta09	s. i1	melt	17	57,81	1,03	18,23		0,92		2,22	2,33	7,31	3,50			4,17	4,68	93,38	0,811
			phl	4	39,57	2,89	16,23	1,26	2,78		22,65		1,56	8,64	0,15		4,28		93,96	0,936
			ol	5	41,47		0,04		8,76		49,22	0,10			0,42				100,66	0,909
			opx	5	55,79	0,27	3,10	0,46	5,75		33,27	1,31	0,05						100,47	0,912
			cpx	5	54,99	0,49	1,68		2,03		19,70	20,60	0,51						100,60	0,945
			amph	5	46,11	3,43	11,35	0,11	1,98		19,54	11,42	2,93	0,99			2,14		97,68	0,946
1050	sta12	s. i2	melt	15	56,34	0,81	18,18		1,46		2,96	3,74	5,28	3,28			4,11	5,27	92,20	0,783
			phl	6	38,78	3,99	16,86	0,76	2,45		22,44		1,17	9,04		0,44	4,06		95,78	0,942
			ol	5	41,18		0,05		9,75	0,12	48,78	0,12							99,69	0,899
			opx	5	55,28	0,17	4,10	0,34	6,30	0,14	32,61	0,85	0,09		0,12				100,26	0,902
			cpx	5	52,14	0,63	6,45	0,69	3,31	0,09	15,27	19,68	1,64		0,08				100,03	0,892
			amph	5	44,84	2,99	12,47	1,25	2,40		18,86	11,15	2,76	1,15			2,13		97,52	0,933
1050	sta22	s. i3	melt	4	62,52	0,53	18,13		0,82		1,32	1,91	6,36	3,91			4,46	3,19	95,52	0,741
			phl	4	39,18	1,86	17,24	1,27	3,80		22,04	0,13	1,20	8,86	0,17		4,26		93,29	0,912
			ol	6	40,58		0,04		9,84	0,11	48,91	0,11			0,41				99,48	0,899
			opx	5	55,00	0,12	4,26	0,27	6,46	0,12	32,83	0,72	0,12		0,11				99,62	0,901
			cpx	5	51,72	0,66	6,78	0,73	3,37	0,08	15,05	19,82	1,80						99,42	0,889
			sp	4	0,09	0,17	58,06	8,97	11,38	0,08	20,85				0,40				98,81	0,765
1050	sta34	s. i4	melt	5	57,03	0,48	19,63		1,52		2,33	4,06	4,51	4,40			3,83	4,09	94,07	0,733
			phl	5	38,61	3,53	17,82	0,60	3,11		21,48		0,86	9,46	0,27		4,26		95,34	0,925
			ol	5	40,96		0,14		10,36	0,13	47,89	0,14			0,38				100,42	0,892
			opx	5	55,69	0,17	4,11	0,36	5,81	0,08	32,26	1,14	0,11	0,09	0,18				100,71	0,908
			cpx	4	52,43	0,23	5,08	0,51	3,12	0,10	16,90	21,16	0,48						100,10	0,906
			sp	1	0,59	0,15	58,35	8,05	9,68		22,67	0,08			0,43				100,79	0,807
			amph	3	40,79	1,31	18,91	0,21	3,60		17,86	11,45	2,39	1,21	0,15		2,12		98,17	0,899

1075	sta11	bulk	melt	not analyzed															
			phl	7	38,75	2,43	16,98	1,51	3,07		22,51	0,10	0,69	9,37		0,56	3,94		94,77	0,929
			ol	7	41,39		0,04		8,76	0,12	49,55	0,13							99,63	0,910
			opx	5	55,08	0,17	4,06	0,39	6,18	0,14	32,95	0,97	0,05						99,50	0,905
			cpx	5	51,69	0,64	4,73	0,84	3,18	0,08	16,89	21,60	0,36						99,11	0,905
			sp	5	0,23	0,36	44,18	25,21	10,16	0,15	19,39	0,07			0,24				98,67	0,773
1075	sta01	enriched	melt	4	55,13	1,12	17,53		1,26		3,44	3,48	6,44	3,54			3,60	3,01	92,36	0,829
			phl	4	40,00	2,55	14,84	1,44	2,24		23,71	0,18	1,07	9,09	0,14	0,91	3,82		95,57	0,950
			ol	4	41,75	0,05	0,03	0,09	5,83	0,09	51,85	0,12			0,18				99,93	0,941
			opx	6	58,51	0,11	0,46	0,42	3,20	0,09	35,60	1,54	0,07						100,15	0,952
			cpx	4	55,54	0,21	0,38	0,75	1,79	0,08	20,28	20,53	0,44						100,10	0,953
			sp	3	0,16	1,31	18,86	51,74	10,60	0,19	17,14								97,33	0,743
1075	sta08	s. i2	melt	18	55,24	1,03	18,20		1,61		3,43	4,03	5,79	3,33			3,86	4,89	92,76	0,792
			phl	5	39,30	2,90	16,31	1,90	3,08		22,03		1,31	8,73		0,37	4,08		95,18	0,927
			ol	5	41,29		0,05		9,12		49,38	0,15							99,80	0,906
			opx	3	55,12	0,16	4,16	0,53	6,46		32,60	0,85	0,11						100,28	0,900
			cpx	5	52,23	0,68	6,52	0,79	3,21		15,05	19,97	1,55						99,93	0,893
1075	sta17	s. i3	melt	9	56,46	0,79	20,10		1,45		2,94	4,71	4,50	3,83			3,70	3,50	94,80	0,783
			phl	5	39,28	2,15	17,30	1,09	3,82		21,54	0,31	1,10	8,71	0,22	0,42	4,06		95,54	0,910
			ol	6	41,43		0,13	0,07	9,66		48,62	0,10							99,42	0,900
			opx	5	55,41	0,15	4,23	0,27	6,42		32,67	0,74	0,10						100,42	0,901
			cpx	6	52,27	0,65	6,81	0,63	3,23		14,97	19,64	1,80						99,75	0,892
			sp	5	0,26	0,27	50,00	18,23	11,37		19,88								98,59	0,757
1150	sta25	bulk	melt	6	52,04	0,99	18,39		3,65		6,15	8,40	1,78	3,74			1,72	2,73	95,21	0,750
			phl	6	38,47	2,51	17,00	1,47	3,19		21,85	0,15	0,40	10,14	0,22	0,79	3,88		94,99	0,924
			ol	8	41,43		0,03		8,53	0,15	49,36	0,12			0,39				100,25	0,912
			opx	7	55,55	0,12	4,17	0,28	6,33	0,15	32,45	0,72	0,12		0,10				100,46	0,901
			cpx	5	52,06	0,46	4,60	1,04	2,95	0,12	17,67	20,79	0,27	0,05					100,44	0,914
			sp	5	0,11	0,33	44,59	24,29	10,78	0,15	19,45	0,07			0,23				98,84	0,763

1200	sta24	bulk	melt	6	50,98	1,20	16,67		3,80		7,11	9,03	1,23	3,68		1,86	2,81	93,84	0,769
			ol	6	41,35				7,50	0,14	50,53	0,17			0,31			100,23	0,923
			opx	5	55,37	0,17	4,15	0,29	6,29	0,16	32,59	0,79	0,11		0,08			100,39	0,902
			cpx	5	52,19	0,43	4,03	1,36	2,77	0,11	18,31	20,52	0,28					100,62	0,922
			sp	5	0,14	0,52	35,09	34,45	10,61	0,19	18,69	0,11			0,19			98,28	0,758
1250	sta27	bulk	melt	10	50,30	1,17	15,65	0,11	6,14	0,12	8,63	9,67	1,26	3,47		1,70	1,90	96,51	0,715
			ol	5	41,44				9,48	0,16	48,79	0,13						99,57	0,902
			opx	5	55,17	0,17	4,29	0,27	6,44	0,15	32,57	0,69	0,12		0,13			100,22	0,900
			cpx	5	51,67	0,33	4,63	1,19	4,22	0,11	18,46	19,13	0,28					100,16	0,886
			sp	4	0,25	0,66	31,51	28,00	21,04	0,18	17,87	0,15			0,32			96,35	0,602
1300	sta31	bulk	melt	11	50,85	1,03	14,10		5,99	0,11	10,81	8,85	1,12	2,92		1,52	1,86	95,93	0,763
			ol	6	41,04		0,04	0,09	7,58	0,12	50,62	0,21			0,31			99,59	0,923
			opx	5	54,87	0,14	4,25	0,37	6,48	0,16	32,74	0,76	0,11		0,11			99,65	0,900
			sp	5	0,25	0,55	24,16	41,60	15,42	0,21	17,40	0,18			0,23			98,17	0,668
Phlogopite-harzburgite experiments																			
1150	hzb08	bulk	melt	not analyzed															
			phl	2	40,73	2,57	14,90	0,90	5,47		21,44	0,29	0,31	9,00	0,17	4,24		95,37	0,875
			ol	3	41,02		0,15		9,15	0,12	49,05	0,17			0,34			99,51	0,905
			opx	3	54,21	0,17	4,91	0,67	6,31	0,13	32,61	0,90			0,09			99,78	0,902
			sp	2	0,64	0,30	44,09	16,24	19,13	0,12	18,95	0,16			0,36			96,10	0,638
1150	hzb10	s. il	melt	15	56,50	1,07	19,04		2,90		6,01	3,80	1,53	6,51		2,63	3,68	93,77	0,787
			phl	7	38,78	3,34	17,49	1,18	3,06		21,50		0,20	10,20		4,26		95,79	0,926
			ol	4	41,72		0,09	0,07	7,69	0,10	50,08	0,06			0,17			100,29	0,921
			opx	4	54,65	0,26	5,89	0,37	4,94	0,07	33,44	0,38						100,73	0,923
			sp	3	0,21	0,31	53,38	15,97	8,36	0,09	21,38				0,30			98,51	0,820

1200	hzb07	bulk	melt	23	52,55	1,36	17,22		4,41		6,54	4,80	0,92	6,02		2,76	2,51	93,94	0,726
			ol	18	41,15		0,06		9,17	0,12	49,03	0,09			0,37			99,66	0,905
			opx	5	55,14	0,19	4,15	0,50	6,16	0,11	32,85	0,77			0,12			100,23	0,905
			sp	4	0,18	0,57	43,56	22,31	14,12		18,97				0,29			97,49	0,705
1300	hzb04	bulk	melt	5	52,09	1,10	14,52	0,07	6,54	0,12	11,79	3,61	0,60	4,01		1,63	1,50	94,74	0,763
			ol	6	41,39		0,07	0,10	7,66	0,12	50,37	0,06			0,23			100,48	0,921
			opx	6	55,86	0,13	3,42	0,85	5,52	0,12	33,69	0,41						99,27	0,916
			sp	6	0,20	0,59	28,19	37,26	15,53	0,17	17,87				0,18			96,98	0,672

Sum corresponds to the original analytical total.

Type refers to the type of experiment: bulk peridotite experiment (bulk), iterative sandwich experiment (s.) and phlogopite-enriched experiment (enriched).

n is the number of analysis.

[a]sta experiments correspond to runs on lherzolite-type source.

[b]hzb experiments correspond to runs on harzburgite-type source.

H_2O_M and H_2O_R refer to H_2O content determined by mass balance calculations and Raman spectrometry, respectively.

Partie IV. Rôle du phlogopite sur la fusion du manteau (domaine du grenat)

Cette partie détaille en premier lieu (IV.1) l'étude des relations de phases dans un assemblage péridotitique à phlogopite dans le domaine de stabilité du grenat (3 GPa). Cette première sous-partie est organisée sous la forme d'un article soumis à *Contributions to Mineralogy and Petrology*. Cette étude a permis d'établir la stabilité du phlogopite naturel dans le manteau en présence de grenat. Deux pôles péridotitiques (lherzolite et harzburgite) ont été étudiés afin de déterminer la capacité du manteau à produire des liquides riches en K_2O. Les résultats expérimentaux ont ensuite été comparés aux laves les plus primitives et aux inclusions magmatiques riches en K_2O retrouvées dans différents contextes géodynamiques tels que le magmatisme post-collisionnel (Taïwan, Tibet et Anatolie), le magmatisme lié aux zones de subduction (Italie et Sierra Nevada californienne) ou encore le magmatisme précoce des points chauds (Hawaii).

La deuxième sous-partie (IV.2) aborde l'influence de la proportion de phlogopite dans la source sur la fusion partielle des sources mantelliques métasomatisées. Les résultats d'une modélisation réalisée via pMELTS, d'une modélisation basée sur les coefficients de partage et d'une expérience enrichie en phlogopite (staphl 01) sont comparés aux expériences « standards » réalisées à 1 et 3 GPa sur des péridotites contenant 10 % de phlogopite et aux données de la littérature. Cette comparaison permet de déterminer le rôle de la proportion de phlogopite dans une source mantellique sur les relations de phases (position du solidus, stabilité du phlogopite et réactions de fusion) et la composition des liquides de fusion partielle (composition en éléments majeurs, incidence sur la teneur en K_2O et sur la formation de liquides potassiques à ultrapotassiques).

IV.1. Fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa

IV.1.4. Introduction

IV.1.5. Methods

IV.1.6. Results

IV.1.7. Discussion

IV.1.8. Conclusion

IV.2. Rôle de la proportion de phlogopite sur la fusion du manteau

IV.2.1. Présentation de pMELTS

IV.2.2. Rôle sur les relations de phases

IV.2.3. Rôle sur la composition des liquides

IV.1. Fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa

Experimental melting of phlogopite-peridotite in the garnet stability field

Pierre Condamine, Etienne Médard, Jean-Luc Devidal

Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal - CNRS - IRD, OPGC, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France

Article soumis à "*Contributions to Mineralogy and Petrology*" (révisions mineures en cours).

IV.1.1. Résumé

Les magmas riches en K_2O (2 – 13 pds. %) sous-saturés en SiO_2 ont été décrits dans de nombreux contextes géodynamiques tels qu'en domaine intraplaque (continental et océanique), post-collisionnels ou dans les arcs volcaniques. Dans le but de déterminer la source de ces magmas riches en K_2O et sous-saturés en SiO_2, des expériences de fusion partielle ont été réalisées sur une péridotite à phlogopite à 3 GPa, entre 1150 et 1450 °C, en conditions sous-saturées en eau. Deux pôles fertile (lherzolite) et réfractaire (harzburgite) de péridotite ont été étudiés. La présence de faibles quantités de fluor dans le matériel de départ modifie considérablement les températures maximales de stabilité du phlogopite au-delà du solidus. Le solidus de la lherzolite étudiée est estimé à 1150 – 1200 °C alors que le phlogopite coexiste avec du liquide sur un intervalle de température supérieur à 150 °C (1300 – 1350 °C). L'étude des relations de phases dans l'intervalle de températures compris entre 1150 et 1350 °C a permis de déterminer et quantifier la réaction de fusion-déshydratation d'une lherzolite à phlogopite : 0,59 phlogopite + 0,52 clinopyroxène + 0,18 grenat = 0,06 olivine + 0,23 orthopyroxène + 1,00 liquide. La réaction de fusion-déshydratation dans une harzburgite à phlogopite déterminée entre 1150 et 1250 °C peut s'écrire : 0,93 phlogopite + 0,46 grenat = 0,25 olivine + 0,14 orthopyroxène + 1,00 liquide. L'utilisation des forces capillaires et de capsules déformées combinée à des expériences itératives en sandwich ont permis d'étudier la composition des liquides d'une large gamme de taux de fusion (ϕ = 0,8 à 25,6 pds. %) des sources péridotitiques fertile et réfractaire à phlogopite. Les liquides en équilibre avec du phlogopite résiduel sont sous-saturés en silice et évoluent depuis les foïdites vers les trachy-basaltes (44,5 – 47,2 pds. % SiO_2) avec la température. Comme observé à 1 GPa, la teneur en K_2O des liquides en équilibre avec du phlogopite est fonction de la fertilité de la source et tamponnée à 6 et 8 pds. % dans la lherzolite et la harzburgite, respectivement. Ces teneurs en K_2O sont supérieures à celles déterminées pour la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa et indiquent que la pression est un paramètre clé dans la production de liquides riches en K_2O. Ces résultats expérimentaux ont été comparés à une grande variété de laves et inclusions riches en K_2O et sous-saturées en SiO_2 les plus primitives. Les laves retrouvées en contexte post-collisionnel (Taïwan, Tibet, Anatolie), riches en terres rares légères et appauvries en CaO suggèrent la fusion en faibles quantités d'une source péridotitique à phlogopite partiellement appauvrie. Les inclusions primitives du magmatisme potassique à ultrapotassique italien (Champs Phlégréens, Vésuve) présentent de nombreuses affinités avec les liquides expérimentaux déterminés dans cette étude. Cependant, les teneurs en CaO élevées (9 – 14 pds. %) suggèrent une source lherzolitique à phlogopite contenant du CO_2. En domaine intraplaque océanique, les laves du stade pré-bouclier du Kilauea (Hawaii) pourraient être formées par mélange entre des liquides de fusion d'un panache mantellique profond et de faibles degrés de fusion d'hétérogénéités mantelliques carbonatées à phlogopite.

IV.1.2. Abstract

Melting experiments have been performed at 3 GPa, between 1150 and 1450 °C, on a phlogopite-peridotite source in the garnet stability field. We succeeded to extract and determine the melt compositions of both phlogopite-bearing lherzolite and harzburgite from low- to high-degrees of melting (ϕ = 0.008 to 0.256). Accounting for the presence of small amounts of F in the mantle, we determined that phlogopite coexists with melt > 150 °C above the solidus position (1150 – 1200 °C). Fluorine content of phlogopite continuously increases during partial melting from 0.2 to 0.9 wt. % between 1000 – 1150 °C and 0.5 to 0.6 wt. % between 1150 – 1300 °C at 1 and 3 GPa, respectively. The phlogopite continuous breakdown in the lherzolite follows the reaction: 0.59 phlogopite + 0.52 clinopyroxene + 0.18 garnet = 0.06 olivine + 0.23 orthopyroxene + 1.00 melt. In the phlogopite-harzburgite, the reaction is: 0.93 phlogopite + 0.46 garnet = 0.25 olivine + 0.14 orthopyroxene + 1.00 melt. Melts from phlogopite-peridotite sources at 3 GPa are silica-undersaturated and are foiditic to trachybasaltic in composition from very low (0.8 wt. %) to high (25.6 wt. %) degrees of melting. As observed at 1 GPa, the potassium content of primary mantle melts is buffered by the presence of phlogopite, but the buffering values are higher, from 6.0 wt. % to 8.0 wt. % depending on the source fertility. We finally show that phlogopite garnet-peridotite melts are very close to the composition of the most primitive post-collisional lavas described worldwide.

IV.1.3. Keywords

Phlogopite; Hydrous melting; Garnet peridotite; Fluorine; Potassic; Ultrapotassic

IV.1.4. Introduction

Phlogopite has been recognized as a significant modifier of Earth's mantle processes (Sato et al. 1997). Phlogopite contains ~ 4 wt. % H_2O and partial melting of phlogopite-bearing peridotite occurs at lower temperatures than anhydrous peridotite (Wendlandt and Eggler 1980a; Sekine and Wyllie 1982; Sudo and Tatsumi 1990). At the onset of melting above the peridotite solidus, phlogopite is the main reactant phase (Modreski and Boettcher 1972; Thibault et al. 1992; Condamine and Médard 2014). Melts from phlogopite-bearing mantle lithologies are thus enriched in K_2O (Foley and Peccerillo 1992; Edgar and Vukadinovic 1992). Because phlogopite is stable at higher P-T conditions than other hydrous phases (Conceiçaõ and Green 2004; Frost 2006), it is likely to be present in the mantle wedge in subduction zones (Wyllie and Sekine 1982; Ulmer 2001). The presence of phlogopite will then influence the cycle of volatiles (Yoder and Kushiro 1969; Frost 2006), halogens (Smith 1981; Edgar and Arima 1985) and Large Ion Lithophile Elements (LILE) (LaTourette et al. 1995; Adam and Green 2006).

Many authors worked on the phlogopite stability at high pressure (Kushiro et al. 1967; Yoder and Kushiro 1969; Modreski and Boettcher 1972; Sudo and Tatsumi 1990; Luth 1997; Sato et al. 1997; Trønnes 2002). However, few studies were conducted in mantle assemblages (Wendlandt and Eggler 1980b; Conceição and Green 2004; Fumagalli et al. 2009; Tumiati et al. 2013; Condamine and Médard 2014). In the garnet stability field, no study has been performed to constrain the phlogopite breakdown reactions in natural compositions, including the influence of the key elements fluorine and titanium. Fluorine, in particular, can play a critical role in mantle processes. Previous studies showed that F strongly increases the stability of hydrous phases (Yoder and Eugster 1954; Foley 1991) and so could stabilize them at higher temperatures than in F-free systems (Tareen et al. 1998; Motoyoshi and Hensen 2001).

The ubiquitous presence of fluorine in ultrapotassic basaltic rocks ($K_2O/Na_2O > 2$; $K_2O > 3$ wt. %; MgO > 3 wt. %; Foley et al. 1987) and in associated mantle xenoliths (Foley et al. 1986a; Vukadinovic and Edgar 1993) suggests that fluorine may play a major role during their petrogenesis (Edgar et al. 1996). Edgar et al. (1996) highlighted its effect on partial melt compositions, in particular on the production of K_2O-rich, lamproites-like magmas. However, the source and melting mechanisms that produce ultrapotassic magmas are still debated because ultrapotassic rocks always occur as small volumes in complex geodynamic settings. This includes post-collisional magmatism from Taiwan, Anatolia and Tibet (Chung et al. 1995; Turner et al. 1996; Prelević et al. 2012 and Ersoy et al. 2014); the subduction-related Roman Province, Phlegrean fields and Vesuvius in Italy (Schiano et al. 2004; Gaeta et al. 2011); pre-shield stage of Kilauea in Hawaii (Lipman et al. 2000; Sisson et al. 2009) and post-subduction related magmatism in the Sierra Nevada, California (Feldstein and Lange 1999; Elkins-Tanton and Grove 2003). Because pyroxenites and phlogopite-pyroxenites are commonly proposed as the source of many ultrapotassic rocks (especially kamafugites and plagioleucitites; Foley 1992a), previous experimental studies focused on melting relations of such sources (e.g. Lloyd et al. 1985; Luth 1997; Funk and Luth 2013). Very few experimental studies have focused on melt compositions from phlogopite-peridotite, especially in the garnet stability field (Thibault et al. 1992; Edgar et al. 1996). Phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite are, however, commonly found as mantle xenoliths and proposed as a possible source for a variety of K-rich magmas, including lamproites and kimberlites (Bravo and O'Hara 1975; Foley 1992a; Thibault et al. 1992).

In order to better understand the LILE and volatile element cycles, and the generation of ultrapotassic magmas, we have constrained the stability of phlogopite in natural mantle compositions. Experiments were conducted on phlogopite-peridotites at 3 GPa between 1150 and 1450 °C in a piston cylinder apparatus. Using a natural F-bearing phlogopite, we determined the breakdown relations of phlogopite in the garnet stability field for a F concentration representative of typical mantle concentrations (Aoki and Kanisawa 1979; Smith 1981). We also studied the melt compositions in equilibrium with residual phlogopite in both fertile, lherzolite-type and depleted, harzburgite-type

peridotites, representing mantle source endmembers. This allowed us to understand the role of phlogopite in garnet-peridotite during partial melting and the formation of ultrapotassic melts.

IV.1.5. Methods

IV.1.5.1. Experimental strategy

Determining the melt compositions in equilibrium with peridotite at high pressure (i.e. in the garnet stability field and deeper) remains a challenge for experimental petrologists. Cooling systems for experimental apparatuses do not cool fast enough during the quenching phase to prevent from partial recrystallization of melts (Putirka et al. 1996; Walter 1998). This is even more problematic with volatile-bearing systems (Wallace and Green 1988; Hirose 1997; Dasgupta et al. 2007; Tenner et al. 2012). To circumvent the quench rate issues in piston cylinder, Putirka et al. (1996) proposed to drop the sample pressure immediately before shutting off the power. However, this approach was not successful for our volatile-rich system. As a consequence, and due to the low viscosity and high diffusivity of our melts, all melts quenched to crystal mats instead of glasses.

Low-degree melts of peridotite produced at high pressure are not as silica-rich as melts produced at low to moderate pressure (≤ 1.5 GPa; Hirschmann et al. 1998). As a consequence, even low-degree, volatile- and alkali-rich melts in equilibrium with garnet peridotite are depolymerized and have low viscosity (Giordano et al. 2004; Giordano et al. 2008). These melts are thus able to easily migrate with a thermal gradient (McKenzie 1989). For these reasons, we decided to use the small thermal gradient in our assembly to extract melts. Melts were extracted by doing a triple crimp to seal the capsule and leaving a small free space at the hotspot (Fig. 1), a technique inspired by Hirose and Kawamoto (1995). For low melt fractions (T = 1200 – 1300 °C), we used the Modified Iterative Sandwich Experiments (MISE) approach (Hirschmann and Dasgupta 2007) to obtain liquids in equilibrium with the residual peridotite.

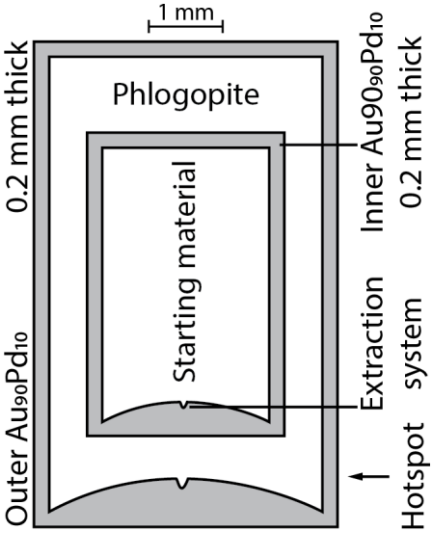

Figure IV.1. Experimental setup showing the double capsule technique. The inner capsule is filled with the powder of interest (phlogopite-peridotite) whereas the outer capsule is filled with phlogopite to limit water-losses. The triple crimp made to seal the bottom of the capsules shapes the extraction system used in this study.

IV.1.5.2. Starting material

The phlogopite-lherzolite starting material (BriPhl) was prepared by mixing a spinel lherzolite xenolith (Bri5) with 10 wt. % of natural phlogopite from Finero, Italy (Table 1). Xenolith Bri5 (Mont Briançon, France) contains 62.6 wt. % olivine, 22.8 wt. % orthopyroxene, 12.4 wt. % clinopyroxene and 2.2 wt. % spinel. To build the harzburgite endmember (HzbPhl), we mixed hand-picked grains of Bri5 in the following proportions: 62.0 wt. % olivine, 25.0 wt. % orthopyroxene and 2.0 wt. % spinel, to which we added 10.0 wt. % phlogopite and 1.0 wt. % synthetic pseudowollastonite to shift the CaO content within realistic values (Falloon and Green 1987). Both phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite compositions are identical to those used by Condamine and Médard (2014). The addition of 10 wt. % of phlogopite in both peridotites leads to a bulk H_2O content of 0.4 wt. % and K_2O = 0.94 wt. % (Table 1). Given that phlogopite from Finero contains 0.7 wt. % fluorine, the bulk F content of the experiments is of about 700 ppm. For both starting materials, the hand-picked grains were cleaned under warm nitric acid, rinsed with distilled water, ground under ethanol and pulverized in a micronizing mill for 30 min, leading to a grain size ≤ 5 µm. Powders were dehydrated at 300 °C for 24 h then stored at 110 °C.

Table IV.1

Compositions of starting materials (normalized to 100 wt. %).

	Phl[a]	Ol[a]	Opx[a]	Cpx[a]	Sp[a]	Bri5[b]	BriPhl	HzbPhl
n	13	12	12	7	18	4		
SiO_2	40.89	40.87	55.59	52.03	0.06	45.01	44.6	43.85
TiO_2	1.91	-	0.13	0.67	0.16	0.11	0.29	0.23
Al_2O_3	14.01	-	4.05	6.96	57.93	3.15	4.23	3.57
Cr_2O_3	1,00	-	0.29	0.79	9.28	0.34	0.41	0.36
FeO	2.67	9.94	6.4	2.94	11.79	7.81	7.29	8.26
MnO	-	0.13	0.13	-	-	0.13	0.12	0.12
MgO	24.55	48.59	32.67	14.87	20.78	40.57	38.97	41.16
CaO	-	0.07	0.64	19.92	-	2.68	2.41	0.68
Na_2O	0.92	-	0.11	1.83	-	0.21	0.28	0.12
K_2O	9.42	-	-	-	-	-	0.94	0.94
NiO	-	0.41	-	-	-	-	-	0.25
F	0.71	-	-	-	-	-	0.07	0.07
H_2O	3.93[c]	-	-	-	-	-	0.39	0.39
Mg#	94.2	89.7	90.1	90.0	75.9	90.3	90.5	89.9

n is the number of analyses. BriPhl and HzbPhl are the phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite starting materials, respectively.

[a]Phl was separated from the Finero metasomatized harzburgite. Ol, Opx, Cpx and Sp analyses of Bri5 xenolith. All minerals were analyzed by EPMA, normalized to 100 wt. %.

[b]Whole rock composition of Bri5 lherzolite xenolith, analyzed by ICP-AES at the Service d'Analyses des Roches et Minéraux (CRPG, Nancy).

[c]Calculated by stoichiometry.

For sandwich experiments, we constructed the target melt compositions with analytical grade oxides (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 and MgO) and synthetic mineral powders (fayalite, pseudowollastonite, albite and orthoclase). Water was added as $Al(OH)_3$. In order to check the stoichiometry of Al(OH)3, a small aliquot was first dried for 72 h at 110 °C then we performed a loss on ignition at 1000 °C for 24 h. We measured 34.5 wt. % H_2O while the theoretical concentration is certified at 33 – 34.5 wt. %. The $Fe^{3+}/\sum Fe$ in the melt composition was set to 0.1 because of natural xenolith values (Frost and McCammon 2008) and since our first direct partial melting experiments systematically exhibited $K_{DFe\text{-}Mg}^{Ol\text{-}Liq}$ slightly < 0.30 (see Results). Mixes were ground in an agate mortar under ethanol for 30 min and dried at 300 °C for 24 h. $Al(OH)_3$ was then added and mixed dry to avoid C or H contaminations. All starting materials were stored at 110 °C.

IV.1.5.3. Experimental techniques

Experiments were performed at a nominal pressure of 3 GPa between 1150 and 1450 °C (Table 2) using a 12.7 mm piston cylinder apparatus. Run durations increase with decreasing temperature. Our assemblies consist of a NaCl cell wrapped in a lead foil, a Pyrex cylinder, a graphite furnace and inner spacers of MgO. Pressure-correction for such NaCl-Pyrex assemblies is estimated around 3 % (McDade et al. 2002). This leads to a true experimental pressure of 2.9 GPa. We used calibrated $W_{74}Re_{26}$-$W_{95}Re_5$ thermocouples to control the temperature within 1 °C of the setpoint. We estimate the thermal gradient at about 15 – 20 °C throughout the height of the capsule (Sorbadere et al. 2013). To quench experiments, the power was shut off, producing quench rates of about 175 °C/s (Médard et al. 2006).

To limit Fe and water loss, experiments were conducted using a AuPd ($Au_{90}Pd_{10}$ for experiments up to 1300 °C; $Au_{80}Pd_{20}$ for higher temperatures) double capsule setup (Gaetani and Grove 1998; Kägi et al. 2005) (Fig. 1), except for one experiment at 1150 °C where Au was used. The outer capsule was filled with phlogopite. The inner capsule was filled with about 25 mg of the starting phlogopite-peridotite powder. For sandwich experiments, a thick layer of melt was placed near the hotspot of the capsule to allow analyses with a defocused beam. To enhance chemical equilibrium between peridotite and melt, a small amount of synthetic melt (10 wt. %) was also mixed with the peridotite. Overall, 20 wt. % of the bulk composition was loaded as synthetic glass (10wt. % mixed with the peridotite; 10wt. % as a thick melt layer). After packing, the capsule was dried for 24 hours at 300 °C (110 °C for sandwich experiments due to the presence of aluminum hydroxide) and then instantly welded shut to avoid water gain.

Table IV.2

Run conditions and experimental modes.

Run	T (°C)	t (h)	Type	Run product modes (wt. %)							ΔFeO[b]	K^{ol}_{D}[c]	K^{opx}_{D}[c]	ΔFMQ[d]	$Fe^{3+}/\sum Fe$[e]
				Melt	Ol	Opx	Cpx	Grt	Phl	r²					
Phl-lherzolite runs															
3LP-12	1150	112	bulk	-	57.53 (24)	15.4 (4)	8.88 (25)	8.6 (3)	9.7 (4)	0.05	+1.1 (10)				
3LP-07[a]	1200	70	bulk	3.0 (10)	58.7 (4)	14.1 (3)	8.7 (4)	7.75 (17)	7.9 (7)	0.30	+3.7 (18)				
3LP-11	1200	64	sandwich	22.0 (5)	37.49 (24)	10.7 (4)	12.6 (3)	5.98 (25)	11.2 (4)	0.01	-0.5 (4)	0,32	0,33	+0.13	0,10
3LP-06[a]	1250	63	bulk	4.6 (14)	59.5 (5)	13.5 (5)	7.9 (6)	7.9 (3)	6.6 (9)	0.22	+4.4 (30)				
3LP-10	1250	49	sandwich	19.8 (4)	39.2 (15)	10.6 (23)	13.9 (23)	7.8 (16)	8.7 (25)	0.30	-14.2 (24)	0,34	0,35	-0.16	0,09
3LP-03[a]	1300	74	bulk	8.8 (12)	59.3 (5)	15.0 (8)	6.0 (6)	7.2 (5)	3.8 (9)	0.19	-1.2 (10)				
3LP-04	1300	71	sandwich	19.3 (15)	46.7 (6)	12.6 (9)	9.1 (8)	7.7 (6)	4.6 (10)	0.04	-4.7 (23)	0,30	0,31	+0.71	0,12
3LP-01	1350	53	bulk	17.1 (5)	58.9 (3)	19.1 (5)	-	4.8 (3)	-	0.28	-9.4 (10)	0,25	0,26	+0.23	0,09
3LP-02	1400	50	bulk	18.7 (4)	58.4 (3)	17.7 (5)	-	5.2 (3)	-	0.01	+1.4 (5)	0,25	0,28	+1.16	0,14
3LP-05	1450	30	bulk	23.9 (11)	58.5 (17)	18 (3)	-	-	-	0.08	-0.8 (4)	0,26	0,29	+0.70	0,11
Phl-harzburgite runs															
3LP-19	1150	43	bulk	-	61.15 (18)	22.20 (25)	-	7.58 (24)	9.1 (3)	0,16	-3.5 (5)				
3LP-14[a]	1250	48	bulk	3.5 (9)	62.0 (5)	22.6 (7)	-	5.4 (6)	6.6 (8)	1,14	-16.7 (10)				
3LP-18	1250	42	sandwich	29.7 (15)	46.5 (8)	14.7 (11)	-	4.7 (9)	4.4 (12)	0,48	-17 (5)	0,33	0,34	-0.11	0,09
3LP-13	1400	38	bulk	15.4 (13)	64.9 (11)	19.7 (18)	-	-	-	0.33	-6.7 (14)	0,26	0,30	+0.69	0,10
3LP-17	1400	19	sandwich	43.9 (19)	52.6 (8)	-	-	3.4 (21)	-	0,80	-10.5 (8)	0,29		+0.39	0,10

The numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in the term of the last unit cited. r² is the sum of weighted squared residual from mass balance calculation, excluding FeO. The experimental modes were obtained by mass balance calculations using the melt composition of the associated sandwich experiment (sandwich).

[a]Low-degree melts were not analyzed in bulk peridotite experiments (bulk) at 1200, 1250 and 1300 °C.

[b]FeO relative gains (+) or losses (-) determined by mass balance calculations and expressed in %.

[c]K_D is the distribution coefficient of FeO and MgO between olivine and liquid and orthopyroxene and liquide, considering all Fe as FeO.

[d]Oxygen fugacity conditions relative to the fayalite - magnetite - quartz buffer (O'Neill 1987) using the model of Barr and Grove (2010).

[e]Molar ratio determined using the model of Kress and Carmichael (1991).

IV.1.5.4. Analytical techniques

Phase compositions were analyzed with a Cameca SX100 electron microprobe at Laboratoire Magmas et Volcans (see Table 3 for melt compositions and Table 4 for mineral compositions). For anhydrous crystalline phases, a 15 kV voltage, a 15 nA current, counting times of 10 seconds and a focused electron beam were used. For phlogopite analyses, the beam current was decreased to 8 nA. To determine the fluorine content in phlogopite, we used a 15 nA current and a counting time of 30 seconds, leading to a detection limit of about 1000 ppm. Piston-cylinder apparatus currently do not permit to obtain glassy melt pools at 3 GPa both under anhydrous and hydrous conditions (Walter 1998; Tenner et al. 2012). Melt pools appear as heterogeneous quenched dendritic crystals mats. In order to obtain representative melt compositions, the beam size was increased from 5 to 20 µm whenever possible. Using this approach, raw analytical totals for melts range between 90 and 95 wt. %, increasing with experimental temperature. To obtain as many spots as possible in each experiment, successive surface polishing was done. Using mineral and melt compositions together with associated uncertainties, modal abundances were retrieved by mass balance calculations (Albarède and Provost 1977). The Fe content of capsules was determined using EMPA analyses performed close (~ 5 µm) to the silicate melt in order to estimate the oxygen fugacity of our experiments (Barr and Grove 2010). A 15 kV voltage, a 30 nA current and a counting time of 30 s on Fe were used, leading to a detection limit of ~ 450 ppm.

ICP-MS analyses are volumetrically more representative than EMPA analyses (Humayun et al. 2010). In order to check the efficiency of EMPA analyses on quenched dendritic crystals mat, we also performed analyses on an Agilent 7500 ICP-MS coupled to a 193 nm Excimer Resonetics M-50E laser ablation system. Previous studies (Humayun et al. 2010; Davis et al. 2011; Tenner et al. 2012) have demonstrated the reliability of LA-ICP-MS to analyze major elements. The beamsize ranged between 20 – 70 µm with a pulse frequency of 3 Hz. The background signal was first collected for 30 s, then the laser fired on the sample for 60 s. We followed the treatment procedure of Humayun et al. (2007; 2010) to quantify oxide abundances. NIST-610 (Pearce et al. 1997; Gagnon et al. 2008), BCR (Wilson 1997), BIR (Flanagan 1984) and ATHO (Jochum et al. 2000) were used as standards to obtain concentrations from intensities. However, we systematically neglected RSF (Relative Sensitivity Factors; Humayun et al. 2007) for the elements that are present in minor amounts in the glass standards (e.g. MgO in NIST-610).

To check the reliability of ICP-MS analyses, we analyzed a glassy melt composition from Condamine and Médard (2014) (sta09). All but one oxide compositions are identical within error. We observed a discrepancy on Na_2O between EMPA and ICP-MS analyses. Na_2O content derived from EMPA analyses is systematically lower (from -5 to -21 relative %, Table 3 and 4) and leads to overestimation of the melt fraction in mass balance calculations. Na is very sensitive to diffusion under the electron microprobe beam (Borom and Hanneman 1967), especially in hydrous charges (Kushiro 1972). For these reasons, we chose Na_2O analyses by ICP-MS for the final melt compositions. As

proposed by Tenner et al. (2012), when melts were analyzed both with EMPA and ICP-MS, we built the final composition using ICP-MS analyses for minor elements (Cr_2O_3 and MnO, for which detection limits are much lower on ICP-MS). Because quenching melts produced dendritic phlogopite, we also assume that TiO_2 and K_2O concentrations from ICP-MS analyses are more reliable than EMPA ones. Final melt compositions presented in Table 3 integrate TiO_2, Cr_2O_3, MnO, Na_2O and K_2O concentrations derived from ICP-MS analyses.

Since none of the melt pools successfully quenched to a glass, we were not able to analyze and quantify the H_2O content of silicate melts through Raman or IR spectrometry. Due to irregularities produced by crisscrossed dendritic crystals on the polished surface of melts, the sum of EPMA analyses cannot be used for the 'by-difference' method (Devine et al. 1995). Moreover, LA-ICP-MS major element analysis method using RSF calculations does not provide absolute element sum but only concentration ratios relative to SiO_2 (Humayun et al. 2007; Humayun et al. 2010). As a consequence, H_2O contents of melts were estimated using mass balance calculations. The experimental procedure is similar to the one used by Condamine and Médard (2014), where no water losses or gain were detected. Water content of phlogopite was determined by structural formula calculation (Rieder et al. 1998).

Table IV.3

Compositions of final melts in equilibrium with peridotite, determined by EMPA and LA-ICP-MS

T (°C)	Run	ϕ		*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Phlogopite-lherzolite experiments														
1200	3LP-11	0,008	EPMA	19	46.6 (9)	3.23 (23)	14.9 (7)	0.07 (4)	7.0 (4)	0.12 (4)	12.39 (10)	6.4 (10)	4.6 (12)	4.7 (10)
			ICP-MS	7	49.2 (15)	2.6 (5)	12.5 (13)	0.10 (6)	6.5 (8)	0.09 (1)	11.89 (3)	5.9 (7)	4.9 (6)	6.2 (11)
			Final		45.8 (9)	3.1 (5)	14.6 (7)	0.10 (6)	6.8 (4)	0.09 (4)	12.15 (12)	6.0 (7)	5.0 (6)	6.3 (7)
1250	3LP-10	0,039	EPMA	65	46.1 (10)	2.9 (3)	14.6 (7)	0.08 (5)	6.9 (4)	0.10 (5)	12.56 (18)	7.1 (4)	3.1 (5)	6.5 (7)
			ICP-MS	13	46.9 (13)	2.61 (20)	13.4 (9)	0.08 (1)	6.8 (5)	0.09 (1)	12.53 (23)	6.7 (8)	4.2 (6)	6.7 (5)
			Final		45.8 (10)	2.62 (19)	14.5 (7)	0.07 (1)	6.9 (4)	0.08 (1)	12.46 (21)	7.0 (4)	4.0 (6)	6.6 (6)
1300	3LP-04	0,089	EPMA	39	46.68 (20)	1.9 (4)	13.6 (4)	0.14 (8)	7.64 (18)	0.10 (4)	13.40 (16)	7.9 (8)	2.1 (4)	6.6 (6)
			Final		46.68 (20)	1.9 (4)	13.6 (4)	0.14 (8)	7.64 (18)	0.10 (4)	13.40 (16)	7.9 (8)	2.1 (4)	6.6 (6)
1350	3LP-01	0,172	EPMA	25	47.3 (6)	1.43 (28)	13.2 (4)	0.27 (6)	8.16 (14)	0.12 (5)	14.21 (13)	9.7 (8)	1.19 (20)	4.5 (6)
			ICP-MS	6	47.6 (4)	1.36 (2)	13.25 (27)	0.25 (1)	7.12 (10)	0.13 (1)	15.25 (12)	8.93 (16)	1.35 (3)	4.82 (9)
			Final		46.8 (4)	1.38 (2)	13.1 (3)	0.26 (1)	8.12 (15)	0.13 (1)	14.3 (5)	9.7 (7)	1.37 (3)	4.91 (9)
1400	3LP-02	0,197	EPMA	30	46.9 (6)	1.58 (14)	12.9 (4)	0.19 (6)	9.1 (3)	0.14 (5)	13.33 (13)	8.8 (12)	1.51 (25)	5.6 (8)
			ICP-MS	8	46.6 (5)	1.54 (6)	12.98 (27)	0.16 (8)	9.05 (10)	0.13 (1)	13.27 (12)	8.70 (14)	1.8 (3)	5.82 (25)
			Final		46.3 (5)	1.46 (1)	12.10 (29)	0.10 (7)	9.03 (21)	0.13 (1)	14.95 (27)	8.9 (6)	1.51 (4)	5.61 (16)
1450	3LP-05	0,255	EPMA	62	47.8 (12)	1.35 (21)	13.1 (8)	0.26 (7)	8.6 (6)	0.13 (4)	13.93 (14)	9.5 (22)	1.28 (27)	4.0 (15)
			ICP-MS	5	47.0 (4)	1.35 (3)	13.35 (23)	0.24 (2)	8.57 (13)	0.13 (1)	14.72 (9)	9.3 (3)	1.44 (8)	3.98 (13)
			Final		47.2 (4)	1.30 (3)	12.3 (4)	0.23 (2)	8.66 (28)	0.12 (1)	16.0 (4)	8.9 (7)	1.39 (8)	3.84 (13)
Phlogopite-harzburgite experiments														
1250	3LP-18	0,035	EPMA	30	45.0 (17)	2.2 (4)	14.8 (15)	0.06 (5)	6.6 (8)	0.13 (5)	13.8 (4)	8.6 (29)	1.2 (4)	7.5 (14)
			ICP-MS	6	45.3 (21)	2.09 (27)	14.0 (27)	0.14 (10)	6.4 (11)	0.11 (3)	13.9 (4)	9 (3)	1.3 (7)	7.5 (26)
			Final		44.5 (5)	2.13 (20)	14.5 (7)	0.22 (20)	6.4 (5)	0.08 (4)	13.6 (4)	9.1 (5)	1.30 (28)	8.1 (3)
1400	3LP-13	0,154	EPMA	22	46.1 (13)	1.69 (24)	14.3 (10)	0.18 (7)	10.6 (6)	0.15 (5)	13.39 (13)	5.4 (17)	0.87 (21)	7.4 (17)
			ICP-MS	7	45.7 (28)	1.6 (4)	14 (4)	0.31 (15)	10.6 (11)	0.16 (2)	12.9 (17)	5.8 (15)	1.3 (3)	7.4 (21)
			Final		45.4 (4)	1.53 (8)	13.7 (4)	0.14 (1)	10.03 (28)	0.16 (1)	16.71 (9)	4.2 (5)	1.03 (14)	7.1 (5)

Table IV.3 (suite)

Compositions of final melts in equilibrium with peridotite, determined by EMPA and LA-ICP-MS

T (°C)	Run	ϕ		*n*	H_2O[a]	Mg#[b]	CaO/Al_2O_3	K_2O/Na_2O
Phlogopite-lherzolite experiments								
1200	3LP-11	0.008	EPMA	19				
			ICP-MS	7				
			Final		4.54 (22)	0.76	0.41	1.26
1250	3LP-10	0.039	EPMA	65				
			ICP-MS	13				
			Final		3.1 (9)	0.763	0.49	1.64
1300	3LP-04	0.089	EPMA	39				
			Final		2.9 (5)	0.758	0.58	3.15
1350	3LP-01	0.172	EPMA	25				
			ICP-MS	6				
			Final		2.23 (17)	0.758	0.74	3.58
1400	3LP-02	0.197	EPMA	30				
			ICP-MS	8				
			Final		2.08 (5)	0.747	0.73	3.71
1450	3LP-05	0.255	EPMA	62				
			ICP-MS	5				
			Final		1.64 (7)	0.767	0.73	2.76
Phlogopite-harzburgite experiments								
1250	3LP-18	0.035	EPMA	30				
			ICP-MS	6				
			Final		3.1 (4)	0.79	0.63	6.21
1400	3LP-13	0.154	EPMA	22				
			ICP-MS	7				
			Final		3.01 (21)	0.748	0.31	6.87

All the compositions are normalized to 100 wt. % on a H_2O free basis. ϕ is the melt fraction (wt. %). n is the number of EPMA and LA-ICP-MS analyses. The numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in term of the last unit cited. CaO/Al_2O_3 and K_2O/Na_2O are given in term of oxide ratios. For each temperature, the melt compositions from EPMA and ICP-MS raw analyses are reported. The "Final" melt composition refers to the olivine corrected compositions built from both EPMA and ICP-MS analyses (see text for details). Sum corresponds to the original EPMA analytical total.

[a]H_2O content of melt determined from mass balance calculations.

[b]Mg# = Mg^{2+} / (Mg^{2+} + Fe^{2+} assuming all iron as Fe^{2+}.

Table IV.4

Compositions of phases in experiments, determined by EPMA (oxide wt. %).

Run	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O	Mg#
Phlogopite-lherzolite experiments																	
3LP-12	1150	ol	6	41.17 (20)				9.08 (20)	0.12 (5)	49.3 (3)	0.08 (3)			0.23 (4)			0.906
		opx	8	56.53 (25)	0.16 (4)	2.54 (23)	0.48 (6)	5.77 (16)	0.12 (4)	33.27 (26)	0.90 (6)	0.15 (3)		0.09 (4)			0.911
		cpx	5	52.53 (29)	0.52 (10)	5.7 (4)	0.85 (9)	3.09 (12)	0.10 (5)	16.1 (6)	19.6 (4)	1.57 (24)					0.903
		grt	5	42.11 (26)	0.34 (6)	21.93 (18)	2.11 (25)	7.38 (22)	0.30 (5)	20.19 (20)	5.64 (17)						0.83
		phl	5	40.2 (6)	1.42 (9)	14.82 (24)	0.96 (14)	3.47 (17)		23.3 (4)		0.81 (9)	10.0 (3)	0.12 (5)	0.51 (3)	4.25 (13)	0.923
3LP-07	1200	melt	not analyzed														
		ol	6	41.10 (19)		0.04 (1)		9.09 (21)	0.10 (5)	49.27 (28)	0.08 (3)			0.32 (6)			0,910
		opx	6	55.61 (23)	0.14 (3)	3.45 (25)	0.52 (10)	6.03 (17)	0.13 (5)	32.73 (22)	1.08 (13)	0.19 (3)		0.13 (6)			0,906
		cpx	5	53.4 (4)	0.38 (5)	4.8 (3)	1.04 (10)	3.90 (14)	0.10 (4)	17.0 (4)	17.7 (4)	1.69 (8)					0,900
		grt	6	42.03 (20)	0.40 (9)	21.67 (27)	2.06 (17)	7.38 (18)	0.27 (5)	20.59 (17)	5.60 (15)						0,841
		phl	5	40.0 (5)	1.52 (10)	15.28 (21)	1.03 (11)	4.05 (19)		22.9 (5)	0.10 (7)	0.62 (8)	9.5 (3)	0.22 (8)	0.53 (3)	4.25 (11)	0,917
3LP-11	1200	melt		45.8 (9)	3.1 (5)	14.6 (7)	0.10 (6)	6.8 (4)	0.09 (4)	12.15 (12)	6.0 (7)	5.0 (6)	6.3 (7)			4.54 (22)	0,760
		ol	6	41.05 (20)				8.98 (20)	0.09 (4)	49.7 (3)	0.09 (3)			0.14 (4)			0,908
		opx	7	56.2 (4)	0.18 (4)	3.33 (16)	0.28 (5)	6.11 (23)	0.08 (4)	32.5 (4)	1.03 (6)	0.33 (4)					0,905
		cpx	5	54.1 (4)	0.53 (5)	6.47 (17)	0.80 (9)	3.65 (14)		16.41 (16)	15.17 (27)	2.83 (10)					0,889
		grt	7	41.82 (27)	0.71 (18)	22.45 (24)	0.91 (14)	8.13 (19)	0.24 (5)	20.25 (28)	5.3 (5)	0.09 (4)					0,816
		phl	5	40.1 (3)	2.14 (11)	15.84 (16)	0.43 (8)	3.44 (17)		23.15 (25)		0.82 (8)	9.8 (4)			4.3 (4)	0,923
3LP-06	1250	melt	not analyzed														
		ol	9	41.22 (20)		0.05 (2)		8.98 (20)	0.13 (5)	49.18 (28)	0.12 (3)			0.32 (6)			0,907
		opx	8	55.64 (23)	0.13 (4)	3.53 (26)	0.52 (10)	5.87 (17)	0.12 (5)	32.8 (4)	1.14 (17)	0.16 (3)		0.13 (6)			0,909
		cpx	5	53.69 (23)	0.29 (4)	4.46 (6)	1.00 (8)	3.76 (13)	0.10 (4)	17.95 (16)	17.34 (27)	1.42 (8)					0,895
		grt	7	42.20 (27)	0.43 (7)	21.73 (15)	2.10 (23)	6.84 (18)	0.25 (5)	20.68 (17)	5.77 (21)						0,843
		phl	8	39.9 (4)	1.49 (10)	15.26 (27)	1.11 (19)	4.08 (19)		22.7 (4)	0.09 (5)	0.49 (15)	9.9 (3)	0.20 (8)	0.55 (3)	4.2 (8)	0,908

Table IV.4 (suite)

Compositions of phases in experiments, determined by EPMA (oxide wt. %).

Run	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O	Mg#
3LP-10	1250	melt		45.8 (10)	2.62 (19)	14.5 (7)	0.07 (1)	6.9 (4)	0.08 (1)	12.46 (21)	7.0 (4)	4.0 (6)	6.6 (6)			3.1 (9)	0,763
		ol	6	41.30 (20)		0.04 (3)		9.11 (21)	0.08 (4)	49.2 (3)	0.12 (3)			0.16 (4)			0,906
		opx	4	56.05 (25)	0.21 (5)	3.48 (28)	0.26 (5)	6.18 (24)	0.08 (4)	32.13 (29)	1.26 (12)	0.29 (4)		0.07 (4)			0,903
		cpx	4	53.95 (24)	0.44 (5)	5.97 (15)	0.71 (8)	3.74 (13)		17.39 (17)	15.57 (26)	2.16 (17)		0.07 (4)			0,892
		grt	4	42.30 (22)	0.47 (5)	22.59 (22)	0.96 (17)	7.48 (20)	0.25 (5)	20.6 (3=	5.26 (25)	0.06 (3)					0,831
		phl	8	39.8 (3)	2.21 (13)	15.90 (29)	0.62 (9)	3.75 (18)		22.63 (24)		0.58 (7)	10.2 (4)			4.3 (7)	0,915
3LP-03	1300	melt	not analyzed														
		ol	5	41.21 (22)		0.05 (2)	0.09 (5)	8.44 (20)	0.11 (5)	49.7 (3)	0.15 (3)			0.24 (4)			0,913
		opx	6	55.51 (26)	0.14 (4)	3.93 (16)	0.64 (8)	5.47 (14)	0.10 (5)	32.38 (17)	1.57 (25)	0.18 (7)		0.09 (4)			0,913
		cpx	6	53.15 (25)	0.28 (5)	4.76 (14)	1.02 (10)	3.57 (14)	0.09 (5)	18.60 (17)	17.43 (25)	1.12 (7)					0,903
		grt	5	42.19 (24)	0.35 (6)	21.56 (21)	2.64 (27)	6.16 (17)	0.22 (5)	20.96 (19)	5.91 (29)						0,858
		phl	6	40.1 (6)	1.80 (10)	15.70 (19)		3.90 (18)		22.8 (4)		0.28 (6)	10.7 (3)	0.14 (5)	0.60 (3)	4.0 (14)	0,912
3LP-04	1300	melt		46.68 (20)	1.9 (4)	13.6 (4)	0.14 (8)	7.64 (18)	0.10 (4)	13.40 (16)	7.9 (8)	2.1 (4)	6.6 (6)			2.9 (5)	0,758
		ol	6	41.15 (20)		0.06 (2)		8.62 (20)	0.10 (4)	49.8 (3)	0.14 (3)			0.15 (4)			0,911
		opx	5	55.81 (29)	0.13 (4)	3.54 (24)	0.36 (9)	5.72 (16)		32.56 (25)	1.65 (8)	0.23 (4)					0,910
		cpx	5	53.71 (22)	0.27 (4)	4.91 (14)	0.37 (22)	4.00 (20)	0.08 (4)	18.59 (18)	16.64 (26)	1.44 (7)					0,892
		grt	5	42.44 (20)	0.39 (7)	22.63 (27)	0.8 (4)	7.11 (27)	0.14 (5)	21.09 (28)	5.39 (14)						0,841
		phl	6	39.8 (3)	1.98 (17)	15.63 (22)	0.52 (18)	3.96 (19)		22.71 (25)	0.08 (6)	0.24 (5)	10.6 (3)	0.10 (5)	0.25 (13)	4.1 (5)	0,911
3LP-01	1350	melt		46.8 (4)	1.38 (2)	13.1 (3)	0.26 (1)	8.12 (15)	0.13 (1)	14.3 (5)	9.7 (7)	1.37 (3)	4.91 (9)			2.23 (17)	0,758
		ol	8	41.61 (22)		0.09 (2)	0.10 (5)	7.14 (19)	0.11 (5)	50.59 (29)	0.17 (4)			0.20 (6)			0,927
		opx	5	54.80 (28)	0.11 (4)	4.89 (8)	1.14 (11)	4.74 (16)	0.10 (5)	32.30 (21)	1.81 (8)	0.11 (3)					0,924
		grt	5	42.09 (23)	0.30 (8)	21.27 (21)	3.17 (19)	5.6 (3)	0.24 (5)	21.2 (3)	6.08 (21)						0,870
3LP-02	1400	melt		46.3 (5)	1.46 (1)	12.10 (29)	0.10 (7)	9.03 (21)	0.13 (1)	14.95 (27)	8.9 (6)	1.51 (4)	5.61 (16)			2.08 (5)	0,747
		ol	5	41.44 (23)		0.10 (2)	0.08 (4)	7.60 (20)	0.12 (5)	50.49 (26)	0.16 (4)						0,922
		opx	5	54.7 (3)	0.11 (4)	4.57 (29)	0.94 (11)	5.42 (17)	0.09 (5)	32.12 (27)	1.90 (10)	0.15 (3)					0,914
		grt	4	42.16 (23)	0.29 (4)	21.00 (14)	3.07 (24)	6.00 (18)	0.22 (5)	21.27 (29)	5.99 (25)						0,863
3LP-05	1450	melt		47.2 (4)	1.30 (3)	12.3 (4)	0.23 (2)	8.66 (28)	0.12 (1)	16.0 (4)	8.9 (7)	1.39 (8)	3.84 (13)			1.64 (7)	0,767
		ol	16	41.46 (20)		0.13 (2)	0.11 (4)	7.10 (19)	0.10 (5)	50.6 (3)	0.22 (4)			0.27 (6)			0,927
		opx	12	54.1 (4)	0.11 (4)	5.5 (4)	1.16 (14)	5.077 (16)	0.11 (5)	31.92 (23)	1.85 (13)	0.13 (3)		0.10 (6)			0,918

Table IV.4 (suite)

Compositions of phases in experiments, determined by EPMA (oxide wt. %).

Run	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O	Mg#
Phlogopite-harzburgite experiments																	
3LP-19	1150	ol	5	40.80 (22)		0.08 (7)		9.3 (7)		49.7 (4)	0.07 (3)						0,905
		opx	8	56.30 (27)	0.14 (4)	2.5 (4)		6.31 (28)		33.86 (21)	0.83 (8)	0.09 (3)					0,905
		grt	6	41.9 (4)	0.52 (11)	23.1 (3)		8.34 (27)		20.30 (24)	5.9 (4)						0,813
		phl	5	41.5 (3)	1.0 (5)	14.2 (4)		3.86 (17)		24.4 (5)		0.30 (6)	10.6 (3)			4.3 (13)	0,918
3LP-14	1250	melt	not analyzed														
		ol	8	41.36 (21)		0.07 (6)		8.18 (19)	0.12 (5)	50.1 (4)	0.08 (3)			0.11 (4)			0,916
		opx	6	55.61 (23)	0.11 (5)	3.82 (15)	0.65 (6)	5.20 (16)	0.11 (4)	33.69 (24)	0.73 (8)	0.07 (3)					0,920
		grt	4	42.39 (19)	0.24 (4)	22.44 (15)	1.97 (10)	6.43 (17)	0.23 (5)	22.8 (3)	3.48 (23)						0,863
		phl	10	39.9 (3)	1.30 (8)	15.9 (3)	1.38 (24)	3.15 (15)		23.4 (3)		0.15 (4)	10.66 (28)			4.2 (8)	0,930
3LP-18	1250	melt		44.5 (5)	2.13 (20)	14.5 (7)	0.22 (20)	6.4 (5)	0.08 (4)	13.6 (4)	9.1 (5)	1.30 (28)	8.1 (3)			3.1 (4)	0,790
		ol	8	41.36 (22)		0.06 (2)		7.86 (17)	0.10 (4)	50.50 (25)	0.11 (3)						0,920
		opx	8	56.1 (4)	0.16 (4)	3.37 (17)	0.14 (4)	5.37 (25)	0.10 (4)	33.06 (21)	1.58 (10)	0.13 (3)					0,916
		grt	3	42.4 (3)	0.41 (10)	22.33 (15)	1.65 (9)	6.5 (5)	0.29 (5)	21.74 (25)	4.8 (6)						0,857
		phl	8	40.14 (27)	1.98 (25)	15.82 (29)	0.38 (13)	3.06 (16)		23.32 (24)		0.23 (5)	10.8 (3)			4.26 (26)	0,931
3LP-13	1400	melt		45.4 (4)	1.53 (8)	13.7 (4)	0.14 (1)	10.03 (28)	0.16 (1)	16.71 (9)	4.2 (5)	1.03 (14)	7.1 (5)			3.01 (21)	0,748
		ol	8	41.28 (20)		0.21 (13)	0.11 (5)	7.93 (19)	0.12 (4)	50.0 (4)	0.07 (3)			0.34 (4)			0,918
		opx	3	53.1 (6)	0.12 (4)	6.2 (5)	0.87 (7)	6.01 (17)	0.11 (4)	32.9 (7)	0.50 (5)	0.05 (3)		0.13 (4)			0,907
Thick sandwich experiment																	
3LP-17	1400	melt		46.26 (20)	1.74 (4)	14.1 (3)	0.14 (1)	7.7 (5)	0.08 (1)	13.4 (4)	4.1 (7)	0.76 (3)	8.96 (19)			2.77 (12)	0,764
		ol	10	41.36 (27)		0.11 (2)	0.08 (4)	8.05 (19)	0.08 (4)	50.06 (29)	0.07 (3)			0.19 (6)			0,917
		grt	6	42.93 (20)	0.27 (4)	21.78 (20)	2.73 (12)	5.93 (16)	0.14 (5)	23.95 (18)	2.27 (9)						0,878

All mineral compositions are normalized to 100%. The H_2O content of phlogopites was determined by structural formula calculations (Rieder et al. 1998). Sum corresponds to the original EPMA analytical total. Melt compositions correspond to the final melt compositions reported in Table 3. *n* is the number of EPMA analysis; the numbers in parenthesis are 2σ standard deviations, given in the term of the last unit cited. The "thick sandwich" experiment correspond to the experiment performed in order to check the reliability of our olivine overgrowth correction.

IV.1.6. Results

IV.1.6.1. Phase assemblages and textures

Typical textures of our experiments are shown in Fig. 2. No melt was found at grain boundaries at 1150 °C so the solidus temperature is estimated between 1150 and 1200 °C. In all experiments, grain growths were observed, especially at high temperature where grain sizes are about 10 times larger than in the starting material (≤ 5 μm). Equilibrium phlogopite is still present at 1300 °C. At higher temperatures, phlogopite was found only as quench crystals. Quench phlogopites exhibit systematically lower Mg# (84.2 at 1350 °C versus 91.2 at 1300 °C in the phlogopite-lherzolite) than coexisting phases and are enriched in CaO and Na_2O compared to equilibrium phlogopites. Clinopyroxene is in equilibrium with melt up to 1300 °C. In runs at higher temperature, quench overgrowths of clinopyroxene are visible around orthopyroxene. Garnet is present in the residue up to 1400 °C and systematically appears as poikilitic grains but does not show significant chemical heterogeneities (see standard deviations in Table 4). Despite the low thermal gradient in our capsule (15 – 20 °C), we observed a clear mineral segregation at high temperature (≥ 1350 °C): only olivine is in contact with partial melt at the hotspot of the capsule, whereas orthopyroxene, clinopyroxene, garnet ± phlogopite were jointly present at the coldest part of the capsule. Since there is no chemical variation for a given phase throughout the charge, we ascribe this segregation to thermal compaction (Lesher and Walker 1988), as already described in numerous high-pressure experiments (e.g. Grove et al. 2006).

IV.1.6.2. Attainment of equilibrium

Assessment of equilibrium within experiments can be first made from observation of 2σ standard deviations on mass balance calculations (Table 2) and phase compositions (Table 3 and 4). Analytical dispersion for a given mineral is always lower or similar than the 2σ standard deviation derived from counting statistics. The duration of runs decrease from 112 to 30 h with increasing temperature and is similar to durations from experimental studies at identical pressure – temperature conditions (Walter 1998; Tenner et al. 2012). The $K_D^{Mg\text{-}Fe}$ exchange coefficients between olivine and liquid (Roeder and Emslie 1970) range between 0.25 and 0.34 and are in good agreement with the model of Toplis (2005), indicating that our experiments closely approached chemical equilibrium. The $K_D^{Mg\text{-}Fe}$ coefficients between orthopyroxene and liquid range between 0.26 and 0.35 whereas the $K_D^{Mg\text{-}Fe}$ between clinopyroxene and liquid range between 0.38 and 0.39 (Table 2). This shows that our experiments are close to chemical equilibrium, despite the mineral segregation observed at high temperature (Kinzler 1997; Gaetani and Grove 1998).

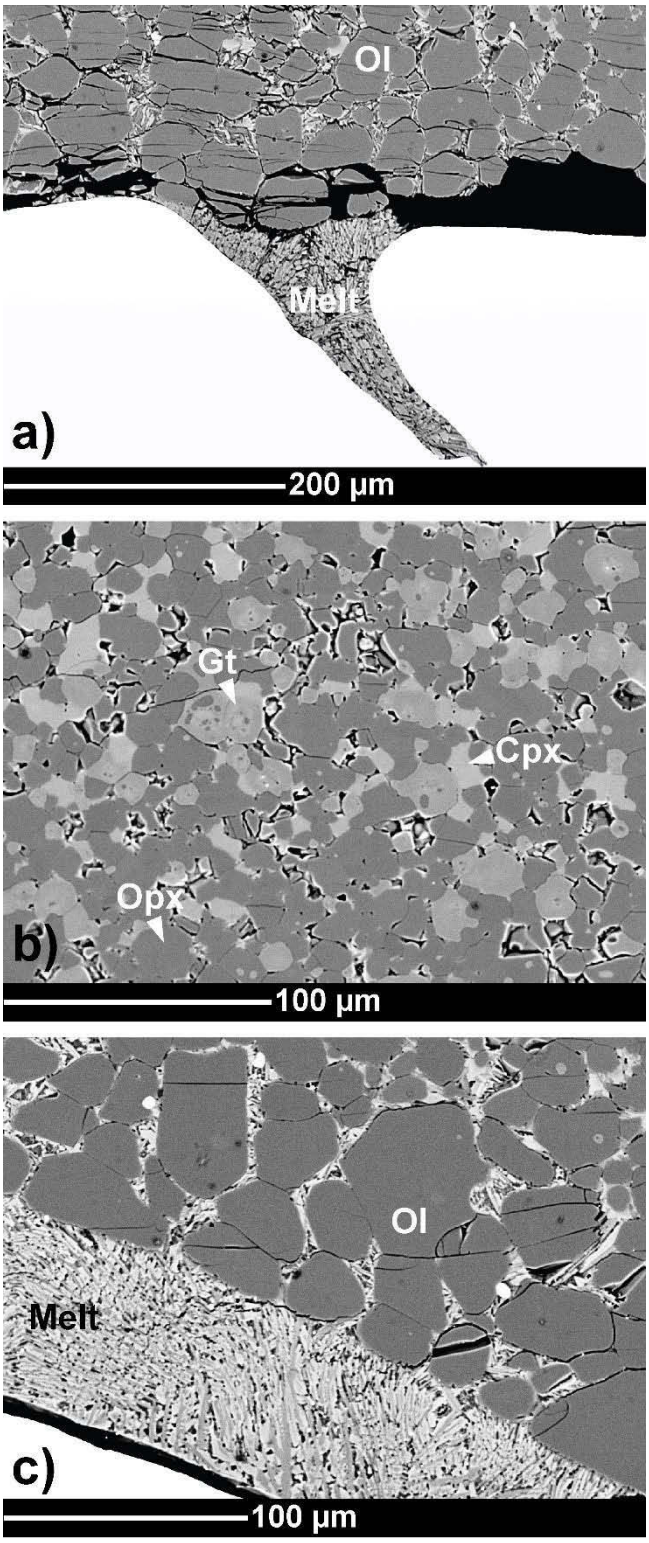

Figure IV.2. Backscattered electron images showing typical textures of our experiments. **a)** Melt extracted using small thermal gradients at 1350°C, and surrounded by olivine (Ol) grains. **b)** Mineral assemblage at 1350°C showing clinopyroxene (Cpx), orthopyroxene (Opx) and poikilitic garnet (Gt). Note that olivine is not present but concentrated at the hotspot of the capsule. **c)** Melt segregated at the bottom of the capsule at 1400°C and quenched to a heterogeneous dendritic crystals mat.

One sandwich experiment was performed at each of the lowest investigated temperatures (1200, 1250 and 1300 °C) to determine the equilibrium melt compositions in both lherzolite and harzburgite sources, following the MISE technique (Hirschmann and Dasgupta 2007). Successive experiments were performed in 50 °C steps, from high to low temperatures, allowing an approach to equilibrium with a small number of iterations. For each temperature, a provisional melt composition was calculated using

partition coefficients from the experiment at the next highest temperature (e.g. melt and mineral compositions from 3LP-01 at 1350 °C used for the experiment 3LP-04 at 1300 °C). Fig. 3 shows the final melt compositions together with the theoretical compositions of the next hypothetical iteration calculated from the MISE technique. Computed compositions are in very good agreement with experimental melts, indicating a near equilibrium achievement: most of computed oxide concentrations are identical within error to the experimental melt compositions. This is not exactly true for FeO contents because of non-negligible losses in some experiments (Table 2).

FeO relative variations were determined using mass balance calculations (Table 2). Except for 3LP-10, 3LP-14 and 3LP-18 where substantial losses were noticed and slightly affect the melt composition (Fig. 3), FeO relative gains or losses range between -9.4 and +4.4 %. These values are within the errors caused by mass balance calculations and starting material uncertainties. The Fe content of the capsules varies from 0.08 to 0.39 wt. %, indicating oxygen fugacity values ranging between -0.2 and +1.2 log unit relative to the fayalite – magnetite – quartz (FMQ) buffer (Barr and Grove 2010; O'Neill 1987). At those oxygen fugacities, the model of Kress and Carmichael (1991) indicates that the $Fe^{3+}/\sum Fe$ ratio of the silicate melts should be 0.10 ± 0.02. These oxidizing conditions are similar to the conditions determined for typical continental xenoliths (Ionov and Wood 1992; Frost and McCammon 2008) and in good agreement with the oxidation state of mantle-derived basalts (Bézos and Humler 2005). Kägi et al. (2005) demonstrated that a double capsule setup can stop H_2O loss from experimental charges. Our experiments also demonstrate that the AuPd double capsule setup, under oxidizing conditions (near FMQ buffer), can strongly limit Fe losses in H_2O-bearing systems.

During data processing of the melt analyses, two main issues have been identified. The first one is recrystallization of the melt through dendritic growth. This leads to compositional heterogeneities in the extracted melt pools. This problem can be overcome by using defocused beam during EPMA analyses or volumetric ICP-MS analyses (see Methods above). However, melt pools also suffer from brief chemical diffusion between partial melt and adjacent crystals that grew during quench. Mantle melts derived from experiments in the garnet stability field are more magnesian than melts derived from experiments in the spinel stability field (e.g. Baker and Stolper 1994; Walter 1998). Melts from the garnet stability field are then more sensitive to rapid overgrowth of quench olivine rims on olivine crystals (Falloon et al. 2001). Textural evidences indicate that only olivine is in contact with the quenched melt (Fig. 2) in all experiments. Consequently, quench-modified melt compositions were corrected by incremental addition of equilibrium (i.e. from the same experiment, unaffected by quench overgrowths) olivine (Lundstrom 2003; Van den Bleeken 2011). EPMA analyses were first normalized to 100 wt. % on a volatile-free basis. The 'equilibrium' olivine was then added in each EPMA and ICP-MS melt analysis until MgO contents reach the maximum MgO concentration observed in melt analyses (an average of at least 5 analyses). We so assume that these

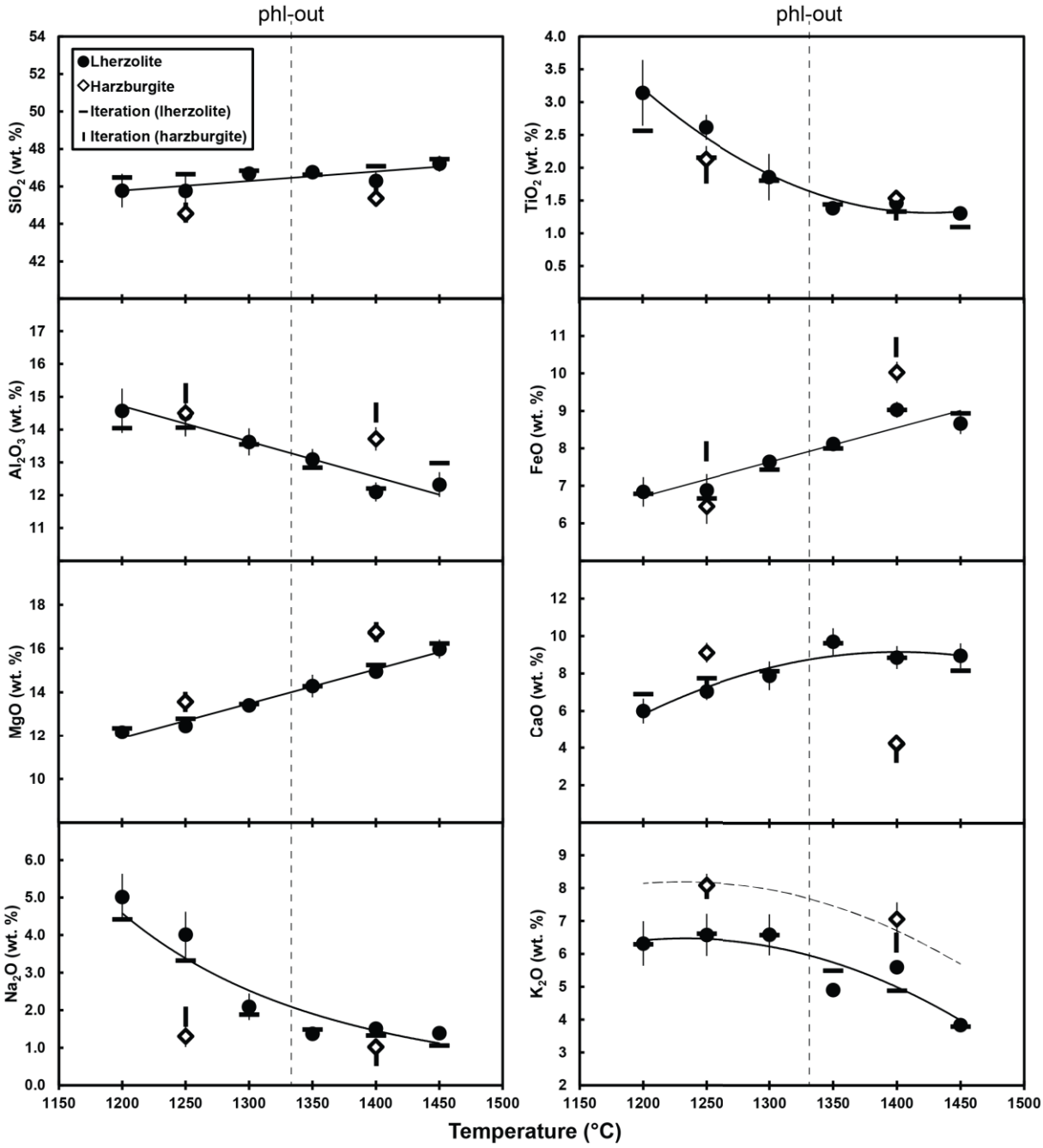

Figure IV.3. Melt compositions at 3 GPa as a function of temperature. All compositions are normalized to 100 wt. % anhydrous using both EMPA and ICP-MS analyses (see methods for details). Continuous curves and straight lines are best fits for phlogopite-lherzolite derived melts. The dashed curve fit on the K_2O plot illustrates the K_2O buffering in a phlogopite-harzburgite assemblage and is based on the phlogopite-lherzolite fit. The approximate phlogopite-out temperature is also reported. Calculated melts from the MISE technique (Hirschmann and Dasgupta 2007) are reported to demonstrate the near equilibrium achievement of our experiments. Error bars for the provisional compositions are not reported for clarity but are similar to error bars representing 2σ standard deviations of final melt compositions.

highest values correspond to unmodified quench melts. It must be noted that, in all experiments, melt analyses with the highest MgO content show near-equilibrium olivine – liquid exchange coefficients (i.e. $K_D^{Mg\text{-}Fe} = 0.30 \pm 0.03$). Finally, K_D coefficients were computed from the Toplis (2005) model for

all analyses, and analyses with K_D more than 10 % off from the calculated K_D were discarded. As expected, the correction for quench-olivine modification is less important with decreasing temperature, from an average of 5.3 wt. % olivine added at 1450 °C (3LP-05) to 1.5 wt. % at 1350 °C (3LP-04). The success of such a process is illustrated by the clear decrease in oxide variabilities compared to uncorrected values, most notably on SiO_2, Al_2O_3 and MgO (Table 3).

A special experiment (3LP-17) was conducted in order to check the reliability of our approach. In this experiment, a thick melt layer was placed at the base of the capsule. After quench, a profile was analyzed from the bottom to the top of the layer (about 350 µm long). Whereas the Al_2O_3 content of the melt unaffected by quench modification is 14.1 ± 0.3 wt. %, the average Al_2O_3 content of the melt near the peridotite layer (< 50 µm) increases to 15.5 ± 0.5 wt. %. MgO content decreases from 13.4 ± 0.4 wt. % down to 9.5 ± 1.4 wt. % near the peridotite layer. On the other hand, SiO_2 increases from 46.3 ± 0.2 wt. % up to 48.7 ± 1.0 wt. %. As shown with these three most affected elements, the 2σ standard deviations of melt compositions widely increases near the peridotite layer (< 50 µm), illustrating the influence of quench-growth of olivine analyses heterogeneity. FeO is not affected because the FeO content of melts and olivines are similar. At lower temperatures (1300 – 1200 °C), because the sandwich experiment setup preserves thick melt layers, no correction was required.

IV.1.6.3. Mineral compositions

With increasing temperature, olivine and orthopyroxene Mg# [Mg / (Mg + Fe); considering all iron as Fe2+] increase from 0.90 to 0.93 (Table 4), despite non-negligible Fe losses in some experiments (Table 2). These values are similar for both lherzolite and harzburgite sources at a given temperature. Additionally, Al_2O_3, Cr_2O_3 and CaO contents of both phases slightly increase except at 1350 °C (3LP-01; lherzolite source) where Fe losses clearly affected the minerals chemistry. At a given temperature, Al_2O_3 and Cr_2O_3 are more enriched in mineral phases in the harzburgite than in the lherzolite. Clinopyroxene Mg#'s range between 0.88 and 0.91 and Al_2O_3 and CaO contents decrease with increasing temperature. From subsolidus conditions to 1400 °C, Mg# of garnet increase from 0.83 to 0.87. Its Cr_2O_3 content increases (2.1 – 3.1 wt. %) together with CaO. On the contrary, Al_2O_3 and MnO contents decrease continuously.

Phlogopite Mg# scatter between 0.91 and 0.92 but there is a clear decrease of both MgO and FeO contents as a function of temperature between 1150 – 1300 °C. Comparison of lherzolite residual phlogopite at 1150 °C and at 1 (Condamine and Médard 2014) and 3 GPa indicates that, at identical Mg#, phlogopite from 3 GPa experiments is more magnesian (23.5 vs 21.9 wt. % MgO). On the contrary, the pressure decreases the TiO_2 (1.4 vs 2.5 wt. %), Al_2O_3 (14.9 vs 17.0 wt. %) and Cr_2O_3 (1.0 vs 1.5 wt. %) contents of the phlogopite. The F content of phlogopite increases slightly from 0.5 to 0.6 wt. % between 1150 and 1300 °C (Table 4).

IV.1.6.4. Melt compositions

On a H_2O-free basis, partial melts from the phlogopite-lherzolite are SiO_2-poor (Table 3, Fig. 3). Despite the wide range of melting degrees investigated (ϕ = 0.008 – 0.256; T = 1200 – 1450 °C), SiO_2 content of the melts remains nearly constant at 45.8 – 47.2 wt. %. This is very close to melt compositions from anhydrous partial melting of garnet-peridotite (e.g., Kushiro 1996). The melts derived from the phlogopite-harzburgite have even lower silica content (44.5 – 45.4 wt. %). All melts are silica-undersaturated (nepheline and leucite normative). FeO concentrations in the lherzolite-derived melts range between 6.8 and 9.0 wt. % and MgO between 12.1 – 16.0 wt. %. Mg# of melts range from 0.75 to 0.77.

The Al_2O_3 content of the lherzolite-derived melts decreases slightly with temperature which is opposite to the 1 GPa trend, ranging from 14.6 to 12.1 wt. % and shifting to higher alumina contents for the harzburgite-derived liquids (14.1 wt. %). The CaO concentration exhibits the most important shift between lherzolite- and harzburgite-derived melts. At 1400 °C, melts deriving from lherzolite and harzburgite sources contain 8.9 and 4.2 wt. % CaO, respectively. Moreover, CaO content shows a concave downward behavior with a maximum (9.7 wt. %) located at 1350 °C, corresponding to the clinopyroxene-out temperature in the phlogopite-lherzolite. Because of the absence of clinopyroxene in the harzburgite source, CaO content of derived melts decreases with increasing temperature. As a consequence, CaO/Al_2O_3 ratio ranges between 0.41 and 0.74 for the lherzolite-derived melts and 0.31 – 0.63 for the harzburgite-derived melts. Contrary to experiments at 1 GPa (Condamine and Médard 2014) TiO_2 shows an incompatible behavior, with a maximum of 3.1 wt. % in the lherzolite-derived melts.

Melts from the phlogopite-lherzolite can be classified as foiditic to trachybasaltic from low- to high-degree of melting. Melts from the phlogopite-harzburgite are basanitic, according to their olivine normative content (Le Bas and Le Maitre 1986). Up to moderate degrees of melting (≤ 15 wt. %), K_2O content of melts remains constant due to a buffering effect of residual phlogopite (Condamine and Médard 2014). In the lherzolite-derived liquids, the K_2O content is buffered at about 6.5 wt. % (6.3 – 6.6 wt. %; Fig. 3). Above the phlogopite-out reaction, K_2O content decreases continuously with increasing temperature. In the harzburgite-derived melts, we observed a K_2O content at 1400 °C (above phlogopite-out) of 7.1 wt. %, whereas the melt in equilibrium with residual phlogopite contains 8.1 wt. % K_2O. All melts are potassic ($K_2O/Na_2O > 1$) and reach ultrapotassic features ($K_2O/Na_2O > 2$ and $K_2O > 3$ wt. %; Foley et al. 1987) only at degrees of melting ≥ 5 wt. % in the lherzolite-source because of the incompatible behavior of Na_2O at lower temperature. In the harzburgite source, due to depletion of Na_2O (at 1400 °C, 1.5 vs 1.0 wt. % Na_2O in lherzolite and harzburgite derived melts, respectively), an extrapolation of our data to lower temperatures suggest that all melt should exhibit ultrapotassic feature, even at the very first degrees of melting (Fig. 3).

IV.1.6.5. Modal evolution and melting reactions

The phlogopite mode decreases linearly between 1150 and 1300 °C in the lherzolite from 9.7 to 3.5 wt. % (Fig. 4). Using the slope of phlogopite modal evolution in a phase proportions versus degree of melting diagram, we estimate the final breakdown temperature at about 1340 °C. Olivine abundance increases slightly between 1150 and 1300 °C (57.5 – 58.8 wt. %). Orthopyroxene mode increases from 15.4 to 19.9 wt. % between 1150 and 1350 °C. Clinopyroxene decreases from 8.9 wt. % and breakdowns below 1350 °C. After clinopyroxene-out, there is a shift in the modal evolution of olivine and orthopyroxene which start to decrease. Compared to the lherzolite source, the harzburgite does not crystallize clinopyroxene and is richer in olivine and orthopyroxene at a given temperature. For example, at 1400 °C, olivine mode is 64.9 wt. % in the harzburgite while it is 58.4 wt. % in the lherzolite. No more garnet is present in the harzburgite residue at 1400 °C whereas 5.1 wt. % is still present in the lherzolite residue.

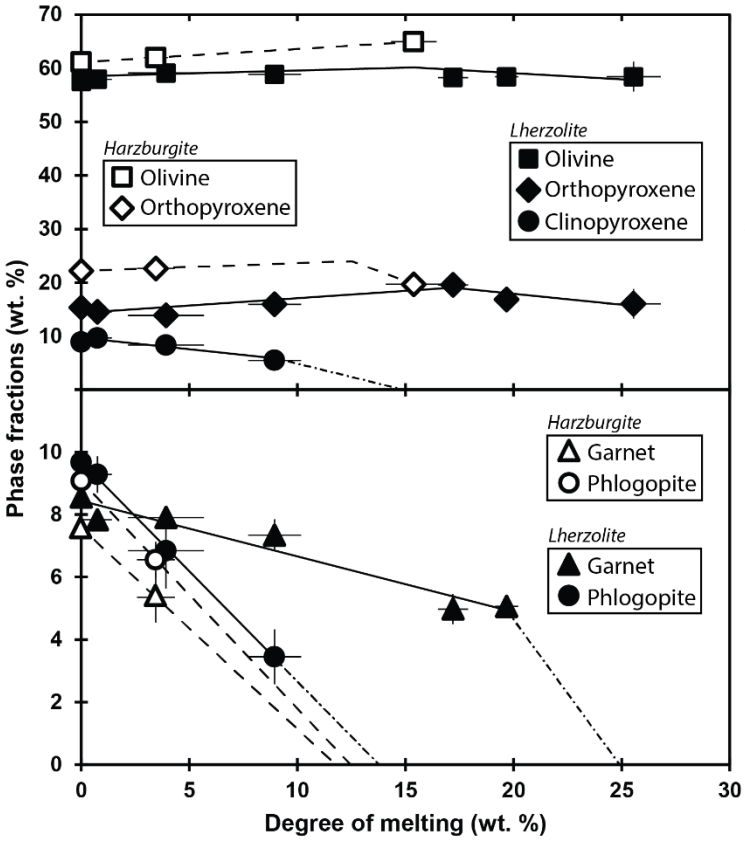

Figure IV.4. Modal evolution of the phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite sources at 3 GPa as a function of melt fraction. Error bars are 2σ standard deviations of mass balance calculations. Best fits are represented as continuous and dashed straight lines (for lherzolite and harzburgite, respectively) and are divided for olivine and orthopyroxene on each side of the clinopyroxene-out. Dashed and dotted straight lines for phlogopite, clinopyroxene and garnet fits illustrate their continuous disappearance.

Melting reactions were quantified from the phase proportions reported in Table 2 and the modal evolution as a function of degree of melting (Fig. 4) (Baker and Stolper 1994). We divided partial melting in discrete segments according to phase disappearance and used linear fits. As shown on Fig. 4, it is possible to construct a reaction between 1150 and 1350 °C bracketing the continuous disappearance

of phlogopite. Modal abundance at 1150 °C was taken as sub-solidus conditions. The continuous phlogopite breakdown reaction in the lherzolite in the garnet stability field can be written as:

0.59 (± 0.03) phlogopite + 0.52 (± 0.12) clinopyroxene + 0.18 (± 0.04) garnet = 0.06 (± 0.04) olivine + 0.23 (± 0.12) orthopyroxene + 1.00 (± 0.10) melt (1)

At 1350°C, no more phlogopite and clinopyroxene are present in the residue, so that orthopyroxene becomes reactant according to the following reaction (1350 – 1450 °C):

0.40 (± 0.04) orthopyroxene + 0.03 (± 0.02) olivine + 0.57 (± 0.16) garnet = 1.00 (± 0.05) melt (2)

In the phlogopite-harzburgite, the continuous reaction between 1150 and 1250 °C is:

0.93 (± 0.05) phlogopite + 0.46 (± 0.04) garnet = 0.25 (± 0.01) olivine + 0.14 (± 0.04) orthopyroxene + 1.00 (± 0.04) melt (3)

In reaction (1), the incongruent melting of phlogopite produces both olivine and orthopyroxene together with silicate melt, as already suggested in other phlogopite-bearing peridotite systems (Bravo and O'Hara 1975; Thibault et al. 1992). For H_2O-bearing, phlogopite-free peridotite at similar pressures (~ 3 GPa), olivine is however a reactant (Hall 1999; Tenner et al. 2012), contrary to lower pressure (Baker and Stolper 1994). The switch from reactant to product for olivine (coupled with the inverse switch for orthopyroxene) occurs around 2 GPa, slightly below the spinel – garnet transition (Kinzler 1997). The difference between phlogopite-bearing and phlogopite-free systems can be explained by the production of olivine during phlogopite breakdown (e.g. Modreski and Boettcher 1972).

IV.1.7. Discussion

IV.1.7.1. Phlogopite stability in the mantle

The stability of phlogopite in mantle compositions was first investigated by Yoder and Eugster (1954). Yoder and Kushiro (1969) determined that the maximum stability of end-member phlogopite, in the absence of a fluid phase, is located at 1300 – 1325 °C at 1 GPa and above 1350 °C at 3 GPa (Fig. 5). In a Fe-free phlogopite + enstatite assemblage, Modreski and Boettcher (1972) determined the breakdown of phlogopite at ~1120 °C at 1 GPa and slightly below 1350 °C at 3 GPa under water-undersaturated conditions. At pressures above 4 GPa, the two curves merge (Sato et al. 1997), indicating that enstatite does not have any more influence on phlogopite stability. This probably reflect a change in melting reaction, from phl + opx = ol + melt at lower pressure to phl + ol = opx + melt at higher pressure (Fig. 5). Using a simplified spinel lherzolite + 10 wt.% of phlogopite, Wendlandt and Eggler (1980b) determined that the solidus temperature and the phlogopite breakdown temperature are identical at 1 GPa but differ significantly at 3 GPa: solidus at 1170 °C and phlogopite breakdown at 1230 °C. More recently, Conceição and Green (2004) worked on a metasomatized phlogopite + pargasite

peridotite and located the phlogopite breakdown curve at ~ 1060 °C at 1 GPa and ~1210 °C at 3 GPa. As a consequence, phlogopite would be stable ~ 25°C above the solidus at 1 GPa. The stability range of phlogopite at 3 GPa from Conceição and Green (2004) cannot be compared to our results because their experiments were water-saturated, which decreases the solidus position compared to our water-undersaturated conditions. Only Sato et al. (1997) worked with a natural composition to investigate the stability of pure phlogopite and of a phlogopite + enstatite assemblage. Their results are similar than synthetic systems. Combining our present results with those from Condamine and Médard (2014), we report here the stability of phlogopite in a natural mantle composition (Fig. 5). Natural F-bearing phlogopite is stable above the peridotite solidus for a temperature range > 150 °C both at 1 and 3 GPa. This melting interval where phlogopite is present as a residual phase is much larger than previously proposed. This indicates that moderate-degrees of melting (up to 15 wt. %) can be in equilibrium with hydrous phases in the mantle, and thus bear the geochemical signature of residual hydrous mantle phases.

Such differences in the stability and melting interval of phlogopite can be explained by the influence of F and other stabilizing elements such as Ti in phlogopite. Peterson et al. (1991), Tareen et al. (1995, 1998) and Motoyoshi and Hensen (2001) investigated the role of F and Ti on the stability of phlogopite in crustal rocks. They showed that F- and Ti-rich phlogopites are systematically stable at higher temperatures than in F- and Ti-free systems (Vielzeuf and Clemens 1992). They noticed a difference of ~100 °C and that the effects of F and Ti are additive on the breakdown temperature. Except for Sato et al. (1997), the previous studies on mantle phlogopite stability only used synthetic and F-free phlogopites. This is a key point to explain such a difference compared to our study. The F content of phlogopite in experiments at 1 GPa (Condamine and Médard 2014) increases from 0.3 to 0.8 wt. % between 1000 (subsolidus) and 1150 °C. At 3 GPa, phlogopite also becomes enriched in F with temperature (0.5 to 0.6 wt. % between 1150 and 1300 °C) (Table 4). The range of F concentration in experimental phlogopites is in good agreement with the concentrations observed in phlogopites from upper mantle xenoliths (mean of 0.5 wt. % F) (Aoki et al. 1981; Smith 1981). As a consequence, the phlogopite stability field drawn between 1 and 3 GPa in Fig. 5 is relevant for natural phlogopite peridotite mantle.

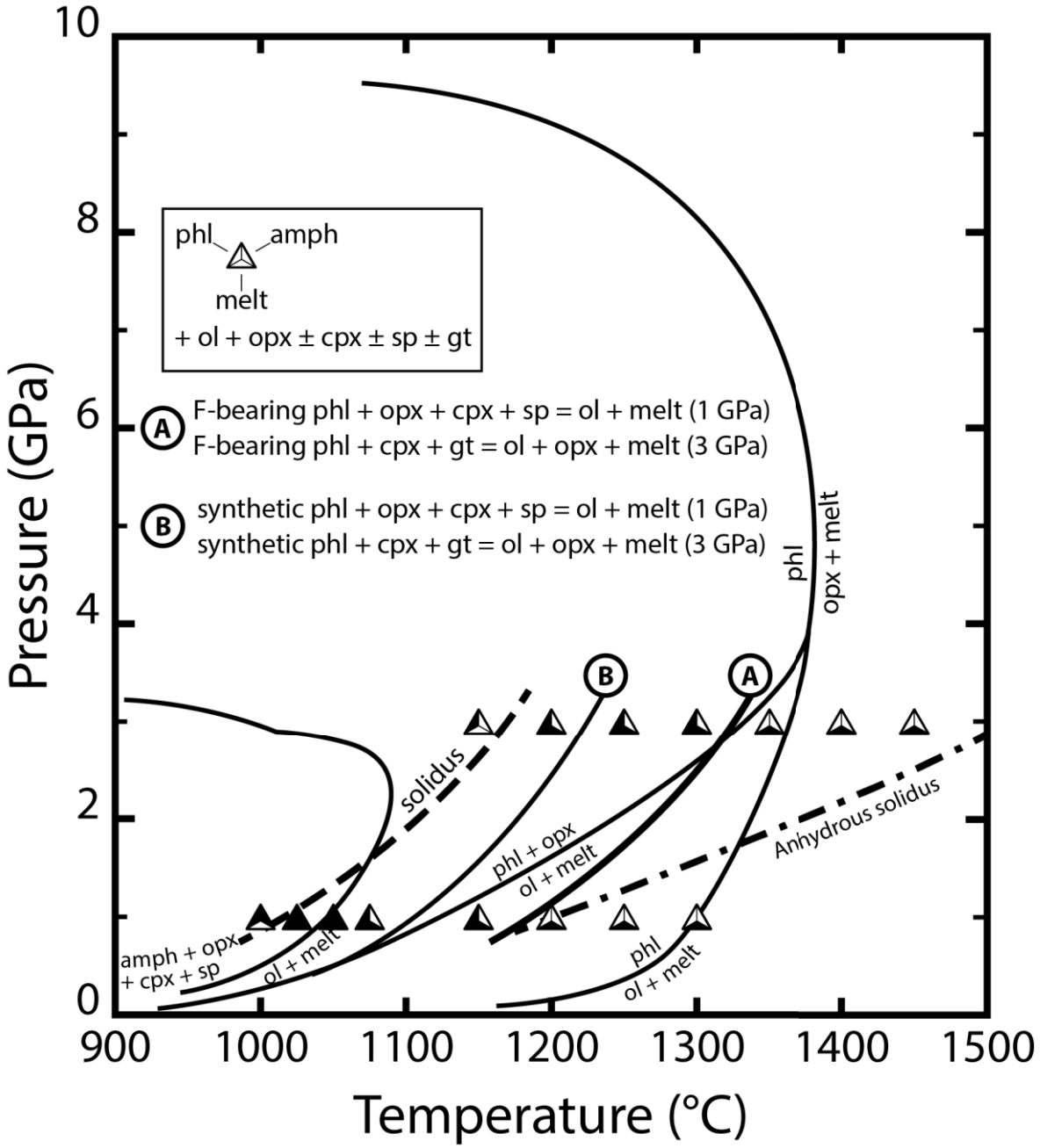

Figure IV.5. Phlogopite stability diagram as a function of pressure and temperature from our experiments and previous studies. The subsolidus peridotite contains olivine (ol) + orthopyroxene (opx) + clinopyroxene (cpx) + spinel (sp) + phlogopite (phl) + amphibole (amph) at 1 GPa and olivine + orthopyroxene + clinopyroxene + garnet (gt) + phlogopite at 3 GPa. (A) is the breakdown curve of natural F-bearing phlogopite in a peridotitic assemblage as determined in this study. The dashed curve between 1 and 3 GPa represents the associated solidus position. Data at 1 GPa are from Condamine and Médard (2014). For comparison, the anhydrous solidus of peridotite is drawn as a dashed and dotted curve (Hirschmann 2000). The phlogopite breakdown curve represents the maximum stability of pure phlogopite (Yoder and Kushiro 1969; Sato et al. 1997; Trønnes 2002). The phlogopite breakdown curve in a phlogopite + enstatite system is from Modreksi and Boettcher (1972) and Sato et al. (1997). The change in melting reaction, from phl + opx = ol + melt at low pressure to phl + ol = opx + melt at high pressure is also reported. The curve (B) is compiled from peridotite + phlogopite assemblages (Wendlandt and Eggler 1980; Conceição and Green 2004). The amphibole breakdown curve in pyrolite is from Niida and Green (1999).

F is substituted for (OH) in the mica and amphibole structures because F^- and OH^- have similar ionic radi (e.g., Aoki et al. 1981). The F/(F+OH) ratio increases from 0.07 to 0.17 at 1 GPa in residual phlogopite between 1000 and 1150 °C, whereas the phlogopite in the starting material has a ratio of 0.15 (Fig. 6). Pargasite F/(F+OH) ratio ranges between 0.11 and 0.16 at 1 GPa (Condamine and Médard 2014). At 3 GPa, phlogopite F/(F+OH) ratio increases from 0.11 to 0.13 between 1150 and 1300 °C. At 3 GPa, the F/(F+OH) ratio does not reach the ratio of the phlogopite starting material because some fluorine likely got incorporated in other phases, as a result of equilibrium achievement with all other mineral phases and melt. The F-free data of Conceição and Green (2004) show that phlogopite breaks down in a peridotite assemblage around 1050 °C at 1 GPa, and 1200 °C at 3 GPa. The F-bearing data from Condamine and Médard (2014) together with the present study (with similar TiO_2 contents in phlogopite compared to Conceição and Green 2004) suggest a phlogopite breakdown located at higher temperature: 1175 °C and just below 1350 °C at 1 and 3 GPa, respectively. This implies that an increase of 0.10 of the F/(F+OH) ratio leads to an increase of ~ 70 °C of the phlogopite breakdown temperature in a peridotite composition at 1 GPa. At 3 GPa, it increases the phlogopite breakdown temperature by ~ 100 °C. For comparison, Yoder and Eugster (1954) noticed a 575 °C difference at 1 atm between the stability of pure phlogopite (-OH) and pure fluorophlogopite (-F), i.e. an increase in temperature stability of ~ 60 °C / 0.10 increase of the F/(F+OH) ratio.

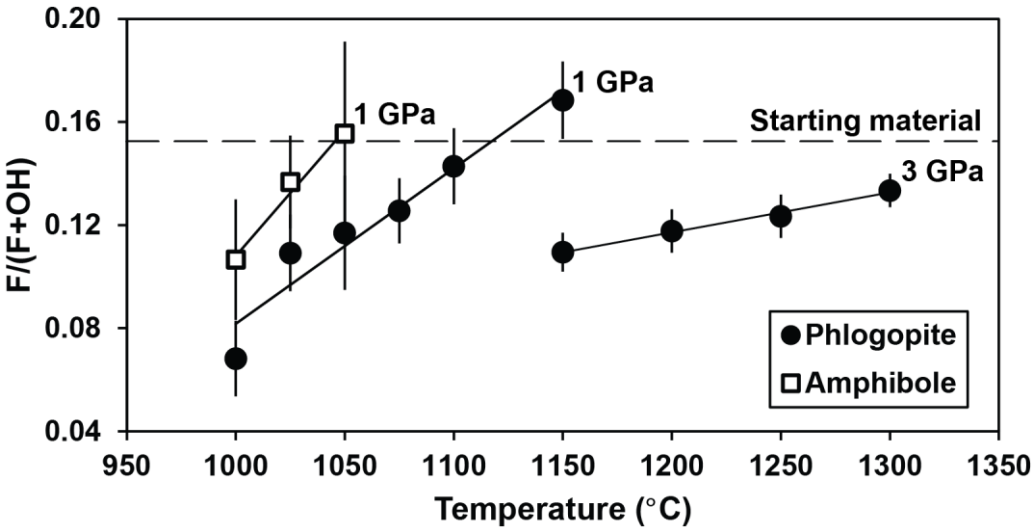

Figure IV.6. Fluorine substitution ratio F/(F+OH) of phlogopite and amphibole as a function of temperature and pressure. Continuous straight lines represent best fits. Error bars are 2σ standard deviations of EMPA analyses. Data at 1 GPa for both phlogopite and amphibole are from Condamine and Médard (2014). The dashed straight lines corresponds to the F/(F+OH) ratio of the phlogopite from Finero (Italy) used in the starting material. At 3 GPa, the F/(F+OH) ratio of phlogopites does not reach the F/(F+OH) ratio of the phlogopite starting material due to equilibrium achievement with nominally fluorine-free phases and melt (i.e. olivine, orthopyroxene, clinopyroxene and garnet).

A similar approach with pargasite leads to an increase of ~ 20 °C of its breakdown temperature in peridotite when increasing the F substitution ratio by 0.10 at 1 GPa, using data of Conceição and Green (2004) and Condamine and Médard (2014). In pure pargasite system, previous studies between pargasite (-OH) and fluor-pargasite (-F) (Holloway and Ford 1975; Foley 1991) suggest an identical increase of ~ 20 °C when the F/(F+OH) ratio is increased by 0.10. As a consequence, the influence of F is stronger on the phlogopite stability than on pargasite and the few data available on both peridotite compositions and pure systems suggest that this effect may increases with pressure. However, more data are required at higher F/(F+OH) to check if this behaviour is linear in the whole range of compositions between hydroxy- and fluoro-endmembers.

IV.1.7.2. Comparison to other garnet-lherzolite melting studies

Experimental studies have been previously conducted at 3 GPa on both volatile-free and volatile-bearing mantle systems. Hirose & Kushiro (1993), Kushiro (1996) and Walter (1998) provided strong constraints on medium to high-degree anhydrous melting of garnet-peridotite up to 53 wt. % of melting whereas Davis et al. (2011) determined the near-solidus melt composition. Under hydrous conditions, Hall (1999) worked with 0.4 – 0.7 wt. % H_2O but only Balta et al. (2011) attempted to avoid any other volatile contamination (especially CO_2) to distinguish the role of water (1 wt. % in their experiments) on the composition of melts from garnet-lherzolite. Tenner et al. (2012) conducted three series of experiments with bulk water content ranging from 1.5 to 5 wt. %. Because their experiments suffered from large CO_2 contamination, contain large amounts of water, and were conducted at 3.5 GPa, we choose not to use them in this discussion. Hirose (1997) focused on the influence of CO_2 on peridotite melting by adding 2.5 wt. % CO_2 whereas Dasgupta et al. (2007) worked with 1.0 and 2.5 wt. % CO_2 from low to high degree of melting (~ 6 – 50 wt. %).

Melt compositions from both phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite sources are compared in Fig. 7 to other volatile-bearing and volatile-free garnet-peridotite melts. Melts from phlogopite-lherzolite, when normalized on a volatile-free basis, are similar to melts from anhydrous lherzolite (Walter 1998). SiO_2 concentrations, however, are higher by 1 – 3 wt. % for melts of the phlogopite-lherzolite compared to melts from H_2O-bearing lherzolite (Hall 1999; Balta et al. 2011) at a given degree of melting. Compared to CO_2-bearing melts of Dasgupta et al. (2007), melts from phlogopite-lherzolite at 1350 °C have 4 wt. % more SiO_2 but this difference decreases with increasing temperature. Al_2O_3 content of melts is little affected by volatile additions, except in CO_2-bearing lherzolite. At a given temperature, MgO and CaO contents are lower than in H_2O-bearing peridotite systems but similar to anhydrous peridotite derived melts. Davis and Hirschmann (2013) investigated the role of K_2O on the melt compositions from garnet-peridotite melting at 3 GPa. They determined that increasing by 1 wt. % the K_2O content of melt lead to an increase of ~ 0.5 wt. % SiO_2 and a decrease of

~ 0.6 wt. % MgO and ~ 0.5 wt. % CaO. Al_2O_3 slightly increases (~ 0.1 wt. %). These values are in good agreement with the shift between the hydrous melts from Hall (1999) and our data. Because the experiments of Hall (1999) have similar H_2O contents (0.4 – 0.7 wt. %) than our experiments, this shows that phlogopite-lherzolite derived melts are well characterized by the additive effects of H_2O and K_2O.

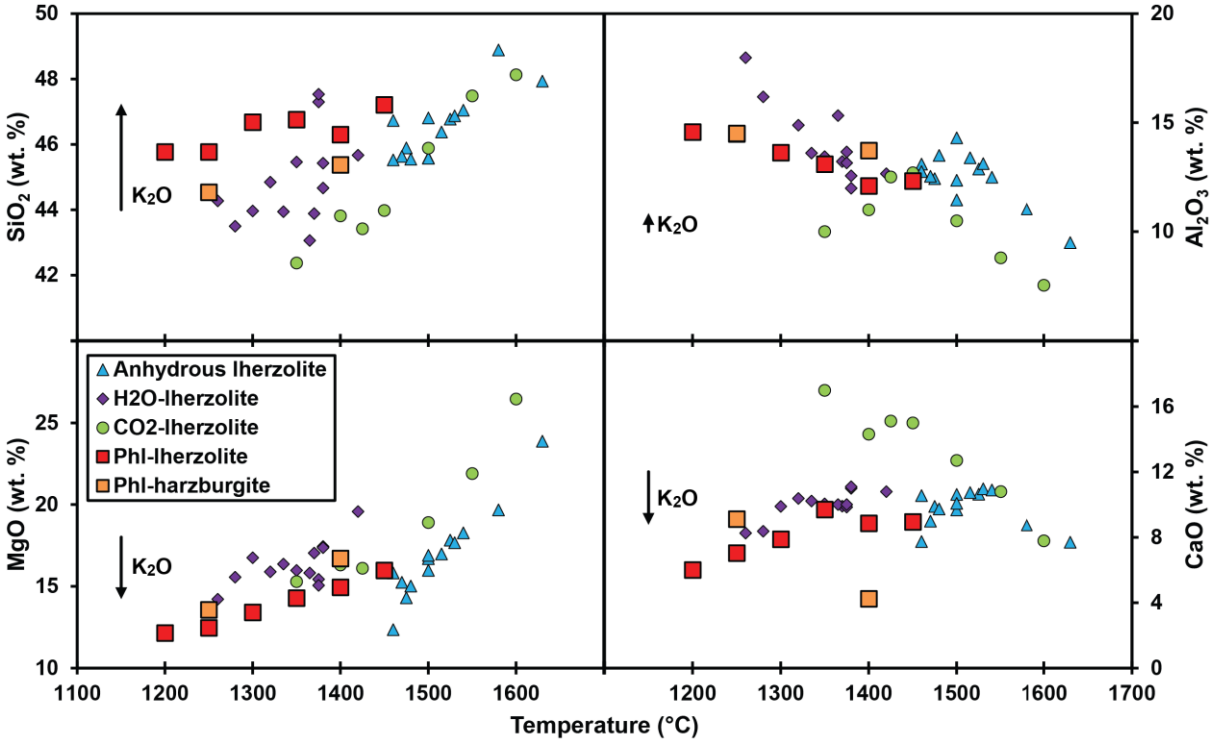

Figure IV.7. Comparison of partial melt from garnet lherzolite as a function of temperature. Anhydrous data on come from the experimental studies at 3 GPa of Hirose and Kushiro (1993), Kushiro (1996), Walter (1998) and Davis et al. (2011). H_2O-lherzolite derived melts are from Hall (1999) with bulk H_2O contents ranging between 0.4 – 0.7 wt. % and from Balta et al. (2011) containing ~ 1 wt. % H_2O. For CO_2-bearing experiments, melts were selected from experiments using the PERC3 starting material (1 wt. % bulk CO_2) of Dasgupta et al. (2007). Black arrows represent the effect of 6 wt. % K_2O addition as extrapolated by Davis and Hirschmann (2013). This value was chosen to be in accordance with the K_2O content of melts derived from lherzolite in equilibrium with residual phlogopite.

Fig. 8 reports experimental compositions from mantle melting projected from olivine and diopside onto to Ne-Di-Qz and Ne-Ol-Qz planes, respectively. Experimental works at 1 GPa (Baker and Stolper 1994; Hirschmann et al. 1998; Condamine and Médard 2014) delineate the olivine + orthopyroxene + clinopyroxene cotectics both for anhydrous and phlogopite-bearing peridotites. The addition of phlogopite shifts the melt compositions towards higher normative quartz. The global shift between the 1 GPa data and the 3 GPa data is linked to the shift in melting reaction, from an olivine-producing reaction (i.e. silica-rich melts) at low pressure to an orthopyroxene-producing reaction (i.e. silica-poor melts) at high pressure (Kinzler 1997). Contrary to the 1 GPa data, at 3 GPa, phlogopite-peridotite melts are more silica-undersaturated than anhydrous peridotite derived melts (Hirose and Kushiro 1993, Kushiro 1996, Walter 1998, Davis et al. 2011). The first degrees of melting of phlogopite-peridotite become nepheline- (and leucite-) normative with an increase in pressure. Melt compositions

determined in this study also have higher normative nepheline + leucite compared to melts from anhydrous, H_2O-bearing or even CO_2-bearing peridotites. Melts formed in the garnet stability field evolve towards higher normative enstatite content along the olivine + orthopyroxene + clinopyroxene cotectic whereas melts formed at lower pressure (i.e. in the spinel stability field) evolve mainly toward higher normative diopside and olivine.

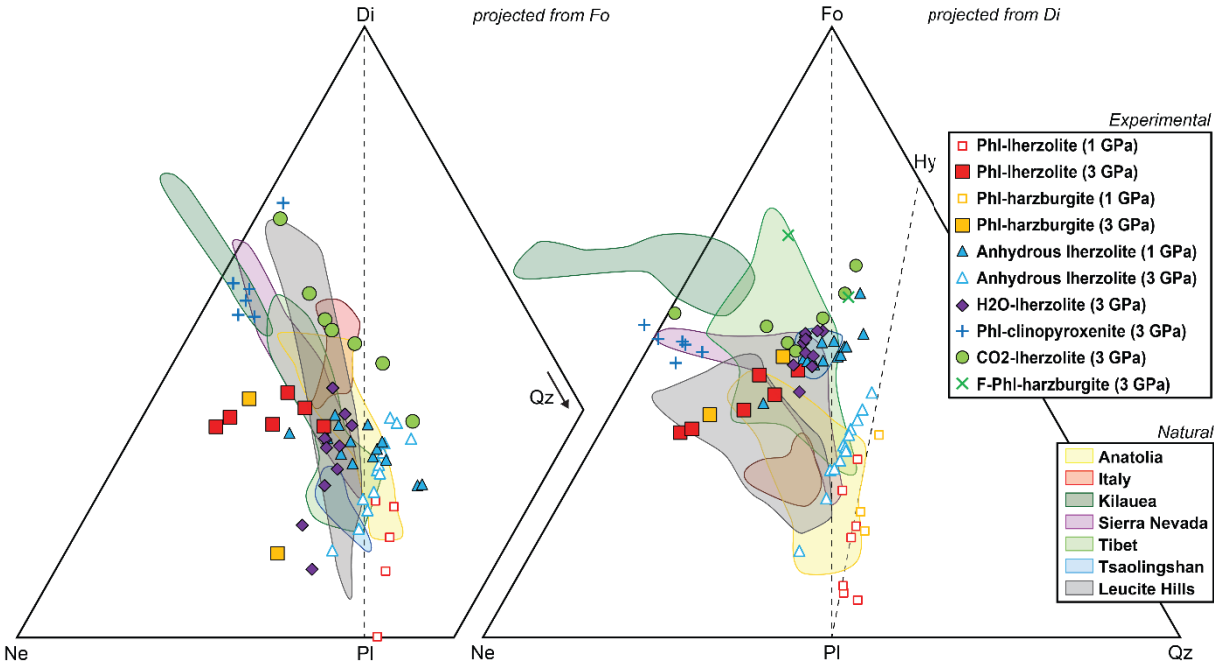

Figure IV.8. Projection from forsterite onto the Di-Ne-Qz plane (a) and from diopside onto the Fo-Ne-Qz plane (b) of the Di-Ne-Qz-Fo basalt tetrahedron (Yoder and Tilley 1962) comparing experimental data on mantle melting and natural K-rich lavas and inclusions. Experimental melts from this study are reported as filled squares. Experimental melt data include Phl-lherzolite at 1 GPa (Condamine and Médard 2014), anhydrous lherzolite at 1 GPa (Baker and Stolper 1994, Hirschmann et al. 1998), anhydrous lherzolite at 3 GPa (Hirose and Kushiro 1993, Kushiro 1996, Walter 1998, Davis et al. 2011), H_2O-peridotite (Hall 1999), Phl-clinopyroxenite (Lloyd et al. 1985), CO_2-lherzolite (Dasgupta et al. 2007) and F-Phl-harzburgite (Edgar et al. 1996). Natural K-rich lavas and inclusions are represented as colored fields and include: Anatolia (Prelević et al. 2012), Kilauea (Sisson et al. 2009), Sierra Nevada (Feldstein and Lange 1999 and Elkins-Tanton and Grove 2003), Tibet (Grove et al. 2013), Tsaolingshan (Wang et al. 1999, Chung et al. 2001 and Wang et al. 2004), Vesuvius (Marianelli et al. 1995, Kamenetsky et al. 1995 and Schiano et al. 2004) and Leucite Hills (Mitchell and Bergman 1991; Mirnejad and Bell 2006). Data have been recalculated as CMAS components (O'Hara 1968): 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), then recasted in the Di-Ne-Qz-Fo tetrahedron.

IV.1.7.3. Generation of K_2O-rich magmas

The K_2O content of phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite melts from this study are buffered to about 6 and 8 wt. %, respectively. This is higher than previously determined at 1 GPa where melts are buffered to 4 and 6 wt. % K_2O in phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite (Condamine and Médard 2014). Pressure thus has a strong influence on the K_2O content of melts in equilibrium with residual phlogopite. In the CMASK system, Modresky and Boettcher (1973) showed that K_2O content of melts in equilibrium with forsterite + enstatite + phlogopite indeed increases with pressure, from 15.3

wt. % at 1 GPa to 18.3 wt. % at 3 GPa. They also noticed that the olivine – orthopyroxene – phlogopite cotectic is shifted to higher K_2O values compared to the olivine – orthopyroxene – clinopyroxene – phlogopite cotectic (model phlogopite-harzburgite, 15.3 wt. % K_2O at 1 GPa) is shifted to higher K_2O values compared to the olivine – orthopyroxene – clinopyroxene – phlogopite cotectic (model phlogopite-lherzolite, 13.8 wt. % K_2O at 1 GPa). Eq. (1) and (3) show that a higher proportion of phlogopite is entering the melt in the absence of clinopyroxene in the source. The phlogopite reaction coefficient is 0.58 in the lherzolite and shifts to 0.93 in the harzburgite for a given amount of produced melt. At 1 GPa, the phlogopite reaction coefficients are 0.49 and 0.70 for lherzolite and harzburgite, respectively (Condamine and Médard 2014). Because phlogopite is the only K_2O reservoir in such assemblies, these reaction coefficients explain the differences in K_2O buffering value in the presence of phlogopite between lherzolite and harzburgite at 1 and 3 GPa, in agreement with results in the CMASK system.

Experimental melt compositions from the phlogopite-lherzolite reach a $K_2O/Na_2O > 2$ only at degrees of melting above 5 wt. % whereas partial melts derived from the phlogopite-harzburgite acquire this ultrapotassic feature even at very-low degrees of melting (Fig. 9). Melts derived from phlogopite-clinopyroxenite only reach ultrapotassic feature at very high degrees of melting (> 30 wt. %) (Lloyd et al. 1985). Because ultrapotassic lavas (especially group I lamproites) are enriched in incompatible elements and LREE (Foley 1992a), they are likely produced by very low-degree of partial melting. Our results confirm that they cannot be produced from an enriched, lherzolitic source, but they would rather come from a depleted (harzburgite) mantle source (Van Kooten 1980; Foley et al. 1987; Foley 1992a; Nelson 1992; Avanzinelli et al. 2009). However, most lamproites have higher K_2O concentrations than our experimental melts (e.g. up to 13 wt. % for the Leucite Hills lamproites, Mitchell and Bergman 1991; Mirnejad and Bell 2006). More complicated mechanisms than simple equilibrium melting of a phlogopite-harzburgite source should probably be considered for the generation of very-high K_2O lamproites (for example, the vein + wall rock hypothesis of Foley 1992b).

Although Davis and Hirschmann (2013) findings explain well the influence of K_2O on garnet-lherzolite melt compositions, including a slight increase in SiO_2 compared to K_2O-poor hydrous melts, phlogopite-harzburgite melts do not match. The SiO_2 content of harzburgite melts in equilibrium with residual phlogopite is decreased by ~ 1.5 wt. % compared to lherzolite melts (Fig. 7). The opposite effect was found at 1 GPa (Condamine and Médard 2014), where partial melts in equilibrium with phlogopite-harzburgite are enriched in SiO_2 compared to phlogopite-lherzolite derived melts. In the CMASK system, Melzer and Foley (2000) have shown that, at 0.1 MPa, the forsterite + diopside + enstatite + phlogopite invariant point plots at lower silica than the forsterite + enstatite + phlogopite point, whereas

at 1.8 GPa, the addition of diopside has almost no effect on the silica content. Our results indicate that, at even higher pressure, the trend continues, and addition of diopside leads to higher silica contents.

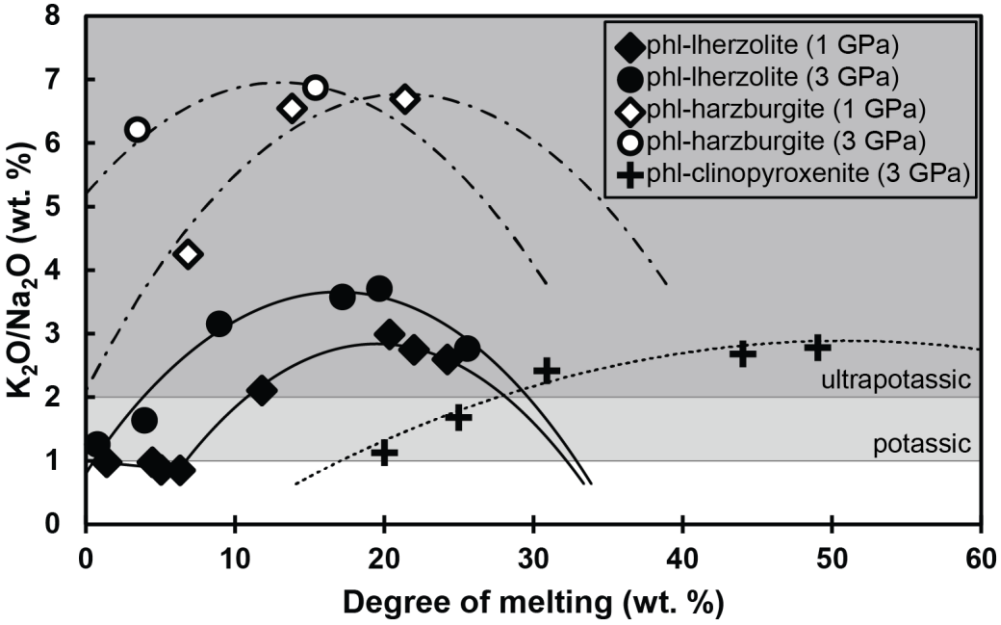

Figure IV.9. K_2O/Na_2O ratios as a function of degree of melting for experimental melts from phlogopite-bearing mantle sources. Phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite data at 3 GPa are from this study and data at 1 GPa are from Conceição and Green (2004) and Condamine and Médard (2014). Phlogopite-clinopyroxenite melt compositions are from Lloyd et al. (1985). Except for the two lowest degrees of melting from the phlogopite-lherzolite at 1 GPa, all melts contain more than 3 wt. % of MgO and K_2O. Potassic and ultrapotassic criteria are reported as $K_2O/Na_2O > 1$ and > 2, respectively (Foley et al. 1987). At the very first degrees of melting, only phlogopite-harzburgite melts are ultrapotassic. In phlogopite-lherzolite sytems, melts are ultrapotassic only when reaching degrees of melting of about 5 wt. % at 3 GPa and degrees of melting higher than 10 wt. % at 1 GPa. At lowest degrees of melting at 1 GPa, K_2O and Na_2O are both buffered by phlogopite and amphibole, keeping the K_2O/Na_2O ratio constant (Condamine and Médard 2014). Phlogopite-clinopyroxenite derived melts at 3 GPa only reach ultrapotassic feature at melting degrees > 30 wt. %. Increasing pressure shifts the K_2O/Na_2O ratio to higher values at a given degree of melting in phlogopite-lherzolite and harzburgite sources. In all systems, the phlogopite breakdown occurs approximately at maxima of polynomial fits.

IV.1.7.4. Application

a. Dataset of natural K-rich magmas

The presence of residual phlogopite in the source of K_2O-rich magmas has been proposed in various geodynamic settings worldwide, including post-collisional volcanism on the Tibetan plateau (e.g. Turner et al. 1996; Guo et al. 2006), in Tsaolingshan, Taiwan (e.g. Chung et al. 1995; Wang et al. 2004) and in Anatolia, Turkey (e.g. Prelević et al. 2012); subduction-related potassic volcanism from Italy (Vesuvius, Phlegrean fields and Roman Province, Marianelli et al. 1995; Kamenetsky et al. 1995; Schiano et al. 2004); and intraplate basanites – nephelinites from early Kilauea (e.g. Sisson et al. 2009). Selected data of these areas as well as experimental results from this study are reported in Fig. 10. The

dataset has been restricted to the most primitive lavas and melt inclusions (Mg# ≥ 65, to account for possible olivine fractionation process). Because this data filtering obviously do not rules out all the crystallization processes that lavas and melt inclusions could have undergone, the effect of olivine and phlogopite fractionation was calculated on our experimental melt compositions (Fig. 10). We used the olivine and phlogopite compositions from the experiment at 1200 °C (3LP-07), which are in equilibrium with low-degree melt. Since previous studies emphasized the likely role of CO_2 in K_2O-rich rock petrogenesis (Foley et al. 1987; Thibault et al. 1992), we decided to project the hypothetic effect of dissolved CO_2 on melt compositions. Using experimental results at 3 GPa from Thibault et al. (1992), we calculated the shifts in oxide compositions induced by the presence of CO_2 (Fig. 10). It allows us to estimate presumed compositions of CO_2-bearing phlogopite-peridotite. However, Thibault et al. (1992) study includes only a CO_2-free melt composition together with a carbonated melt containing 40.3 wt. % CO_2 at similar degree of melting (7 and 4 wt. %, respectively). We assume here that CO_2 has a regular effect on the melt composition as a function of dissolved CO_2 in the melt and on the whole range of partial melting. Such an hypothesis has already been demonstrated in CO_2-peridotite assemblages (Dasgupta et al. 2007), but not in H_2O-CO_2-peridotite. It should be noticed that shifts in melt compositions due to CO_2 addition reported by Hirose (1997) and Dasgupta et al. (2007) are very similar to those reported by Thibault et al. (1992) in phlogopite-lherzolite ± CO_2, i.e.: SiO_2, Al_2O_3 concentrations decrease in carbonated melts whereas MgO, FeO, CaO and Na_2O concentrations increase.

b. Post-collisional magmatism

The 0.2 Ma Tsaolingshan post-collisional lavas in Taiwan have been interpreted as low-degree melts from a metasomatized phlogopite-harzburgite (Chung et al. 1995; Wang et al. 2004) given their relative depletion in Al_2O_3, FeO and CaO and their high concentrations of MgO, K_2O (~ 5 wt. %) and other LILE (Chung et al. 2001). Our experimental data fit these natural compositions well, except for TiO_2 and FeO, which are lower in natural lavas. Since TiO_2 is mostly contained in phlogopite, the lower TiO_2 content of the natural melts can be obtained by decreasing the TiO_2 content of the source phlogopite. In our experiments, the FeO content is similar (or slightly higher) for the harzburgite-derived melts compared to the lherzolite-derived melts, because, even if depleted in clinopyroxene, our modeled harzburgite has a Mg# = 0.899, similar to the phlogopite-lherzolite (Mg# = 0.905) (Table 1). However, natural refractory harzburgites are expected to have higher Mg# than fertile lherzolites, resulting in lower FeO contents in the harzburgite-derived melts. The low FeO content of the Tsaolingshan lavas thus likely reflect a partially refractory source. This is also confirmed by the CaO content of natural lavas (~ 7 wt. %) which is comprised between the CaO content of the phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite derived melts. Moreover, the Na_2O contents of the phlogopite-lherzolite experimental melts are very close to those from natural lavas but would suggest a moderate degree of

melting (> 10 wt. %), which is not in agreement with enriched LREE content observed in lavas (Chung et al. 2001). All those elements points towards a phlogopite-bearing, refertilized harzburgite source.

Post-collisional lavas from Tibet and Anatolia share common features even if some of the Tibetan lavas plot at higher MgO contents in Fig. 10. Olivine fractionation trends indicate that a correction similar to Grove et al. (2013) (implying mostly olivine correction) applied to Anatolian and Tibetan data would substantially decrease their compositional variability (Fig. 10). Except for Al_2O_3, all our low-degree (5 – 10 wt. %) experimental melt compositions are very close to the Tibetan corrected data of Grove et al. (2013) and plot at the higher MgO end of the Anatolian data. Prelević et al. (2012) observed that K_2O content of those post-collisional lavas is buffered at ~ 7 wt. %, consistent with the presence of phlogopite in the source. These authors also suggested a possible fractionation of olivine and phlogopite, which could account for the significant K_2O variability (4 – 8 wt. %) as well as the Al_2O_3 content (~ 11 wt. %) of natural lavas. Similarly, experimental melts from this study need some phlogopite fractionation to be in accordance with corrected lavas from Tibet: this would lead to lower TiO_2, Al_2O_3, FeO and K_2O. However, to reconcile with pointed out evidences of a source region near the spinel – garnet transition suggested by such authors, we propose that these melts were generated in the garnet stability field but have experienced more or less pronounced re-equilibration at shallower depth, leading to a broad spectrum of composition, ranging from silica-undersaturated to silica-saturated magmas that feature primitive signatures (Guo et al. 2006).

c. Subduction-related potassic volcanism

Potassic magmatism from the Campanian (Vesuvius and Phlegrean Fields) and Roman provinces in Italy is considered by some authors to be subduction-related, as indicated by its association with calc-alkaline magmatism (e.g. Rogers et al. 1985; Peccerillo 1985). Peccerillo (2001) and Schiano et al. (2004) emphasized a common phlogopite-bearing mantle source for Vesuvius and Phlegrean Fields potassic lavas, as shown by their high LILE, and trace element incompatibility sequence. Melt inclusions reported on Fig. 10 plot at lower MgO content than our experimental melts. Even if olivine-hosted, their Mg# ranges between 0.58 and 0.73. The addition of olivine (~ 10 wt. %) up to Mg#'s similar to our experimental melts (~ 0.76) produces liquids sharing overall strong affinities to phlogopite-lherzolite derived melts. However, a phlogopite garnet-lherzolite cannot account for all the features expressed in Italian potassic magmas and they require either the presence of a more clinopyroxene-rich source (Gianetti and Luhr 1990; Kamenetsky et al. 1995; Schiano et al. 2004) or the presence of CO_2, especially to explain their high CaO content (9 – 14 wt. %) compared to our melts. Experimental data of Thibault et al. (1992) and Dasgupta et al. (2007) suggest that CaO is one of the most affected oxide during partial melting of CO_2-bearing peridotite compared to volatile-free peridotite melts (Fig. 7). Their experimental results suggest that addition of small amounts of CO_2 in the source will strongly increase the CaO content

of melts (0.5 – 1 wt. % of CaO increase per wt. % of CO_2 dissolved in the melt). Isotopic data of volcanic rocks (e.g. crustal lead isotopic values) point out evidence of a prior mantle source contamination either by melting of subducted sediments or upper crustal rocks (e.g. Conticelli et al. 2002; Avanzinelli et al. 2009) which could account for the source of CO_2 in Italian K-rich magmas (Nikogosian 2010).

The Californian Sierra Nevada is another well-documented occurrence of potassic and ultrapotassic lavas, inferred to be related to extension and post-dating subduction processes (Van Kooten 1980; Feldstein et al. 1999; Elkins-Tanton and Grove 2003). The most primitive lavas, with about 13 wt. % MgO are likely to be derived from the mantle. They exhibit a wide range of K_2O content (1 – 8 wt. %) and CaO concentrations are slightly higher than in our experimental melts. Because of extreme enrichments in LILE as well as fractionated LREE and HREE spectrums, Van Kooten (1980) proposed that such lavas could have been produced by low-degree melting (< 2.5 wt. %) of a phlogopite- and garnet-bearing mantle source. They also suggest high pressure crystallization of phlogopite and our experimental data are in very good agreement with all of these assumptions (see the black arrows of phlogopite fractionation on Fig. 10). The later hypothesis could account for the lower TiO_2, Al_2O_3 and the K_2O scattering in the lavas. However, if produced by low-degree of melting, a phlogopite garnet-lherzolite cannot explain the high CaO content of natural samples. Van Kooten 1980 suggested a clinopyroxene-rich source but this is not in agreement with experimental results of Lloyd et al. (1985) (Fig. 10). Foley (1992b) and Elkins-Tanton & Grove (2003) proposed a general model of mixing between clinopyroxene + phlogopite vein derived melt metasomatizing a peridotite wall rock to account for the high CaO content of ultrapotassic lavas. Alternatively, Fig. 10 shows that a mixing between low amounts of phlogopite-clinopyroxenite melt and phlogopite-lherzolite melt followed by high-pressure phlogopite fractionation (as proposed by Van Kooten 1980) could explain the overall major element features of the Sierra Nevada ultrapotassic lavas.

d. Comparison to early stage lavas from Kilauea volcano

The pre-shield stage of Kilauea volcano in Hawaii (Lipman et al. 2000) is another example of the presence of phlogopite as a major residual phase in the mantle source. Trace and major element composition of the basanite – nephelinite suite indicate a likely phlogopite-garnet peridotite source (Sisson et al. 2009). Data reported on Fig. 10 are corrected from 20 – 25 wt. % of olivine fractionation. Contrary to other K-rich lavas, those from early stages of Kilauea emplacement must contain moderate amounts of CO_2 in the mantle source to explain their compositional features, especially their low silica contents (39 – 43 wt. %). The Kilauea compositions have higher diopside and olivine normative components than our experimental data; the same differences are observed when comparing melts from anhydrous and CO_2-bearing lherzolite sources, reinforcing the idea of a CO_2 involvement in their source

(Fig. 8). However, the low K_2O content of the lava suite (1 – 2 wt. %) is not in agreement with the presence of residual phlogopite after partial melting.

Sisson et al. (2009) estimated, from olivine – liquid geothermometry, that parental magma temperatures range between 1350 and 1400 °C. If so, phlogopite cannot be a residual mantle phase (Fig. 5). CO_2 presence in the mantle dramatically decreases the solidus temperature (Falloon and Green 1989). Thibault et al. (1992) estimated a solidus temperature of 1060 °C for a CO_2-phlogopite lherzolite at 3 GPa. This is > 100 °C lower than our estimated solidus. The stability of phlogopite under CO_2-bearing conditions has not yet been determined but one experiment from Thibault et al. (1992) at 1100 °C does not contain phlogopite: we assume that this temperature is close to the breakdown temperature of phlogopite. If so, the degree of melting at 1350 – 1400 °C should be much higher than the maximal 10 wt. % proposed by Sisson et al. (2009). This could account for the very low K_2O content of melts: the dilution of K_2O considering a phlogopite breakdown at ~ 1100 °C should lead to magmas with 1 – 2 wt. % K_2O at 1350 – 1400 °C, even with significant amounts of dissolved CO_2 (Fig. 10). Dixon et al. (1997) estimated CO_2 contents of about 4 wt. % in parental magmas of the North Arch basanites and nephelinites in Hawaii, in good agreement with our findings (about 5 wt. % CO_2 from the SiO_2 vs MgO plot in Fig. 10).

However, the geothermometry (parental magma temperatures of 1350 – 1400 °C) and low K_2O content of lavas are not in agreement the geochemical features highlighted by Sisson et al. (2009) requiring low-degree of partial melting in equilibrium with phlogopite. One possibility is that the basanite – nephelinite suite has been produced by polybaric melting in a deep-rooted melting column. Preferential melting of phlogopite + carbonate-bearing mantle heterogeneities at high pressure produces low-degree melts in equilibrium with residual phlogopite. These melts then migrate upwards and mix with lower pressure melts of a dry peridotite. The aggregated melts would keep the trace element signature of the low-degree melts in equilibrium with phlogopite, but their major-element signature would be diluted and controlled by lower-pressure melts of phlogopite-free mantle. Considering that CO_2 slightly affects the K_2O content of melt (~ 0.2 wt. % increase per wt. % of CO_2 dissolved, based on Thibault et al. 1992), low-degree melts in equilibrium with residual phlogopite should contain about 9 wt. % K_2O to account for the 4 wt. % of CO_2 in the final aggregated melt. To reach 1 – 2 wt. % K_2O into the lava suite, the phlogopite- CO_2-bearing lherzolite derived melt could represent a maximal contribution of about 20 wt. % (considering that the anhydrous peridotite melt do not bring any K_2O). Moreover, the phlogopite- CO_2-bearing lherzolite melt should contain > 15 wt. % of dissolved CO_2 and is likely representing very low degrees of melting.

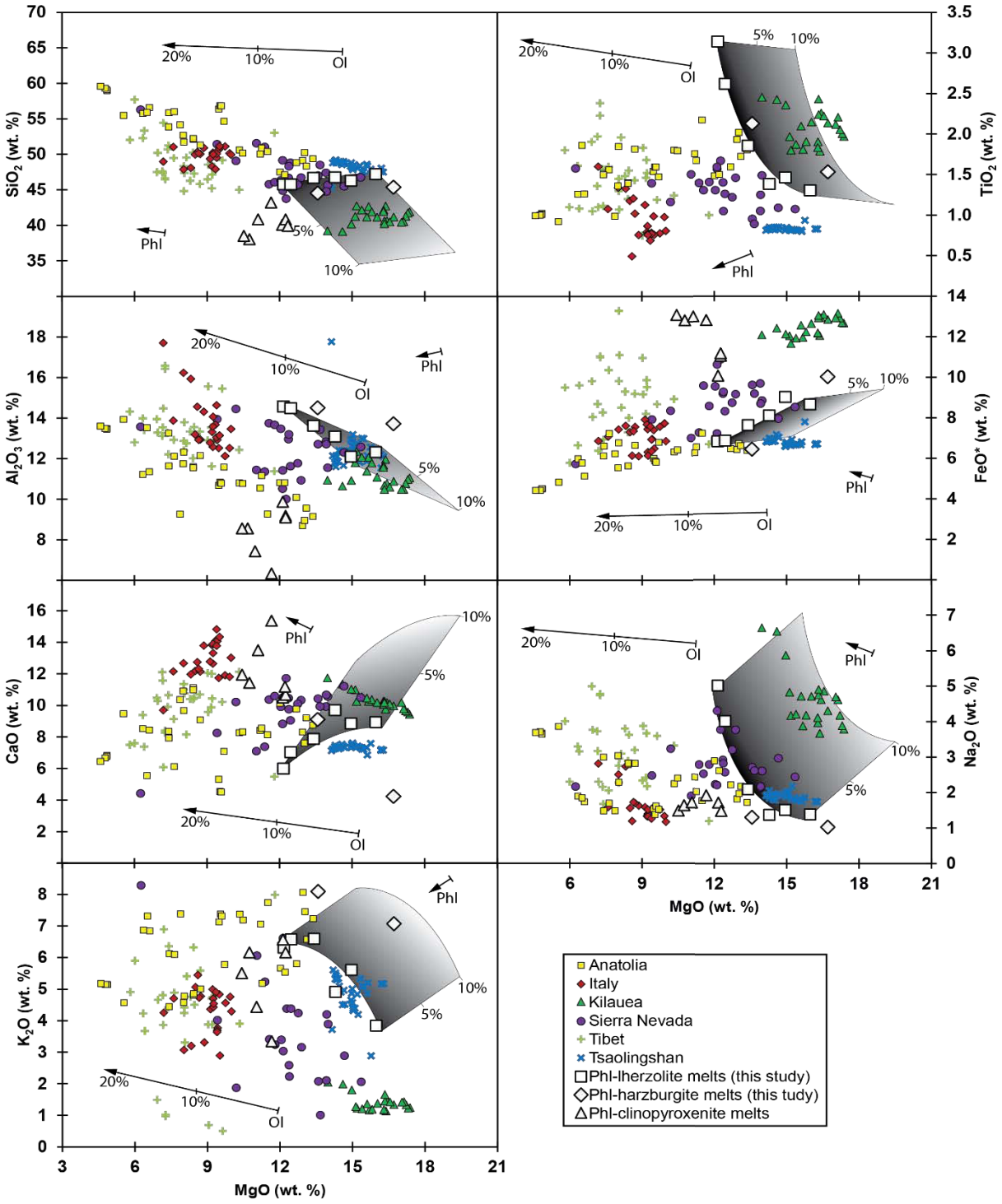

Figure IV.10. Comparison of experimental melt compositions obtained in this study from phlogopite-lherzolite and phlogopite-harzburgite melting at 3 GPa with K_2O-rich lavas and melt inclusions. Data sources include Anatolia: Prelević et al. (2012); Kilauea: Sisson et al. (2009); Sierra Nevada: Feldstein and Lange (1999) and Elkins-Tanton and Grove (2003); Tibet: uncorrected data from Grove et al. (2013); Tsaolingshan: Wang et al. (1999), Chung et al. (2001) and Wang et al. (2004); Vesuvius: Marianelli et al. (1995), Kamenetsky et al. (1995); Schiano et al. (2004). Data on phlogopite-clinopyroxenite melts are from Lloyd et al. (1985). In the TiO_2 vs MgO diagram, the TiO_2 content of phlogopite-clinopyroxenite melts is not represented but varies between 3.9 and 8.4 wt. %. The shaded area represents the effect of dissolved CO_2 (0 – 10 wt. % CO_2) on the melt composition of phlogopite-lherzolite. This shows the composition area of melt produced from low to high degree of melting (0.8 – 25.5 wt. %) of a garnet phlogopite-lherzolite ± CO_2. The CO_2 trends are calculated from Thibault et al. (1992) (see text for details). The dark arrows illustrate the effect of olivine fractionation (0 – 20 wt. %) and phlogopite fractionation (0 – 10 wt. %) on the melt compositions.

IV.1.8. Conclusion

As shown previously at 1 GPa (Condamine and Médard 2014), the stability of phlogopite in natural mantle compositions is increased by about 100 °C compared to model mantle composition, due to the presence of small amounts of fluorine. At 3 GPa, the presence of residual phlogopite during melting buffers the K_2O content of partial melts between 6.0 and 8.0 wt. % for lherzolite and harzburgite sources, respectively. Primary melts from phlogopite-peridotite in the garnet stability field evolve from silica-undersaturated foidite to trachybasalt with increasing degree of melting. If derived from low-degrees of melting (< 5 wt. %), primary ultrapotassic magmas ($K_2O/Na_2O > 2$), including lamproites, cannot be in equilibrium with phlogopite-lherzolite mantle at 1 – 3 GPa, and must come from more exotic sources. Phlogopite-bearing garnet-peridotite is a likely source for various K-rich (potassic to ultrapotassic) lavas described worldwide in post-collisional, subduction-related and intraplate settings.

IV.2. Rôle de la proportion de phlogopite sur la fusion du manteau

Le matériel de départ utilisé dans les séries d'expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 et 3 GPa (III.2 et IV.1) est composé de 10 pds. % de phlogopite. Cette proportion de phlogopite a été choisie afin d'accroître les taux de fusion en vue de déterminer plus facilement la composition des liquides et étudier les réactions de déstabilisation du phlogopite. Cependant, les proportions de phases dans les péridotites métasomatiques sont très variables. Des péridotites naturelles contenant 10 pds. % ou plus de phlogopite ont déjà été décrites (Wilshire et Trask 1971 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Zanetti et al. 1999). Aoki (1975) a par exemple noté la présence de 12 pds. % de phlogopite dans des xénolithes de péridotite remontés par des kimberlites d'Afrique du Sud. Mais la fusion de péridotite contenant de faibles proportions de phlogopite (< 5 pds. %) est également évoquée dans la genèse de certains magmas riches en K_2O (Williams et al. 2004 ; Wang et al. 2004 ; Prelević et al. 2012). Afin d'extrapoler les résultats expérimentaux obtenus avec 10 pds. % de phlogopite à des péridotites contenant des proportions variables de phlogopite, des séries de calculs ont été réalisées à l'aide du logiciel pMELTS (Ghiorso et al. 2002) et des équations de fusion déterminées pour des sources péridotitiques contenant 10 pds. % de phlogopite.

Cette sous-partie présente, dans un premier temps, le logiciel de modélisation thermodynamique pMELTS. Les résultats des modélisations réalisées sont ensuite comparés aux données expérimentales disponibles dans des assemblages péridotitiques pour étudier le rôle du phlogopite sur les relations de phases (solidus, stabilité du phlogopite, réactions de fusion). Enfin, les compositions des liquides issues des modélisations et résultats expérimentaux sont comparés afin d'évaluer le rôle de la proportion de phlogopite sur la teneur en K_2O des liquides et sur la capacité à produire des liquides potassiques à ultrapotassiques. Les modélisations pMELTS ont été réalisées avec le même matériel de départ que les expériences à 1 et 3 GPa (III.2 et IV.1), ce qui permet de comparer les résultats des calculs avec les expériences.

IV.2.1. Présentation de pMELTS

IV.2.1.1. Principe de pMELTS

MELTS est un logiciel conçu pour faciliter la modélisation thermodynamique des équilibres de phases dans des systèmes magmatiques (Ghiorso et Sack 1995 ; Asimow et Ghiorso 1998). MELTS est calibré à partir de résultats expérimentaux obtenus sur une grande variété de compositions, températures (500 – 2000 °C) et pressions (0 – 2 GPa) pour lesquels des compositions de solides et liquides à l'équilibre ont été étudiés. MELTS est calibré dans un système à 15 composants SiO_2 – TiO_2 – Al_2O_3 – Fe_2O_3 – Cr_2O_3 – FeO – MnO – MgO – NiO – CoO – CaO – Na_2O – K_2O – P_2O_5 – H_2O. L'algorithme MELTS repose sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs (G) du système étudié afin de calculer

les conditions de saturation des phases minérales majeures ainsi que leurs compositions et proportions. La version pMELTS (Ghiorso et al. 2002) est basée sur MELTS mais adaptée à des équilibres dans des assemblages mantelliques pour des conditions proches du solidus (0 – 30 pds. % de fusion). pMELTS est spécifiquement calibré pour être utilisé dans la gamme de températures 1000 – 2500 °C et dans un intervalle de pressions de 1 – 3 GPa.

IV.2.1.2. Application à la fusion de péridotite à phlogopite

Afin d'étudier le rôle de la proportion de phlogopite dans une péridotite sur la genèse de magmas riches en K_2O, plusieurs séries de calculs ont été réalisées à l'aide de pMELTS (version 1.4) à 1 et 3 GPa, pressions nominales auxquelles ont été réalisées les expériences de cette thèse (III.2 et IV.1). Pour chacune des pressions, une source fertile (lherzolite) et une source appauvrie (harzburgite) ont été étudiées avec des proportions variables de phlogopite (0 – 10 – 25 – 50 – 75 pds. %). Les compositions chimiques des matériaux de départ utilisés sont identiques aux poudres de départ des expériences de fusion réalisées dans les parties III.2 et IV.1 (Tableau II.1).

Les résultats des modélisations pMELTS sont ensuite comparés aux études expérimentales réalisées sur des péridotites à phlogopite à 1 et 3 GPa (parties III.2 et IV.1 ; Thibault et al. 1992 ;

Tableau II.1

Compositions des matériaux de départ (normalisées à 100 pds. %).

	Phl	Lhz	Hzb	Lherzolite à phlogopite					Harzburgite à phlogopite				
Phl pds. %				1	10	25	50	75	1	10	25	50	75
SiO_2	41,18	45,01	44,17	44,97	44,63	44,05	43,10	42,14	44,14	43,87	43,43	42,68	41,93
TiO_2	1,93	0,11	0,04	0,12	0,29	0,56	1,01	1,47	0,06	0,23	0,51	0,98	1,45
Al_2O_3	14,11	3,15	2,41	3,25	4,24	5,87	8,61	11,35	2,53	3,57	5,32	8,24	11,17
Cr_2O_3	1,01	0,34	0,29	0,35	0,41	0,51	0,67	0,84	0,29	0,36	0,47	0,65	0,83
FeO	2,69	7,81	8,88	7,76	7,30	6,53	5,26	3,98	8,82	8,27	7,34	5,80	4,25
MnO	-	0,13	0,13	0,13	0,12	0,10	0,06	0,03	0,13	0,12	0,10	0,06	0,03
MgO	24,72	40,57	43,00	40,41	38,99	36,63	32,67	28,70	42,82	41,18	38,46	33,89	29,32
CaO	-	2,68	0,76	2,66	2,42	2,02	1,35	0,67	0,75	0,68	0,57	0,38	0,19
Na_2O	0,93	0,21	0,03	0,21	0,28	0,39	0,57	0,75	0,04	0,12	0,25	0,48	0,70
K_2O	9,49	0,01	0,01	0,10	0,95	2,37	4,73	7,10	0,10	0,95	2,37	4,73	7,10
NiO	-	-	0,28	-	-	-	-	-	0,28	0,25	0,21	0,14	0,07
H_2O	3,95	-	-	0,04	0,39	0,98	1,97	2,96	0,04	0,39	0,98	1,97	2,96
Mg#	94,2	90,3	89,6	90,3	90,5	90,9	91,7	92,8	89,6	89,9	90,3	91,2	92,5
K/Na	10,2	0,05	0,33	0,49	3,42	6,14	8,37	9,5	2,63	7,95	9,34	9,92	10,1

Les matériaux de départ sont identiques à ceux utilisés pour les expériences de fusion réalisées dans les parties **III.2** et **IV.1**. Phl correspond à la composition chimique du phlogopite de Finero (Italie) tandis que Lhz correspond au xénolithe de lherzolite Bri5 (Mont Briançon, France). Hzb est la harzburgite construite à partir de minéraux séparés de Bri5 dans les proportions suivantes : 70,5 pds. % olivine, 28,4 pds. % orthopyroxène et 1,1 pds. % $CaSiO_3$.
Le rapport K/Na correspond au rapport d'oxydes K_2O/Na_2O.

Conceição et Green 2004 ; Mallik et al. 2015). Thibault et al. (1992) ont conduit des expériences de fusion partielle sur une source lherzolitique à 3 GPa contenant ~ 6 pds. % de phlogopite. Ils ont déterminé grâce à des expériences en sandwich la composition de faibles degrés de fusion (7 pds. %) en équilibre avec du phlogopite résiduel. Conceição et Green (2004) ont étudié, via des expériences en sandwich à 1 GPa, les produits de fusion (5 pds. %) d'une lherzolite métasomatisée contenant 5 pds. % de phlogopite. Plus récemment, Mallik et al. (2015) ont réalisé des expériences d'hybridation d'une péridotite avec 25 pds. % de liquide ryholitique à 2 et 3 GPa. Leurs expériences sub-solidus contiennent ~ 17 pds. % de phlogopite.

IV.2.2. Rôle sur les relations de phases

IV.2.2.1. Solidus des assemblages et taux de fusion

a. Position du solidus

Les relations température – taux de fusion en fonction de la proportion de phlogopite dans le matériel de départ sont comparées sur la Figure IV.11. Les modélisations pMELTS réalisées indiquent une diminution de la température du solidus des assemblages péridotitiques avec une augmentation de la proportion en phlogopite dans le matériel de départ. Par exemple le solidus d'une lherzolite avec 1 pds. % de phlogopite est estimé à 1080 °C à 1 GPa contre 1010 °C pour une lherzolite à 50 pds. % de phlogopite. A 3 GPa, l'addition de phlogopite au matériel de départ induit une baisse plus importante de la température du solidus : de 1300 °C (1 pds. % de phlogopite) à 1150 °C (50 pds. % de phlogopite). Les températures de solidus déterminées expérimentalement avec 10 pds. % de phlogopite sont systématiquement inférieures aux modélisations pMELTS : environ 1010 °C contre 1060 °C à 1 GPa et 1150 °C contre 1230 °C à 3 GPa, respectivement. Par conséquent, pMELTS prédit des températures de solidus trop hautes par rapport aux données expérimentales.

Ces résultats sont contraires à ceux observés précédemment en conditions anhydres où pMELTS prédit des températures de solidus trop basses (Hirschmann et al. 1998b ; Hirschmann 2000 ; Lambart 2010). En effet, Hirschmann et al. (1998b) ont montré que pMELTS sous-estime la compatibilité de Na_2O dans les pyroxènes. Les températures de solidus, contrôlées en majeure partie par la concentration en éléments alcalins des premiers degrés de fusion (Hirschmann 2000), sont par conséquent sous-estimées par rapport aux résultats expérimentaux. Dans le cas de la fusion d'une péridotite à phlogopite utilisée pour les modélisations réalisées dans cette partie, les différences observées peuvent s'expliquer par le fait que seul le pôle pur magnésien phlogopite est disponible dans pMELTS et la solution solide de la biotite (annite – phlogopite) n'est pas encore implémentée. Les phlogopites, très réfractaires par rapport à ceux observés expérimentalement (Mg# ~ 0,92) entraînent une augmentation de la température du solidus des assemblages.

Dans le cas de sources contenant du phlogopite, la teneur en K_2O est entièrement contrôlée par la présence de phlogopite (LaTourette et al. 1995 ; Adam et Green 2006). Le phlogopite va également contrôler en grande partie le comportement des oxydes Al_2O_3 et Na_2O, donc la fertilité de l'assemblage. Les éléments alcalins vont avoir un rôle limité sur la température de solidus des assemblages. Dans le cas des expériences réalisées à 1 GPa sur une lherzolite à phlogopite (III.2 ; 0,46 pds. % H_2O ; 1,2 pds. % $Na_2O + K_2O$), avec un solidus situé à ~ 1010 °C. Dans des conditions similaires et avec un matériel de départ contenant 5 pds. % de phlogopite (0,35 pds. % H_2O ; 0,8 pds. % $Na_2O + K_2O$), Conceição et Green (2004) ont estimé une température de solidus à 1025 – 1050 °C. A 3 GPa, le solidus de la lherzolite à phlogopite étudiée ici est situé à 1150 – 1200 °C. Par comparaison, Mallik et al. (2015) ont étudié une péridotite contenant 17 pds. % de phlogopite (1,8 pds. % H_2O ; 2,6 pds. % $Na_2O + K_2O$ dans le matérial de départ) et ont déterminé que son solidus était situé aux alentours de 1100 – 1150 °C à 3 GPa. Alors que Hirschmann (2000) a montré que la température du solidus était abaissée d'environ 15 °C par addition de 0,1 pds. % de $Na_2O + K_2O$ entre 1 et 3 GPa, en présence de phlogopite cet effet s'atténue fortement à 1 (7,5 °C / 0,1 pds. % d'alcalins) et 3 GPa (3 °C / 0,1 pds. % d'alcalins). En l'absence de phlogopite, la présence d'eau va jouer un rôle très important, en abaissant la température du solidus de 200 °C / 0,1 pds. % H_2O (Katz et al. 2003). L'addition d'eau en présence de phlogopite va seulement abaisser le solidus de 25 °C / 0,1 pds. % H_2O et 4 °C / 0,1 pds. % H_2O à 1 et 3 GPa, respectivement. Par conséquent, la présence de phlogopite dans une source mantellique diminue drastiquement le rôle des éléments alcalins et de l'eau sur la position du solidus car ces éléments sont compatibles dans le phlogopite.

b. Taux de fusion et productivité

La modélisation pMELTS montre également qu'il existe une corrélation positive entre taux de fusion à une température donnée et proportion de phlogopite dans la source (Figure IV.11). Par exemple, à 1 GPa et 1075 °C, les taux de fusion dans la lherzolite s'élèvent à 1,2 – 3,8 – 10,6 pds. % avec 10 – 50 – 75 pds. % de phlogopite dans le matériel de départ. Par comparaison, les données expérimentales à 1075 °C indiquent une augmentation similaire mais plus importante du taux de fusion avec l'addition de phlogopite dans la source : 5,0 – 6,3 – 18,7 pds. % de fusion avec 5 (Conceição et Green 2004) – 10 – 50 pds. % de phlogopite dans le matériel de départ. A 3 GPa, les données expérimentales montrent que l'addition de phlogopite dans la source augmente également le taux de fusion à une température donnée : 3,9 – 11,0 pds. % de fusion à 1250 °C avec 10 – 17 (Mallik et al. 2015) pds. % de phlogopite dans le matériel de départ. Bien que l'addition de phlogopite mène à des degrés de fusion supérieurs à une température donnée, la productivité ($\delta\Phi/\delta T$) de liquide intégrée de 0 à 30 pds. % de fusion reste similaire et la modélisation pMELTS est en bon accord avec les données expérimentales. Par exemple, la productivité d'une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite calculée expérimentalement est estimée à 0,08 %/°C à 1 GPa. L'addition de 1 à 75 pds. % de phlogopite ne modifie pas la productivité de liquide,

calculée via pMELTS, qui est de 0,10 ± 0,02 %/°C. A 3 GPa, les productivités estimées expérimentalement et calculées via pMELTS sont identiques aux productivités obtenues à 1 GPa.

Plusieurs auteurs ont reporté des différences systématiques des taux de fusion en fonction de la température entre les données expérimentales et les calculs réalisés avec pMELTS. Hirschmann et al. (1998b) et Lambart (2010) ont par exemple montré que les relations températures – taux de fusion étaient surestimées de plus de 50 °C dans les modélisations pMELTS. Dans le cas de la lherzolite à phlogopite à 1 GPa, l'écart s'élève à environ 75 °C aux taux de fusion faibles à modérés et tend à diminuer aux forts taux de fusion (> 20 pds. %). C'est également le cas pour la lherzolite à 50 pds. % de phlogopite (sta01, 1075 °C) où un taux de fusion similaire (18,7 pds. %) n'est atteint qu'à une température de 1175 °C. A 3 GPa, l'écart est encore plus important, de l'ordre de 100 °C pour la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite. Par conséquent, la modélisation pMELTS prédit des productivités similaires aux résultats expérimentaux mais décalés de 75 – 100 °C vers les hautes températures. Ce décalage plus important que dans le cas de lherzolites anhydres peut s'expliquer car le mica, principal réactant lors de la fusion, est traité par pMELTS comme le pôle pur phlogopite, plus réfractaire que les micas expérimentaux.

La présence d'eau va permettre d'initier la fusion à plus basse température. Cependant, la participation des minéraux nominalement anhydres dans les réactions de fusion va diminuer. Par conséquent, la productivité de liquide va être d'autant plus basse aux faibles degrés de fusion que la teneur en eau dans la source sera élevée (Katz et al. 2003 ; Mallik et al. 2015). Bien que de nombreuses études ont montré que l'addition d'eau décale la courbe de fusion vers de plus basses températures, la productivité de liquide de sources péridotitiques hydratées depuis le solidus vers de forts degrés de fusion (0 – 30 pds. %) reste similaire quelque soit la teneur en eau dans le matériel de départ (0 – 14,5 pds. % H_2O, Hirose et Kawamoto 1995 ; Walter 1998 ; Katz et al. 2003 ; Tenner et al. 2012 ; Mallik et al. 2015). Ces observations sont également valables en présence de phlogopite puisque les expériences à 3 GPa de Mallik et al. (2015) ont des taux de fusion intermédiaires à ceux de péridotite contenant 1,5 et 2,5 pds. % H_2O (Tenner et al. 2012). Ces taux de fusion sont systématiquement plus élevés que les expériences réalisées sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite mais ont des productivités identiques (0,10 ± 0,02 %/°C). A 1 GPa, la courbe de fusion des expériences sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite (0,46 pds. % H_2O) est similaire à celle d'une lherzolite contenant 0,5 pds. % H_2O (Hirose et Kawamoto 1995). Par conséquent, l'addition de phlogopite va décaler la courbe de fusion vers de plus basses températures mais ne modifie pas la productivité de liquide de la source intégrée entre 0 et 30 pds.% de fusion.

c. Fertilité de la source

Les modèles pMELTS indiquent enfin qu'à proportions identiques de phlogopite, des sources harzburgitiques ont des températures de solidus supérieures d'environ 25 °C et 50 °C, respectivement à 1 et 3 GPa, par comparaison aux lherzolites, en bon accord avec les expériences (Figure IV.11). Cependant, les données expérimentales et les modélisations pMELTS montrent que la productivité de liquide est similaire à celle des lherzolites, excepté avec de faibles teneurs en phlogopite (~ 1 pds. %) dans le matériel de départ. Par exemple, la productivité de liquide déterminée expérimentalement à 1 GPa est identique (0,10 %/°C) entre 0 et 20 pds. % de taux de fusion. A 3 GPa, les productivités sont également semblables : 0,08 et 0,09 %/°C pour la harzburgite et la lherzolite, respectivement. De ce fait, les conditions de fusion d'une source mantellique (donc sa fertilité) contenant du phlogopite seront majoritairement contrôlées par la proportion du phlogopite, principal réservoir de TiO_2, Al_2O_3, Na_2O et K_2O.

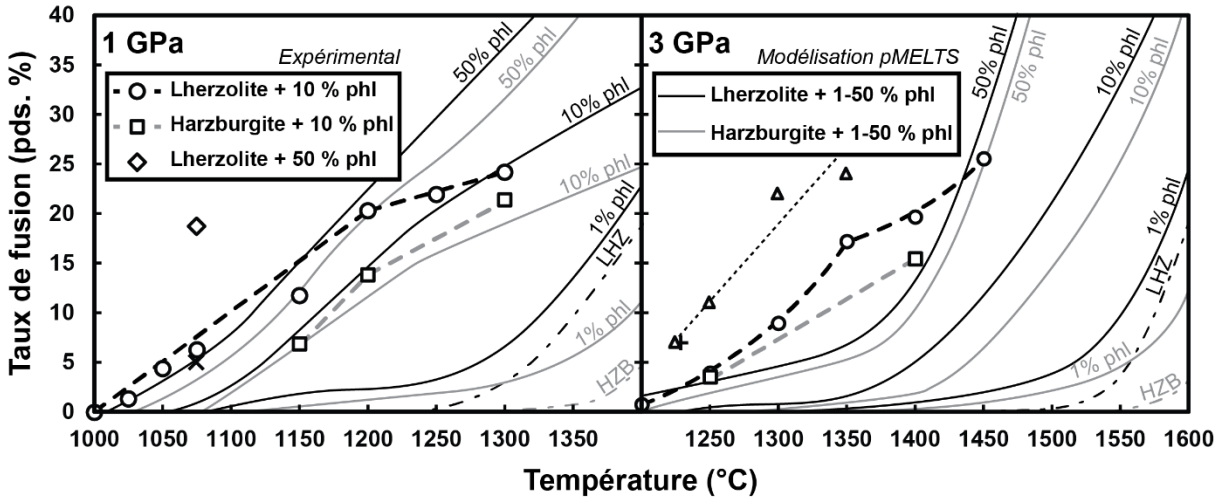

Figure IV.11. Evolution du taux de fusion en fonction de la température à 1 et 3 GPa pour des sources péridotitiques contenant 0 – 50 pds. % de phlogopite. Les taux de fusion des lherzolites (LHZ) et harzburgite (HZB) dépourvues de phlogopite sont reportées avec des courbes en points et pointillées. Les données expérimentales à 1 et 3 GPa sont issues des sous-parties III.2 et IV.1, respectivement. Les modèles pMELTS (Ghiorso et al. 2002) indiquent que le taux de fusion à une température donnée est d'autant plus important qu'il y a de phlogopite dans la source. Ceci est confirmé par les résultats expérimentaux à 1 GPa et 1075 °C, où la lherzolite à 50 pds. % de phlogopite affiche 19 pds. % de taux de fusion contre 6 pds. % dans la source à 10 pds. % de phlogopite. A teneurs égales en phlogopite et à une température donnée, les taux de fusion sont systématiquement plus faibles dans les harzburgites. L'addition de phlogopite réduit également drastiquement les températures de solidus des assemblages, passant d'environ 1350 °C à moins de 1250 °C (3GPa) pour des lherzolites à 1 et 10 pds. % de phlogopite, respectivement. Les données expérimentales de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

IV.2.2.2. Stabilité du phlogopite

Les modèles pMELTS permettent dans un second temps d'évaluer le rôle de la proportion de phlogopite sur sa stabilité au-delà du solidus, bien que la solution solide annite – phlogopite ne soit pas encore intégrée au logiciel (Figure IV.12). A 1 GPa, les modélisations pMELTS montrent que l'addition

de phlogopite augmente sa stabilité à plus haute température, allant d'environ 1175 °C à 1325 °C pour des lherzolites contenant de 10 à 50 pds. % de phlogopite. A 3 GPa, l'addition de phlogopite à la source semble moins influencer sa stabilité, augmentant de 1450 à 1500 °C pour des sources contenant respectivement 10 et 50 pds. % de phlogopite. Les modélisations réalisées sur la harzburgite à phlogopite ne sont pas exposées sur la Figure IV.12 mais sont très proches des résultats obtenus via les modélisations sur la lherzolite à phlogopite. Les résultats expérimentaux à 1 GPa sont similaires aux résultats issus de pMELTS pour les lherzolite et harzburgite contenant 10 pds. % de phlogopite. L'expérience sta01 (1075°C) contenant 50 pds. % de phlogopite est également en très bon accord avec la modélisation pMELTS. A 3 GPa, pMELTS prédit des limites de stabilité du phlogopite bien supérieures (~ 100 °C) aux résultats expérimentaux. En effet, alors que le phlogopite disparaît entre 1300 et 1350 °C dans une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite, pMELTS estime la limite de stabilité à 1450 °C.

Ces différences peuvent s'expliquer par la base de données utilisée pour calibrer les équilibres thermodynamiques dans pMELTS. En effet, alors que l'absence de modélisation du fluor dans pMELTS semble contrebalancée par la composition très réfractaire du phlogopite à 1 GPa, le faible nombre de données expérimentales utilisées pour calibrer les équilibres thermodynamiques à 3 GPa (Ghiorso et al. 2002) aboutit à des écarts importants (~ 100 °C) entre expérimentation et modélisation.

Les expériences de Conceição et Green (2004) sur une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite indiquent que le phlogopite disparaît avant 1075 °C à 1 GPa, soit une température inférieure de 100 °C par rapport aux péridotites à 10 pds. % de phlogopite étudiées ici. A 3 GPa, l'étude de Thibault et al. (1992) montre que le phlogopite est entièrement déstabilisé à une température inférieure à 1250 °C pour une lherzolite contenant 6 pds. % de phlogopite, contre ~ 1325 °C pour la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite étudiée ici et la péridotite contenant 17 pds. % de phlogopite de Mallik et al. (2015). Les expériences combinées de Thibault et al. (1992) et Mallik et al. (2015), avec des compositions de phlogopite très proches, montrent que l'addition de phlogopite dans le matériel de départ augmente la température de disparition du phlogopite dans le résidu. Par conséquent, la proportion de phlogopite, directement liée à la fertilité de la source (TiO_2, Al_2O_3, Na_2O et K_2O), va influencer la stabilité maximale du phlogopite dans le manteau. Wallace et Green (1991) et Niida et Green (1999) ont montré des effets similaires sur la stabilité de l'amphibole.

A 1 GPa, les simulations pMELTS réalisées sur les deux types de sources (lherzolite et harzburgite) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. En effet, alors que pMELTS prédit une limite de stabilité située à ~ 1175 °C pour une lherzolite et une harzburgite contenant 10 pds. % de phlogopite, les résultats expérimentaux permettent de situer la limite de stabilité du phlogopite entre 1150 et 1200 °C, dans la lherzolite et la harzburgite à 10 pds. % de phlogopite. A 3 GPa, la limite de stabilité du phlogopite (10 pds. %) dans une lherzolite et une harzburgite a été déterminée expérimentalement à 1300 – 1350 °C. Par conséquent, il semble que le clinopyroxène influence peu la limite de stabilité du phlogopite.

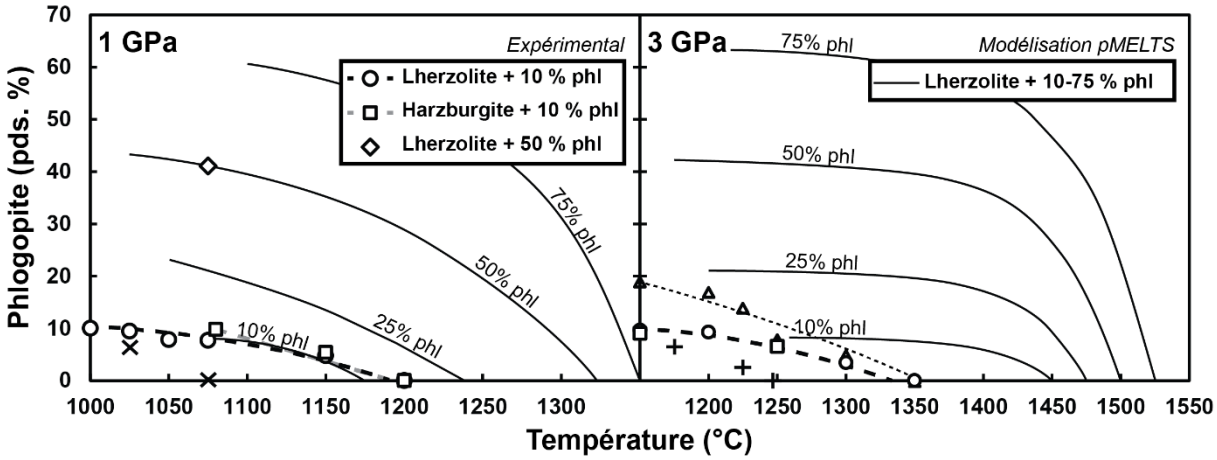

Figure IV.12. Evolution de la teneur en phlogopite dans le résidu de fusion en fonction de la température à 1 (gauche) et 3 (droite) GPa. Les calculs pMELTS, en bon accord avec les données expérimentales à 1 GPa, prédisent une augmentation de la température de stabilité du phlogopite dans le résidu lorsque la proportion de phlogopite dans le matériel de départ augmente. Les modélisations réalisées sur la harzburgite à phlogopite ne sont pas représentées car identiques aux modélisations sur la lherzolite à phlogopite. Les données de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6,2 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

IV.2.2.3. Réactions de fusion

L'évolution de la proportion de phlogopite en fonction du taux de fusion est reportée sur la Figure IV.13 et permet de déterminer le coefficient de réaction du phlogopite (phlogopite consommé par unité de liquide produit) en fonction de la pression et de la proportion de phlogopite dans le matériel de départ. Les réactions de fusion ont été calculées à partir des données pMELTS et montrent que, dans une gamme de taux de fusion comprise entre 0 et 30 pds. %, l'addition de phlogopite dans la source ne modifie que très peu le coefficient de réaction du phlogopite. A 1 GPa, ce coefficient est de 0,65 ± 0,02 pour une lherzolite modélisée à 10 pds. % de phlogopite et augmente très peu (0,72 – 0,74) avec l'addition de phlogopite (25 – 75 pds. %). A 3 GPa, la tendance s'inverse puisque le coefficient de réaction est de 0,64 pour une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite et diminue légèrement (0,57 – 0,60) avec l'addition de phlogopite (25 – 75 pds. %). Les coefficients de réactions calculés via pMELTS sont supérieurs aux coefficients déterminés à partir des expériences réalisées. En effet, pour la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite, ce coefficient s'élève à 0,49 ± 0,03 à 1 GPa et à 0,59 ± 0,03 à 3 GPa. La

réaction de fusion a également été déterminée pour une lherzolite à 50 pds. % de phlogopite à l'aide de l'expérience sta 01 (1075 °C) en utilisant les pentes d'évolution des proportions de phases en fonction du taux de fusion. La réaction suivante (1 GPa) est donc calculée grâce aux proportions de phases du matériel de départ et l'expérience sta 01 à 1075 °C :

0,47 (±0,06) phlogopite + 1,23 (±0,02) orthopyroxène + 0,21 (±0,02) clinopyroxène = 0,91 (±0,04) olivine + 1,00 (±0,16) liquide (Equation IV.4)

Cette réaction de fusion montre que l'addition de phlogopite dans la lherzolite (50 pds. %) ne modifie pas le coefficient de réaction du phlogopite, identique dans l'erreur pour des lherzolites contenant 10 et 50 pds. % de phlogopite. Cependant, l'addition de phlogopite (10 – 50 pds. %) augmente la participation de l'orthopyroxène (0,56 – 1,23) et diminue la participation du clinopyroxène (0,47 – 0,21) dans la réaction de fusion. Par conséquent, même si les calculs pMELTS et les données expérimentales aboutissent à des valeurs différentes de coefficients de réaction du phlogopite, les données pMELTS et expérimentales ne montrent pas d'évolution de la participation du phlogopite lors de l'addition de phlogopite dans la source.

Les coefficients de réaction de fusion du phlogopite ont été calculés sur les autres sources à phlogopite expérimentalement étudiées (Thibault et al. 1992 ; Conceição et Green 2004 ; Mallik et al. 2015). A 1 GPa, les expériences de Conceição et Green (2004) contenant 5 pds. % de phlogopite permettent de calculer un coefficient de réaction du phlogopite de 0,47 ± 0,05 entre 1025 et 1075 °C, ce qui est identique dans l'erreur aux expériences réalisées contenant 10 et 50 pds. % de phlogopite (0,49 ± 0,03 et 0,47 ± 0,06, respectivement). A 3 GPa, les données expérimentales de Thibault et al. (1992)

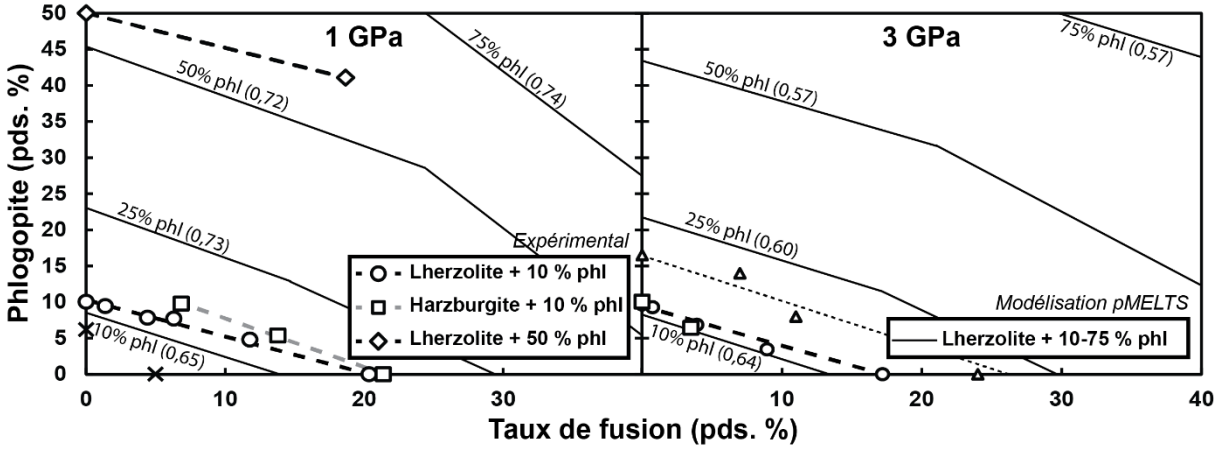

Figure IV.13. Evolution de la teneur en phlogopite dans le résidu en fonction du taux de fusion à 1 (gauche) et 3 (droite) GPa. Les nombres entre parenthèses correspondent au coefficient de réaction du phlogopite lors des réactions de fusion phl + cpx + opx = ol + liq et phl + cpx = opx + ol + liq à 1 et 3 GPa, respectivement. Les modélisations réalisées sur la harzburgite à phlogopite ne sont pas représentées mais identiques aux modélisations réalisées sur la lherzolite. Noter la rupture de pente située aux alentours de 20 – 30 pds. % de fusion. Pour les calculs pMELTS à 75 pds. % de phlogopite, le coefficient de réaction correspond au premier segment, avant la rupture de pente non visible. Le coefficient de réaction varie peu en fonction de la proportion de phlogopite dans le matériel de départ. Les données expérimentales à 1 GPa suggèrent des coefficients de réaction du phlogopite de 0,49 et 0,47 pour des lherzolites à 10 et 50 pds. % de phlogopite. Les données de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6,2 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

montrent que le coefficient de réaction du phlogopite est de 0,61 ± 0,04 dans une lherzolite à 6 pds. % de phlogopite. Le coefficient de réaction du phlogopite dans une orthopyroxénite à 17 pds. % de phlogopite (Mallik et al. 2015) s'élève à 0,63 ± 0,05. Par comparaison, le coefficient de réaction du phlogopite dans les expériences réalisées contenant 10 pds. % de phlogopite s'élève à 0,59 ± 0,03. Par conséquent, quelle que soit la proportion de phlogopite dans le matériel de départ, le coefficient de réaction du phlogopite ne varie pas.

A 1 et 3 GPa, les simulations pMELTS réalisées sur les harzburgites à phlogopite sont très proches des résultats obtenus avec les lherzolites à phlogopite. pMELTS ne prédit donc pas de modification du coefficient de réaction du phlogopite dans une source dépourvue en clinopyroxène. Or, les expériences réalisées montrent que la participation du phlogopite lors de la réaction de fusion augmente, le coefficient passant 0,49 à 0,70 (1 GPa) dans la lherzolite et la harzburgite, respectivement. A 3 GPa, le coefficient de réaction du phlogopite évolue de 0,59 dans la lherzolite à 0,93 dans la harzburgite. L'absence de clinopyroxène, une des phases majoritairement consommée lors de la fusion d'une péridotite (Baker et Stolper 1994 ; Hirose et Kawamoto 1995 ; Walter 1998), se traduit donc par une augmentation de la participation du phlogopite et de l'orthopyroxène dans la réaction de fusion.

IV.2.3. Rôle sur la composition des liquides

IV.2.3.1. Composition en éléments majeurs

Les compositions des liquides issus de la fusion de péridotite à phlogopite modélisée via pMELTS sont projetées sur la Figure IV.14 depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz et sur la Figure IV.15 depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962). L'évolution des compositions en fonction du taux de fusion obtenues via pMELTS et recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) est en bon accord avec les données expérimentales de cette thèse. A 1 GPa, les liquides en équilibre avec le phlogopite évoluent d'abord vers plus de quartz normatif à faibles taux de fusion puis s'enrichissent en forstérite lorsque le phlogopite résiduel est entièrement déstabilisé. Bien que l'évolution de la composition des liquides soit similaire pour les expériences sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite, les modélisations pMELTS prévoient des compositions légèrement plus riches en quartz normatif. De plus, l'addition de phlogopite au matériel de départ décale la composition des liquides vers un contenu en néphéline et leucite normatives plus important. En effet, alors que les liquides issus d'une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite sont sur-saturés en silice, les projections montrent qu'au-delà de 25 pds. % de phlogopite dans la péridotite, les liquides sont sous-saturés en silice. La modélisation pMELTS prévoit donc, à un taux de fusion donné, une augmentation de la néphéline et de la leucite normative avec l'addition de phlogopite dans la péridotite. A 3 GPa, les compositions théoriques de liquide sont toutes sous-saturées en silice, évoluent vers le quartz normatif en présence de phlogopite puis vers la forstérite normative au-delà de la stabilité du phlogopite. Cette

évolution théorique en fonction du taux de fusion est comparable aux données expérimentales à 3 GPa, bien que les liquides expérimentaux issus de la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite sont moins sous-saturés en silice que les modélisations pMELTS. La plus forte teneur en composant forstérite dans les liquides théoriques à 3 GPa peut s'expliquer par la consommation de l'olivine lors de la réaction de fusion alors que les données expérimentales montrent au contraire que l'olivine est produite par la fusion d'une péridotite à phlogopite.

Les liquides expérimentaux issus des études antérieures montrent que l'addition de phlogopite dans une péridotite a des effets similaires sur la composition en éléments majeurs à ceux estimés par pMELTS. En effet, la composition de liquide déterminée par Conceição et Green (2004) issu de la fusion d'une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite à 1 GPa est plus riche en quartz normatif que les liquides de fusion d'une péridotite à 10 pds. % de phlogopite. De plus, le liquide déterminé dans l'expérience contenant 50 pds. % de phlogopite (sta01, 1075 °C) est à néphéline et leucite normatives. A 1 GPa, l'addition de phlogopite à une péridotite aboutit principalement, à taux de fusion similaires, à augmenter la teneur en néphéline et leucite normatives et par conséquent à diminuer la teneur en quartz normatif des liquides. Les teneurs en diopside et olivine normatifs sont principalement affectées par le taux de fusion. L'addition de phlogopite tend donc à sous-saturer en silice la composition des liquides à l'équilibre. A 3 GPa, les expériences de Thibault et al. (1992) sur une lherzolite à 6 pds. % de phlogopite et les expériences de Mallik et al. (2015) sur une péridotite à 17 pds. % de phlogopite combinées aux expériences réalisées avec 10 pds. % de phlogopite permettent d'évaluer le rôle de la proportion de phlogopite sur la composition normative des liquides. Dans le plan Fo-Ne-Qz projeté depuis le diopside, l'addition de phlogopite augmente la teneur en néphéline et leucite normatives des liquides aux dépens du quartz mais a très peu d'influence sur la forstérite normative. Dans le plan Di-Ne-Qz projeté depuis la forstérite, l'addition de phlogopite diminue la teneur en diopside normatif et augmente la teneur en néphéline et leucite normative. A 3 GPa, l'addition de phlogopite à une péridotite aboutit donc, à taux de fusion comparables, à augmenter les teneurs en néphéline et leucite normatives et à diminuer la teneur en diopside normatif. Contrairement à 1 GPa et quelle que soit la proportion en phlogopite de la péridotite, les liquides sont systématiquement sous-saturés en silice. Cette sous-saturation en silice augmente d'autant plus que la proportion de phlogopite est importante dans la source. Par conséquent, bien que les compositions normatives modélisées par pMELTS diffèrent légèrement des données expérimentales, le rôle de l'addition de phlogopite sur la composition des liquides de fusion d'une source péridotitique est bien prédit par pMELTS.

Alors que les relations de phases sont similaires entre une lherzolite et une harzburgite (IV.2.2), la modification des coefficients de réaction induite par l'absence de clinopyroxène dans la harzburgite aboutit à des compositions de liquide qui diffèrent des liquides issus de la fusion d'une lherzolite. A 1 GPa, les modélisations pMELTS sont en bon accord avec les données expérimentales sur la harzburgite à 10 pds. % de phlogopite et montrent qu'à proportions identiques de phlogopite, les liquides issus de la harzburgite sont légèrement plus riches en quartz normatif. Comme dans le cas de la lherzolite, les modèles pMELTS montrent qu'au-delà de 25 pds. % de phlogopite dans la harzburgite, les liquides sont sous-saturés en silice, quel que soit le taux de fusion. A 3 GPa, pMELTS montre que les liquides issus de la fusion de harzburgite à phlogopite sont systématiquement enrichis en forstérite, néphéline et leucite normatifs par comparaison aux liquides issus d'une lherzolite à phlogopite. Ces résultats sont en accord avec les expériences réalisées sur la harzburgite à 10 pds. % de phlogopite. De plus, l'addition de phlogopite va augmenter la sous-saturation en silice des liquides en augmantant forstérite, néphéline et leucite normatives. Enfin, les Figure IV.14 et Figure IV.15 montrent qu'il faut des variations importantes de la proportion en phlogopite dans la source pour modifier la composition des liquides produits. Par comparaison, le passage d'une lherzolite à une harzburgite aboutit à une modification de la composition normative des liquides bien plus importante.

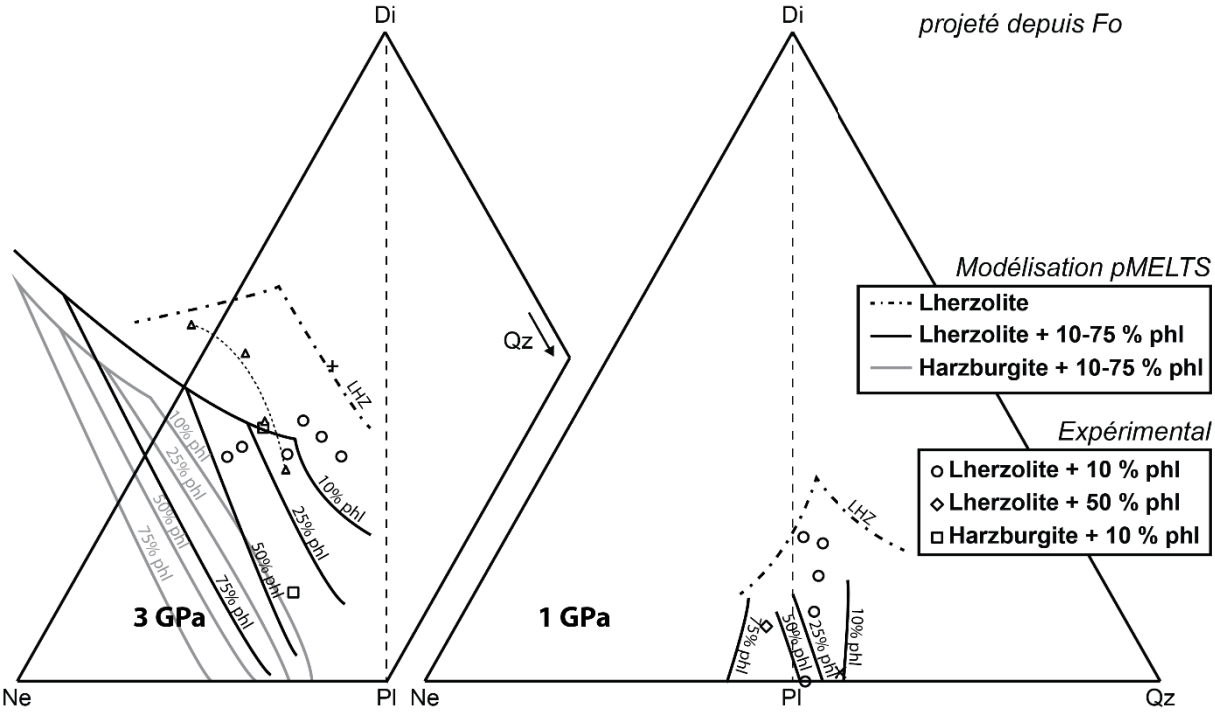

Figure IV.14. Projection depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de comparer les données expérimentales et issues de la modélisation pMELTS. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : C = (CaO – 10/3 P_2O_5 + 2 Na_2O + 2 K_2O); M = (MgO + FeO* + MnO); A = (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O); S = (SiO_2 + 2 Na_2O – 2 K_2O) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les données de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6,2 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

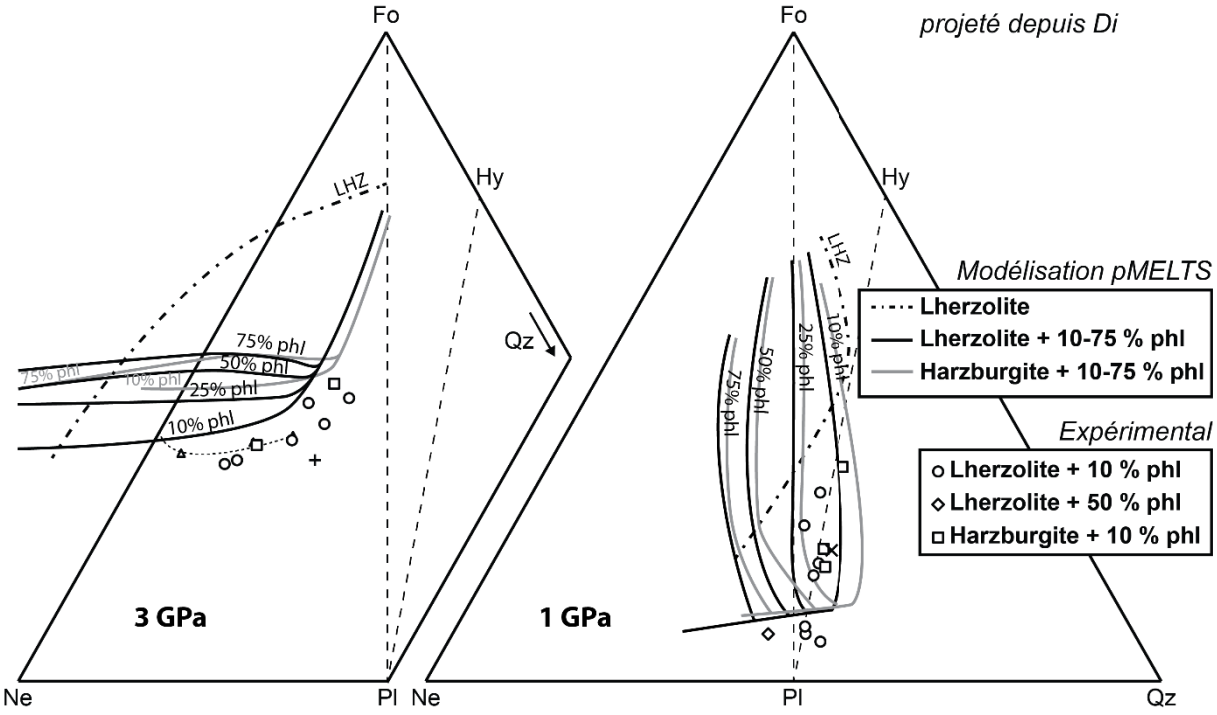

Figure IV.15. Projection depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de comparer les données expérimentales et issues de la modélisation pMELTS. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : C = (CaO – 10/3 P_2O_5 + 2 Na_2O + 2 K_2O); M = (MgO + FeO* + MnO); A = (Al_2O_3 + Na_2O + K_2O); S = (SiO_2 + 2 Na_2O – 2 K_2O) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les données de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6,2 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

IV.2.3.2. Teneur en K_2O des liquides

Les modélisations pMELTS ont également été utilisées afin de déterminer l'influence de la proportion du phlogopite dans une source péridotitique sur la teneur en K_2O des liquides dérivés. La Figure IV.16 illustre l'évolution de la teneur en K_2O des liquides en fonction de la température et de la proportion de phlogopite dans le matériel de départ. A 1 GPa, les modèles pMELTS prévoient une augmentation progressive de la teneur en K_2O des liquides avec la température jusqu'à déstabilisation du phlogopite. Au-delà, le K_2O diminue lentement, quelle que soit la proportion de phlogopite dans le matériel de départ. L'addition de phlogopite à la source diminue légèrement la teneur en K_2O du liquide à une température et un taux de fusion donnés avant déstabilisation du phlogopite. Cependant, l'addition de phlogopite permet d'une part d'atteindre des teneurs en K_2O supérieures (avant la déstabilisation totale du phlogopite), d'autre part d'obtenir des liquides riches en K_2O et en équilibre avec du phlogopite à de plus forts taux de fusion. A 3 GPa, ces tendances sont similaires bien que l'addition de phlogopite dans la source modifie très peu la teneur en K_2O maximale des liquides. De plus, la modélisation pMELTS faisant débuter la fusion partielle de ces assemblages à plus haute température qu'observé

expérimentalement (IV.2.2.1), les liquides ayant les teneurs maximales en K_2O sont produits à haute température.

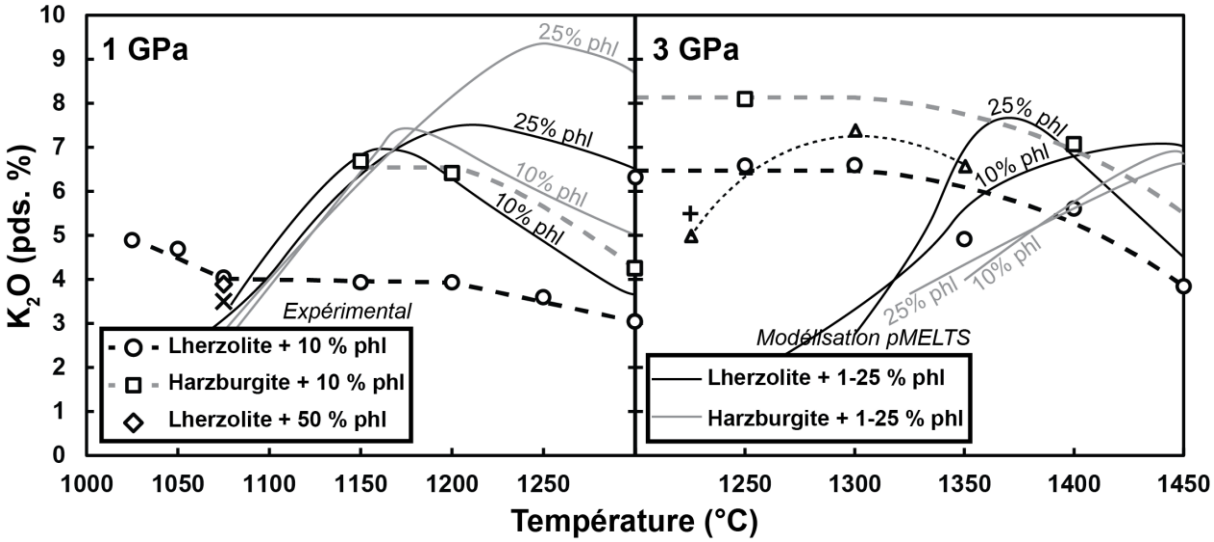

Figure IV.16. Evolution de la teneur en K_2O des liquides en fonction de la température à 1 (gauche) et 3 (droite) GPa. Les modèles pMELTS prédisent une augmentation de la teneur maximale en K_2O avec l'ajout de phlogopite dans la source jusqu'à la disparition du phlogopite. Cette teneur maximale en K_2O est également déplacée vers de plus hautes températures lorsque la proportion de phlogopite augmente. Seules les séries contenant 10 et 25 pds. % de phlogopite sont représentées pour des questions de lisibilité. Les données de Conceição et Green (2004) (×) sur une lherzolite à 5pds. % de phlogopite, de Thibault et al. (1992) (+) sur une lherzolite à 6,2 pds. % de phlogopite et de Mallik et al. (2015) (Δ) sur une orthopyroxénite à 17,2 pds. % de phlogopite sont également reportées.

Les données expérimentales disponibles à 1 GPa montrent que les liquides en équilibre avec des phlogopites ont des teneurs en K_2O très proches à une température donnée. Le liquide obtenu à 1075 °C à partir d'une lherzolite à 5 pds. % de phlogopite par Conceição et Green (2004) contient 3,5 ± 0,4 pds. % K_2O contre 4,0 ± 0,1 pds. % K_2O pour le liquide issu de la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite. Le liquide de l'expérience contenant 50 pds. % de phlogopite (sta01, 1075 °C) a une teneur en K_2O de 3,9 ± 0,3 pds. % K_2O (Figure IV.16). La teneur légèrement inférieure de Conceição et Green (2004) peut s'expliquer par le fait que la composition de liquide a été obtenue quelques degrés au-delà de la stabilité du phlogopite (comprise entre 1050 et 1075 °C). A 3 GPa, les expériences réalisées sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite ont permis de déterminer que le phlogopite tamponnait la teneur en K_2O à ~ 6 pds. %. Dans les expériences de Thibault et al. (1992) sur une lherzolite à 6 pds. % de phlogopite, la composition d'un liquide à l'équilibre avec du phlogopite résiduel contient 5,5 ± 0,9 pds. % K_2O. Les expériences de Mallik et al. (2015) contenant 17 pds. % de phlogopite au solidus montrent que les liquides à l'équilibre ont une teneur en K_2O constante dans l'erreur (5 ± 2 – 6,6 ± 1,6 – 7,4 ± 0,4 à 1225 – 1250 – 1300 °C ; Figure IV.16). Enfin, Mysen et Boettcher (1975b) et Wendlandt et Eggler (1980a) ont montré que l'addition de 1 pds. % K_2O dans leur matériel de départ accroissait le contenu en K_2O des amphiboles et phlogopites à l'équilibre mais ne produisait pas de liquide riche en K_2O (< 1 pds. %).

Par conséquent, contrairement à ce qui est modélisé avec pMELTS, la teneur en K_2O des liquides en équilibre avec du phlogopite ne dépend pas des proportions de phlogopite dans le matériel de départ.

Les résultats modélisés avec pMELTS sont très différents des résultats expérimentaux (en particulier à 3 GPa) et ne permettent donc pas de prédire l'évolution des teneurs en K_2O et Na_2O dans les liquides silicatés. Etant donné que la teneur en K_2O du phlogopite est constante, que les coefficients de réaction sont constants pour une source donnée et en considérant que le phlogopite est la seule source de K_2O dans la source, il est possible d'écrire la relation suivante : $K_2O_{liq} = K_2O_{phl} \times X_{phl}$ où X_{phl} désigne le coefficient du phlogopite dans la réaction de fusion. Cette équation va par conséquent être utilisée en vue de modéliser l'évolution des teneurs en K_2O et Na_2O (donc le rapport K_2O/Na_2O) à partir des coefficients de partage déterminés expérimentalement.

IV.2.3.3. Impact sur le rapport K_2O/Na_2O des liquides

a. Comparaison aux données expérimentales

A 1 GPa, les études expérimentales réalisées montrent que l'addition de phlogopite au matériel de départ diminue le rapport K_2O/Na_2O des liquides en équilibre avec le phlogopite. Par exemple à 1075 °C, le rapport K_2O/Na_2O du liquide issu de la fusion d'une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite est de 0,85 alors qu'il est de 0,55 pour le liquide formé par la fusion d'une lherzolite à 50 pds. % de phlogopite (sta01). Par comparaison, Conceição et Green (2004) ont obtenu un liquide à 1075 °C ayant un rapport K_2O/Na_2O de 1,31 pour une lherzolite contenant 6 pds. % de phlogopite. Comme la teneur en K_2O du liquide n'est pas influencée par l'addition de phlogopite, c'est la teneur en Na_2O du liquide qui augmente par addition du phlogopite. Plus on ajoute de phlogopite, plus le taux de fusion est élevé, donc plus le clinopyroxène va fondre. Le clinopyroxène résiduel étant le principal réservoir pour Na_2O, moins il y aura de clinopyroxène résiduel, plus la teneur en Na_2O du liquide sera élevée. A 3 GPa, l'effet de l'addition de phlogopite dans la source est similaire. A 1225 °C, le liquide obtenu par Thibault et al. (1992) sur une lherzolite à 6 pds. % de phlogopite a un rapport K_2O/Na_2O de de 5,19 contre 1,26 et 1,64 à 1200 et 1250 °C pour les liquides issus de la fusion d'une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite. Dans une péridotite contenant 17 pds. % de phlogopite, Mallik et al. (2015) ont obtenu un liquide ayant un rapport K_2O/Na_2O de 0,66 à 1225 °C.

b. Comparaison aux modélisations des coefficients de partage

Les équations de fusion déterminées pour des lherzolite à 10 et 50 pds. % de phlogopite ont été utilisées afin de modéliser l'évolution de la teneur en Na_2O et K_2O des liquides produits à 1 GPa (0 – 30 pds. % de fusion) avec différentes proportions de phlogopite. Il est également possible de modéliser

l'évolution du rapport K_2O/Na_2O dans le liquide en fonction du taux de fusion F grâce à l'équation de fusion à l'équilibre (Shaw 1970) :

$$\frac{K_2O}{Na_2O_{liq}} = \frac{K_2O}{Na_2O_0} \cdot \frac{F + \overline{D}_{Na_2O} - F\overline{D}_{Na_2O}}{F + \overline{D}_{K_2O} - F\overline{D}_{K_2O}}$$

où $\frac{K_2O}{Na_2O_0}$ est le rapport initial du matériel de départ et $\overline{D}$ les coefficients de partage à un taux de fusion donné entre résidu et liquide. Les coefficients de partage de Na_2O et K_2O pour le phlogopite sont issus des expériences réalisées à 1 GPa (III.2). Pour les autres minéraux (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle et grenat), les coefficients de partage de K_2O sont considérés comme nuls et ceux pour Na_2O sont issus de Gaetani et Grove (1998). Afin d'étudier exclusivement le rôle de la proportion de phlogopite sur la composition des liquides, les matériaux de départ comportent des proportions relatives d'olivine, orthopyroxène et clinopyroxène identiques (64,0 – 23,4 – 12,6 pds. % respectivement). A chaque incrément de fusion, les coefficients de partage globaux $\overline{D}$ de K_2O et Na_2O sont recalculés en fonction du nouveau résidu de fusion. Les compositions en Na_2O et K_2O des minéraux du matériel de départ sont issues de l'expérience sub-solidus réalisée sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite (sta10, 1000°C ; Tableau III.5).

Les résultats de la modélisation réalisée sont illustrés sur la Figure IV.17 et montrent que l'addition de phlogopite ne modifie pas la teneur maximale en K_2O des liquides. Le rapport K_2O/Na_2O augmente régulièrement avec le taux de fusion (Figure IV.17) jusqu'à disparition du phlogopite du résidu. Cette augmentation est due au fait que la teneur en K_2O est constante et que la teneur en Na_2O diminue régulièrement car c'est un élément incompatible. Plus la source est enrichie en phlogopite, plus sa disparition sera tardive et plus le rapport K_2O/Na_2O pourra être élevé. Le liquide formé par la fusion d'une péridotite à 1 pds. % de phlogopite atteint par exemple un rapport K_2O/Na_2O de 1,2 contre 3,1 pour une péridotite à 10 pds. % de phlogopite. Après déstabilisation complète du phlogopite (qui

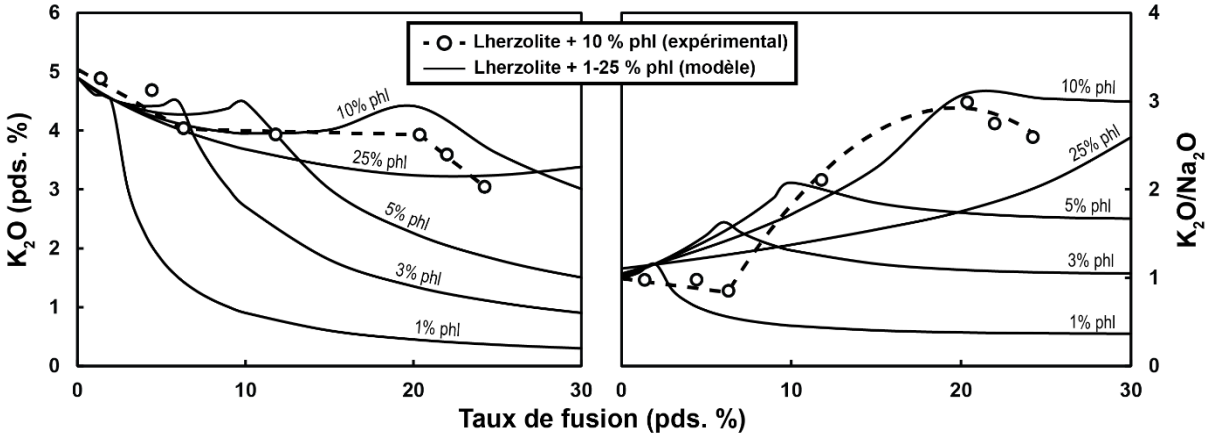

Figure IV.17. Evolution modélisée de la teneur en K_2O et du rapport K_2O/Na_2O en fonction du taux de fusion et de la proportion de phlogopite (1 – 25 pds. %) dans la source. Les expériences réalisées à 1 GPa sur une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite sont également reportées pour comparaison. La différence constatée entre les résultats expérimentaux et le modèle à 10 pds. % de phlogopite peut s'expliquer par la présence de faibles quantités d'amphibole dans les expériences.

correspond à la diminution du rapport K_2O/Na_2O des liquides), le rapport K_2O/Na_2O diminue d'autant plus que la proportion de phlogopite est faible. Ceci s'explique par la présence de clinopyroxène dans le résidu qui va continuer à participer à la réaction de fusion et ainsi fournir du Na_2O dans le liquide. En effet, dans une source contenant 10 pds. % de phlogopite, très peu de clinopyroxène résiduel (< 2 pds. %) est présent lors de la déstabilisation complète du phlogopite. Par conséquent, cette faible quantité résiduelle va modifier seulement très légèrement le rapport K_2O/Na_2O du liquide. Au contraire, dans une source contenant 1 pds. % de phlogopite, la proportion de clinopyroxène résiduel est de ~ 11 pds. % : la teneur en Na_2O des liquides formés après déstabilisation complète du phlogopite va donc être affectée par la réaction du clinopyroxène et le rapport K_2O/Na_2O diminué. Bien que le rapport K_2O/Na_2O de la composition globale étudiée gouverne le rapport K_2O/Na_2O maximal du liquide (à la déstabilisation complète du phlogopite), le rapport K_2O/Na_2O des liquides en équilibre avec du phlogopite diminue avec l'addition de phlogopite à un taux de fusion donné. Par conséquent, aux faibles degrés de fusion (< 5 pds. %), la proportion de phlogopite va avoir une influence minime sur le rapport K_2O/Na_2O des liquides formés. La présence de quantités importantes de phlogopite (≥ 5 pds. %) est cependant nécessaire afin de former des liquides ultrapotassiques à 1 GPa.

IV.2.4. Conclusion

Les modélisations pMELTS réalisées afin d'évaluer le rôle de la proportion de phlogopite dans une péridotite sur les relations de phases et sur la composition des liquide dérivés montrent que les données expérimentales sont globalement bien reproduites à 1 GPa. A 3 GPa, le peu de données expérimentales disponibles actuellement ne permet pas de calibrer précisément la fusion de sources aussi exotiques. Les différences observées entre les données expérimentales et les calibrations pMELTS réalisées peuvent s'expliquer par l'absence de prise en compte de la solution solide annite – phlogopite. A l'instar de péridotites à amphibole (Wallace et Green 1991 ; Niida et Green 1999), le phlogopite exerce un grand contrôle sur les relations de phases d'un assemblage péridotitique. De par son affinité pour les éléments volatils (H_2O, F) et les éléments alcalins (Na_2O et K_2O), la proportion de phlogopite va contrôler majoritairement la fertilité d'une source, donc la position du solidus et sa stabilité maximale. L'addition de phlogopite à une péridotite diminue la température du solidus et décale la courbe de fusion vers de plus basses températures, sans modifier la productivité entre 0 et 30 pds. % de fusion. Les expériences et simulations pMELTS montrent également qu'une proportion variable de phlogopite dans une péridotite ne modifie pas le coefficient de réaction du phlogopite lors de la fusion. Seule une modification de la fertilité de la source (lherzolite – harzburgite) permet de modifier significativement le coefficient de réaction du phlogopite. Etant donné que dans ce type de source métasomatisée le phlogopite est le réservoir majoritaire de K_2O, la variation de la proportion de phlogopite ne modifie pas la teneur en K_2O des liquides dérivés. L'addition de phlogopite aboutit cependant à une augmentation de la sous-saturation en silice des liquides. Enfin, la modélisation à l'aide des coefficients de partage

montre que le rapport K_2O/Na_2O maximal des liquides produits est très sensible au rapport K_2O/Na_2O de la source et, par conséquent, à la proportion de phlogopite. A 1 GPa, une péridotite doit contenir au moins 5 pds. % de phlogopite afin de produire des liquides ultrapotassiques.

Partie V. Fusion de phlogopite pur et formation de liquides ultrapotassiques

Les résultats des parties III et IV montrent que les magmas produits par fusion de péridotites à phlogopite contiennent au maximum 8 pds. % de K_2O. Or, il existe toute une classe de laves ultrapotassiques beaucoup plus riches en K_2O dont l'origine est supposée mantellique. Cette partie détaille dans un premier temps (V.1) les modèles de fusion hétérogène développés afin d'expliquer la formation de ces liquides très riches en K_2O (> 8 pds. %), en particulier le groupe I des roches ultrapotassiques (lamproïtes). Ces modèles impliquent la fusion de veines très riches en phlogopite. Plusieurs capsules externes des expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 et 3 GPa (voir III.2 et IV.1) ont été chargées avec du phlogopite pur. Elles ont été analysées afin de déterminer les relations de phases et la composition des liquides silicatés produits par fusion de phlogopite pur et leur rôle dans la genèse des magmas ultrapotassiques.

La deuxième sous-partie (V.2) est un bilan de la capacité du manteau supérieur à produire des liquides primaires riches en K_2O et ultrapotassiques. Le rôle des éléments volatils (H_2O, CO_2, F) sur la production de magmas riches en K_2O est d'abord discuté. La diversité des assemblages expérimentaux (péridotite, pyroxénite, de veines riches en phlogopite) présents dans le manteau terrestre et leurs produits de fusion respectifs sont ensuite comparés. Enfin, le rôle de l'amphibole dans des assemblages mantelliques à amphibole et à amphibole + phlogopite sur la formation de liquides potassiques à ultrapotassiques est discuté.

V.1. Approche expérimentale de la fusion de phlogopite pur

V.1.1. Introduction

V.1.2. Méthodes expérimentales

V.1.3. Résultats expérimentaux

V.1.4. Discussion

V.1.5. Conclusion

V.2. Production de liquides riches en K_2O dans le manteau terrestre

V.2.1. Rôle des assemblages mantelliques

V.2.2. Rôle des éléments volatils (H_2O, CO_2, F)

V.2.3. Cas des sources à phlogopite et amphibole

V.1. Approche expérimentale de la fusion de phlogopite pur

V.1.1. Introduction

V.1.1.1. Pétrogenèse des lamproïtes

Les lamproïtes sont, d'un point de vue des éléments majeurs, des roches ultrapotassiques ($MgO > 3$ pds. % ; $K_2O/Na_2O > 2$) sous-saturées à sur-saturées en silice qui sont généralement pauvres en Al_2O_3 (< 11 pds. %), Na_2O (< 2 pds. %) et CaO (< 7 pds. % ; Mitchell et Bergman 1991). Les lamproïtes sont également définis comme des roches peralcalines avec un rapport molaire (K_2O + Na_2O) / $Al_2O_3 > 1$. La plupart des lamproïtes sont généralement si riches en K_2O (2 – 12 pds. % ; Mirnejad et Bell 2006) que le rapport molaire K_2O/Al_2O_3 est supérieur à 0,8 – 1 (roches perpotassiques). La teneur en SiO_2 varie fortement entre deux pôles généralement associés géographiquement, les lamproïtes madupitiques à olivine (≤ 50 pds. % SiO_2) et les lamproïtes à phlogopite (~ 60 pds. % SiO_2) (Mitchell et Bergman 1991 ; Woolley et al. 1996). De par ces caractéristiques, les lamproïtes à phlogopite ont longtemps été considérés comme résultant d'une évolution par cristallisation fractionnée des lamproïtes à olivine. Cependant, le caractère primitif (Mg# de 0,75 – 0,80) des deux populations de lamproïtes est aujourd'hui considéré comme un marqueur de conditions de genèse différentes (pression – température – composition) dans le manteau supérieur terrestre (Mitchell et Bergman 1991 ; Peccerillo 2005).

Les caractéristiques géochimiques des lamproïtes telles que le Mg# élevé, les teneurs en Ni élevées, les concentrations très importantes en éléments incompatibles (terres rares, Ba, Zr) ainsi que les rapports La/Yb très élevés sont cohérents avec une source mantellique (e.g. Mitchell et Bergman 1991 ; Foley 1992a). La géochimie isotopique a également révélé que des modèles multi-étapes et/ou multi-composants sont nécessaires afin d'expliquer les compositions isotopiques en Sr-Nd-Pb (e.g. Mitchell et Bergman 1991 ; Mirnejad et Bell 2006). De nombreux modèles pétrogénétiques ont ainsi été développés sans toutefois réconcilier les signatures géochimiques en éléments majeurs, traces et isotopiques (Mitchell et Bergman 1991) : fusion de lherzolite métasomatisée à grenat (Nelson 1992) ; fusion de harzburgite ou wehrlite à phlogopite (Foley et al. 1986a ; Foley et al. 1986b ; Mitchell et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991) ; fusion de sédiments continentaux subduits à la base du manteau supérieur (Ringwood et al. 1992 ; Murphy et al. 2002) ou encore fusion préférentielle de veines de phlogopite (Foley 1992b ; Sato 1997).

V.1.1.2. Rôle du phlogopite dans la genèse des lamproïtes

Afin de concilier les études expérimentales menées en vue de mieux comprendre la composition en éléments majeurs des liquides ultrapotassiques avec les études des éléments traces indiquant que ces liquides ne pouvaient pas être simplement issus de la fusion d'une manteau

péridotitique homogène, Foley (1992b) a développé un modèle théorique de fusion d'un manteau lithosphérique veiné riche en mica et clinopyroxène afin d'expliquer la formation de magmas ultrapotassiques tels que les lamproïtes. Cependant, le modèle théorique développé n'est appuyé par aucune étude expérimentale et est sensible à de nombreux paramètres tels que la proportion des minéraux accessoires (e.g. rutile, apatite) mais également à la composition des phases (présence de F, rapport H_2O/CO_2) ou encore aux conditions de fugacité en oxygène. Sato (1997) a réalisé des expériences de saturation multiple sur une composition de lamproïte à olivine à 3,5 – 8 GPa. Cet auteur a proposé que de telles compositions de lamproïtes sont issues de la fusion préférentielle de veines de phlogopite rééquilibrées ensuite avec une harzburgite à grenat aux alentours de 5 GPa.

La présence du phlogopite dans la source des lamproïtes a été avancée dans de nombreuses études afin d'expliquer les teneurs élevées en K_2O, Rb, Ba et en éléments volatils (Mitchell et Bergman 1991). L'importance du phlogopite dans la genèse des liquides ultrapotassiques lamproïtiques est néanmoins mal comprise et les études expérimentales permettant d'appuyer ces modèles de genèse par fusion de veines riches en phlogopite sont inexistantes. La stabilité du phlogopite synthétique ou naturel a fait l'objet de plusieurs études expérimentales (Yoder et Eugster 1954 ; Yoder et Kushiro 1969 ; Sato et al. 1997 ; Trønnes 2002). Cependant, l'omniprésence du fluor dans les roches ultrapotassiques et dans les xénolithes mantelliques associés (Aoki 1975 ; Aoki et al. 1981 ; Foley 1992a) n'a pas été prise en compte dans les études expérimentales antérieures sur la stabilité du phlogopite. Or, le fluor a un rôle important sur la stabilité des phases hydratées (Foley 1991 ; Tareen et al. 1998) et pourrait modifier drastiquement la composition des liquides formés (Foley et al. 1986a ; Foley et al. 1986b ; Edgar et al. 1996 ; Filiberto et al. 2012). De plus, aucune étude n'a reporté la composition de liquides silicatés formés par la fusion de phlogopite, bien que Yoder et Kushiro (1969) aient montré que la réaction de fusion est incongruente et produit du liquide et de l'olivine.

V.1.1.3. Objectifs de l'étude

Afin de comprendre le rôle de la fusion de sources exotiques telles que des veines de phlogopite purs sur la formation de liquides très riches en K_2O, les capsules externes des expériences réalisées dans les parties III.2 et IV.1 et contenant du phlogopite ont été étudiées. Dans un premier temps, l'étude des relations de phases à 1 et 3 GPa a permis de déterminer la stabilité du phlogopite naturel contenant du fluor à des concentrations représentatives des xénolithes mantelliques retrouvés dans les roches ultrapotassiques (Aoki et Kanisawa 1979 ; Foley 1992a) et les réactions de fusion-déshydratation qui interviennent ont été quantifiées. La composition des liquides issus de la fusion du phlogopite a également été étudiée afin d'évaluer la capacité de veines de phlogopite à produire des liquides très riches en K_2O.

V.1.2. Méthodes expérimentales

V.1.2.1. Stratégie expérimentale

Les techniques expérimentales utilisées pour cette étude sont identiques à celles décrites dans la partie II. Les études expérimentales précédentes montrent qu'aux températures auxquelles les expériences sont menées, les taux de fusion sont forts pour des matériaux de départ similaires (Yoder et Kushiro 1969 ; Sato et al. 1997). Bien que l'utilisation de systèmes d'extraction ne soit pas nécessaire dans ces expériences, les systèmes de trempe des appareils expérimentaux ne sont pas assez efficaces pour empêcher la recristallisation partielle de ces liquides très peu visqueux (Putirka et al. 1996 ; Walter 1998). Par conséquent, les liquides obtenus lors de ces expériences sont tous trempés partiellement sous forme de cristaux dendritiques. Parallèlement aux expériences, des simulations pMELTS ont été réalisées à 1 et 3 GPa en utilisant la même composition de phlogopite, excepté pour le fluor, pas encore modélisable avec pMELTS.

V.1.2.2. Matériel de départ

Le phlogopite utilisé provient de la harzburgite métasomatisée du massif de Finero (Italie, Zanetti et al. 1999 ; Tableau V.1). Sa composition est légèrement réfractaire (Mg# = 0,942) et riche en fluor (0,71 pds. Le phlogopite de Finero est relativement réfractaire (Mg# = 0,94) et riche en Na_2O par comparaison aux phlogopites de nombreux xénolithes de péridotite retrouvés, par exemple, dans les kimberlites (0,2 – 0,4 pds. % ; Aoki 1975).

Tableau V.1

Composition du phlogopite utilisé comme matériel de départ (normalisée à 100 pds. %)

n	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	F	H_2O
13	40,9 (4)	1,91 (15)	14,01 (26)	1,00 (15)	2,67 (18)	24,6 (3)	0,92 (13)	9,42 (18)	0,71 (11)	3,93

Le phlogopite a été séparé de la harzburgite métasomatisée de Finero. *n* est le nombre d'analyses réalisées à la microsonde électronique. La teneur en H_2O a été calculée par stoechiométrie. Les nombres entre parenthèses sont les erreurs (2σ) exprimées en utilisant la dernière unité citée.

V.1.2.3. Techniques analytiques

Les techniques analytiques sont détaillées dans la partie II. Les concentrations en H_2O dans les liquides ont été estimées à l'aide de la relation établie dans la partie II : $H_2O_{Liq} = 0{,}71\ (\pm 0{,}05) \times H_2O^{par\ différence} - 0{,}24$ ($R^2 = 0{,}92$). Les pertes en fer ont été estimées par bilan de masse (Tableau V.2). Etant donné la texture des liquides, des analyses LA-ICP-MS ont été réalisées. Les compositions finales des liquides présentées dans le Tableau V.3 intègrent les concentrations en TiO_2, Cr_2O_3, MnO, Na_2O et K_2O déterminées par LA-ICP-MS.

Tableau V.2

Conditions expérimentales et produits expérimentaux

Expérience	T (°C)	t (h)	Composition modale (pds. %)					ΔFeO^a	$K_D^{ol\ b}$
			Liq	Ol	Sp	Phl	r^2		
Expériences à 1 Gpa									
sta 25ext	1150	48	-	-	-	100	-	+3,1	-
sta 24ext	1200	60	+	+	-	+	-	-	-
sta 31ext	1300	24	33,7 (13)	20,5 (6)	1,0 (3)	44,8 (21)	0,09	-1,2	0,17
hzb 04ext	1300	30	30,2 (16)	17,7 (7)	0,5 (4)	51,5 (26)	0,14	-23,4	0,20
Expériences à 3 Gpa									
3LP-06ext	1250	63	-	-	-	100	-	+3,3	-
3LP-04ext	1300	71	8,7 (14)	6,2 (5)	-	85,1 (18)	0,31	+12,6	0,30
HL3-01ext	1350	49	21,9 (24)	7,0 (5)	-	71,1 (23)	0,10	-68,3	0,22
3LP-02ext	1400	50	34,6 (28)	11,2 (5)	0,2 (1)	54,1 (29)	0,09	-59,7	0,29
3LP-05ext	1450	30	74,7 (18)	19,4 (13)	5,9 (11)	-	1,15	-36,9	0,22

Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs (2σ) exprimées en utilisant la dernière unité citée. r^2 est la somme des résidus au carré issue des bilans de masses, en excluant FeO. L'expérience sta 24ext n'a pas été analysée.

[a]Pertes (-) et gains (+) en fer relatifs, déterminés à partir des bilans de masses et exprimés en %.

[b]K_D est le cofficient d'échange Fe^{2+} - Mg entre olivine et liquide, en considérant que tout le fer est sous la forme FeO.

V.1.3. Résultats expérimentaux

V.1.3.1. Approche de l'équilibre

Les textures typiques des expériences sont illustrées sur la Figure V.1. A 1 GPa, aucune plage de liquide n'a été observée à 1150 °C. A 1200 °C, de petites plages (< 5µm) de liquide et d'olivine ont été observées mais n'ont pas pu être analysées. Par conséquent, le solidus à 1 GPa est estimé à 1150 – 1200 °C. A 1300 °C, les deux expériences analysées (sta 31ext et hzb 04ext) ont des textures similaires. Le liquide est accolé aux parois de la capsule externe et contient des dendrites de phlogopite aciculaire (< 2 µm d'épaisseur). L'olivine (25 µm) et le spinelle (5 – 10 µm) sont systématiquement au contact du liquide. Le phlogopite résiduel en équilibre est préférentiellement

présent au niveau du point froid de la capsule. A 3 GPa, aucune plage de liquide n'a été détectée à 1250 °C. A partir de 1300 °C, du liquide a été identifié et analysé. Le solidus à 3 GPa est donc estimé à 1250 – 1300 °C. La ségrégation des phases en fonction du gradient thermique est similaire aux expériences à 1 GPa avec le liquide accolé aux parois de la capsule externe alors que l'olivine (30 µm) et le spinelle (10 – 15 µm) sont au contact du liquide et le phlogopite résiduel accolé à la paroi externe de la capsule interne. Les dendrites de phlogopite sont plus grosses à 3 GPa et atteignent parfois 15 µm d'épaisseur.

Malgré la ségrégation thermique des phases minérales et liquides, aucune variation de composition n'a été observée dans la hauteur de la capsule. Les faibles écarts-types (2σ) reportés dans le Tableau V.3 sont un premier témoin de l'atteinte de l'équilibre dans les expériences. Les durées d'expériences, comprises entre 24 et 71 h, sont supérieures aux durées d'expériences à des conditions de pression – températures – taux de fusion similaires (Walter 1998 ; Gaetani et Grove 1998 ; Tenner et al. 2012). Le coefficient d'échange $K_{D_{Fe^{2+}-Mg}}^{ol-liq}$ entre olivine et liquide (Roeder et Emslie 1970) varie entre 0,17 et 0,30 avec une moyenne de 0,23 ± 0,05. Ces valeurs sont inférieures aux $K_{D_{Fe^{2+}-Mg}}^{ol-liq}$ généralement observés dans les expériences de fusion de péridotite (~ 0,30). Cette différence peut s'expliquer par la très forte teneur en éléments alcalins des liquides. Wasylenki et al. (2003) ont en effet montré que l'addition de ~ 10 pds. % d'éléments alcalins diminuait d'environ 0,05 le $K_{D_{Fe^{2+}-Mg}}^{ol-liq}$ mesuré.

Les variations des teneurs en fer dans les expériences ont été déterminées à l'aide des bilans de masses et des compositions de phases analysées à la microsonde électronique (Tableau V.2). Les expériences ont en majorité subi des pertes en fer relatives importantes, allant jusqu'à 68 %. A 1 GPa, alors que l'expérience sta 31ext n'a pas subi, dans l'erreur du matériel de départ, de pertes en fer, l'expérience hzb 04ext en a perdu 23 %. Cette perte en fer a pour effet de diminuer légèrement le taux de fusion de l'expérience (30 pds. % contre 34 pds. %) et d'augmenter significativement la proportion de phlogopite résiduel (52 pds. % contre 45 pds. %). La teneur en fer de la capsule sta 31 ext a été mesurée à 0,04 pds. %, indiquant que la fugacité en oxygène est à +0,5 unité logarithmique du tampon FMQ (fayalite – magnétite – quartz) (Barr et Grove 2010 ; O'Neill 1987). A ces conditions de fugacité en oxygène, le modèle de Kress et Carmichael (1991) montre que le rapport Fe3+/∑Fe du liquide silicaté est de 0,11 ± 0,02. Bien que la texture des liquides ne permette pas d'estimer les variations relatives en eau dans les capsules, les totaux analytiques obtenus à la microsonde électronique sur les liquides recritallisés (88,4 – 92,0 pds. %) montrent qu'une grande quantité d'éléments volatils est encore présente.

Comme illustré dans la sous-partie IV.1, le traitement de données des compositions de liquides obtenues à 3 GPa sur la fusion de péridotite à phlogopite est affecté de deux problèmes majeurs. Le premier problème est lié à la diffusion chimique qui intervient lors de la trempe expérimentale entre le

liquide silicaté et les minéraux alentours sur lesquels des cristaux de trempe se forment. Par conséquent, le liquide va être modifié et ne va plus représenter une composition à l'équilibre. Cet effet peut être évité si les plages de liquide sont suffisamment larges pour préserver des zones non-affectées par la trempe expérimentale. Le deuxième problème est directement lié à la texture des liquides et aux techniques analytiques employées. En effet, comme illustré sur la Figure V.1, de nombreuses dendrites de phlogopite ont cristallisé dans le liquide, menant à des hétérogénéités de composition au sein des plages de liquide. Ce problème peut être contourné en réalisant des analyses volumétriquement plus représentatives que les analyses à la microsonde électronique. C'est pour cette raison que des analyses au LA-ICP-MS ont été réalisées. En effet, pour des diamètres de faisceau respectifs de 20 et 70 µm à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS, le volume échantillonné est 800 fois supérieur au LA-ICP-MS.

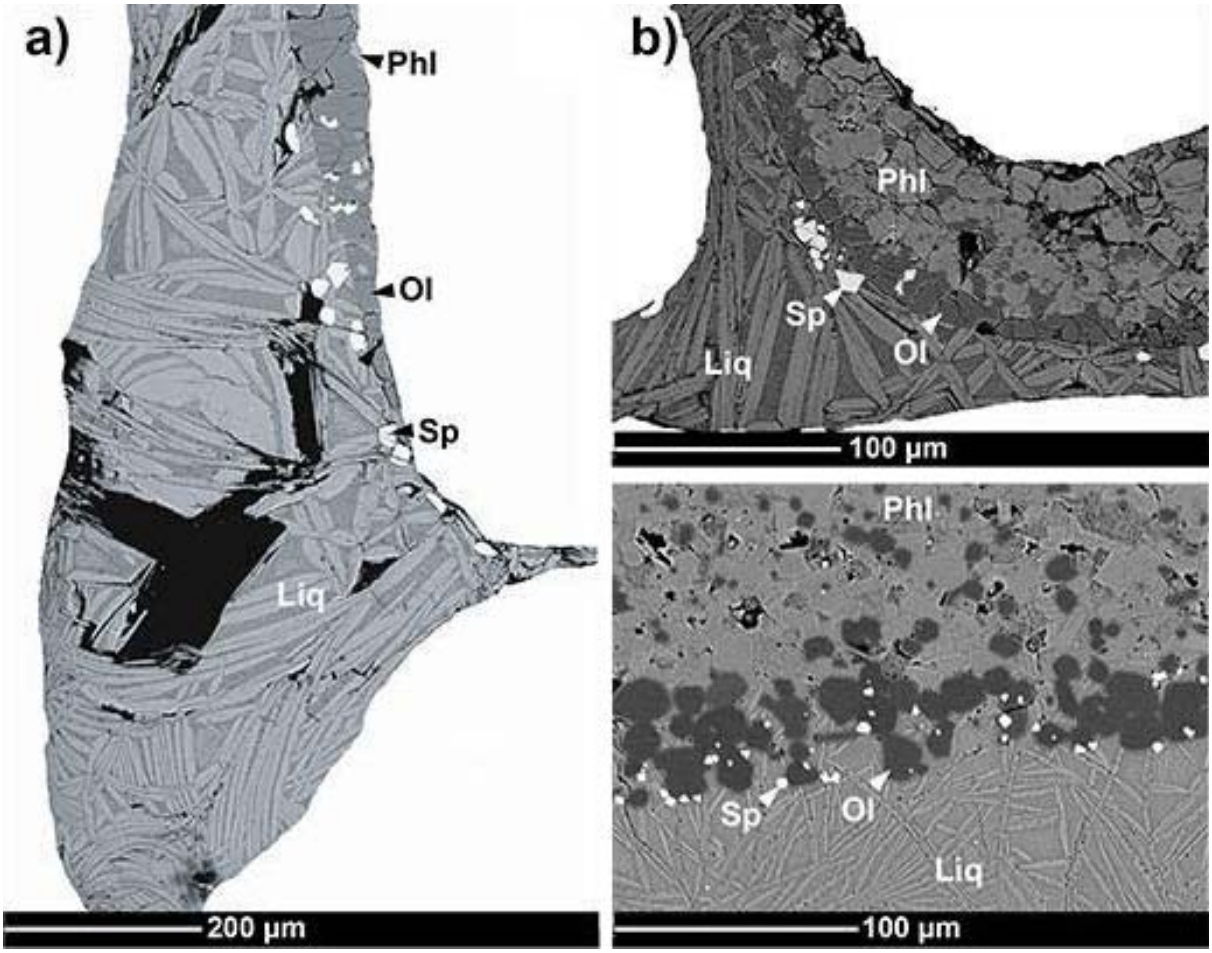

Figure V.1. Mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés illustrant les textures des expériences de fusion de phlogopite pur. a) Expérience réalisée à 3 GPa (3LP-02ext, 1400 °C) illustrant la ségrégation du liquide au point chaud de la capsule. b) Expérience réalisée à 3 GPa (HL3-01ext, 1350 °C) illustrant la migration thermique avec liquide, spinelle, olivine et phlogopite successivement du point chaud vers le point froid. c) Expérience staphl 31 (1 GPa, 1300 °C). Quelles que soient les pressions et températures, les verres sont partiellement recristallisés par des dendrites de phlogopite.

V.1.3.2. Composition des minéraux et liquides

Avec l'augmentation de température, la composition du phlogopite varie peu à 3 GPa, excepté Na_2O qui s'appauvrit de 0,7 à 0,2 pds. % entre 1250 et 1400 °C (Tableau V.3). La teneur en TiO_2 dans les phlogopite augmente également avec la température, de 1,9 à 2,9 pds. % entre 1150 et 1300 °C à 1 GPa. A 3 GPa, la teneur en TiO_2 augmente légèrement de 2,0 à 2,3 pds. % entre 1250 et 1400 °C. A une température donnée (1300 °C), la teneur en F des phlogopites diminue avec la pression (1,1 – 1,4 pds. % contre 0,7 pds. % à 1 et 3 GPa, respectivement) ainsi que la teneur en Al_2O_3 (16,8 pds. % contre 15,2 pds. %).

Les compositions des liquides normalisées à 100 % sur une base anhydre sont reportées dans le Tableau V.3 et illustrées sur la Figure V.2 en fonction du taux de fusion. A 1 GPa, les liquides obtenus à 1300 °C pour de forts taux de fusion (30,2 – 33,7 pds. %) sont fortement sous-saturés en silice (néphéline et leucite normatives). pMELTS prédit des teneurs en SiO_2 assez proches des résultats expérimentaux et une forte hausse de la teneur en SiO_2 aux faibles taux de fusion à 1 GPa. A 3 GPa, les liquides obtenus sont sous-saturés en silice à toutes les températures (1300 et 1450 °C) et cette sous-saturation en silice augmente fortement avec le taux de fusion. A 3 GPa, les liquides sont globalement moins riches en éléments alcalins qu'à 1 GPa. Alors que les teneurs en Na_2O sont comparables (2,6 – 2,9 pds. % à 1 GPa contre 2,9 pds. % à 3 GPa à des taux de fusion similaires), la pression diminue fortement la teneur en K_2O des liquides. Contrairement aux assemblages péridotitiques dans lesquels la teneur en K_2O est tamponnée, le K_2O des liquides augmente progressivement depuis le solidus jusqu'à la disparition du phlogopite. A taux de fusion similaires (33,7 et 34,6 pds. % à 1 et 3 GPa, respectivement), la teneur en K_2O est de 14,5 pds. % à 1 GPa contre 9,9 pds. % à 3 GPa. Les liquides formés à 1 GPa peuvent être classifiés comme des phonolites. A 3 GPa, les liquides sont classifiés comme des phonotephrites aux faibles degrés de fusion (8,7 pds. % ; 1300 °C) et évoluent en tephriphonolites aux degrés de fusion plus forts (21,9 pds. % ; 1350 °C). Les très forts degrés de fusion (34,6 – 74,7 pds. % ; 1400 – 1450 °C) correspondent à des foïdites. Les liquides formés à 1 GPa sont ultrapotassiques ($K_2O/Na_2O > 2$) quel que soit le taux de fusion. De plus, ils sont perpotassiques et peralcalins au-delà d'environ 20 pds. % de fusion et ont, par conséquent, de fortes affinités lamproïtiques. A 3 GPa, il faut atteindre ~ 10 pds. % de fusion pour que le liquide soit potassique ($K_2O/Na_2O > 1$) et ~ 20 pds. % de fusion pour qu'il soit ultrapotassique. Il faut cependant atteindre de très forts degrés de fusion et températures (> 70 pds. %, ≥ 1450 °C) pour que les liquides soient perpotassiques et peralcalins.

Tableau V.3

Compositions des liquides et minéraux dans les expériences à 1 et 3 GPa, déterminées à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS (pds. %)

Run	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	H_2O	Mg#	K_2O/Na_2O
Expériences à 1 GPa																
sta25ext	1150	phl	3	40,29 (24)	1,87 (11)	13,6 (9)	1,11 (10)	2,8 (3)	25,8 (15)		0,58 (7)	9,3 (5)	0,56 (16)	3,98 (19)	0,944	
sta31ext	1300	liq	25/5	48,2 (4)	2,44 (5)	19,57 (20)	0,02 (1)	3,07 (14)	8,9 (4)	0,42 (6)	2,89 (12)	14,48 (14)	0,51 (5)	6,7 (5)	0,838	5,02
		ol	7	42,42 (22)		0,08 (1)		2,93 (4)	54,4 (4)						0,971	
		sp	4	0,20 (3)	1,33 (6)	37,3 (4)	27,6 (6)	10,41 (18)	23,12 (12)						0,798	
		phl	14	37,95 (28)	2,85 (15)	16,81 (23)	1,39 (10)	2,18 (8)	23,18 (25)		0,17 (6)	10,67 (14)	1,11 (13)	3,7 (9)	0,950	
hzb04ext	1300	liq	13/5	49,64 (22)	2,28 (8)	18,57 (23)	0,20 (1)	3,13 (15)	9,5 (3)	0,67 (1)	2,57 (14)	13,5 (4)	0,51 (10)	6,7 (10)	0,844	5,23
		ol	5	42,41 (20)				3,49 (13)	53,9 (4)						0,965	
		sp	4	0,17 (3)	1,30 (11)	42,0 (5)	28,5 (9)	2,58 (17)	25,33 (25)			0,16 (4)			0,946	
		phl	11	38,15 (27)	2,87 (15)	16,84 (17)	1,44 (13)	1,05 (20)	23,81 (29)		0,12 (4)	10,8 (4)	1,35 (20)	3,6 (7)	0,976	
Expériences à 3 GPa																
3LP-06ext	1250	phl	9	40,45 (24)	1,99 (11)	14,95 (16)	1,31 (21)	2,76 (16)	23,52 (24)		0,68 (7)	9,9 (3)		4,3 (3)	0,938	
3LP-04ext	1300	liq	16/5	48,6 (8)	3,04 (5)	14,75 (15)	0,30 (22)	5,6 (5)	15,5 (7)	1,8 (3)	4,54 (12)	5,9 (3)	0,38 (10)	6,3 (14)	0,832	1,30
		ol	4	41,3 (6)		0,10 (2)	0,14 (5)	5,66 (16)	52,6 (5)						0,943	
		phl	8	40,0 (3)	1,99 (11)	15,20 (20)	1,46 (18)	2,56 (16)	23,42 (25)		0,52 (11)	10,3 (3)	0,66 (11)	3,9 (6)	0,942	
HL3-01ext	1350	liq	25/3	50,0 (6)	2,79 (3)	15,6 (4)	0,25 (8)	1,61 (8)	16,3 (7)	1,5 (4)	3,8 (4)	8,2 (4)	0,29 (9)	5,6 (8)	0,947	2,18
		ol	5	42,76 (20)			0,10 (5)	1,22 (8)	55,6 (4)						0,988	
		phl	5	40,30 (29)	2,06 (11)	15,49 (18)	1,66 (18)	0,74 (10)	24,4 (3)		0,32 (5)	10,4 (3)	0,71 (12)	3,9 (7)	0,983	
3LP-02ext	1400	liq	19/5	49,3 (3)	2,49 (3)	16,19 (13)	0,16 (1)	1,79 (5)	16,6 (4)	0,66 (6)	2,91 (18)	9,86 (12)	0,47 (10)	6,0 (12)	0,943	3,39
		ol	5	42,8 (5)		0,11 (2)	0,13 (5)	1,71 (14)	55,2 (4)						0,983	
		sp	5	0,30 (3)	0,68 (7)	40,6 (7)	30,2 (7)	4,05 (19)	24,0 (6)						0,914	
		phl	10	39,8 (4)	2,34 (12)	16,04 (29)	1,59 (17)	0,86 (10)	23,6 (3)		0,19 (5)	10,8 (3)	0,87 (13)	3,9 (10)	0,980	
3LP-05ext	1450	liq	20/5	47,95 (21)	2,72 (2)	16,24 (8)	0,15 (4)	1,73 (7)	17,56 (24)	0,33 (6)	1,29 (15)	12,0 (3)		5,19 (14)	0,948	9,29
		ol	10	42,51 (21)		0,14 (2)	0,17 (5)	1,31 (9)	55,7 (3)						0,987	
		sp	5	0,36 (4)	0,63 (7)	44,8 (6)	26,0 (5)	3,42 (18)	24,82 (26)						0,928	

Toutes les compositions de minéraux sont normalisées à 100 %. Les compositions de liquides sont normalisées à 100 % sur une base anhydre. La teneur en H_2O des phlogopites a été déterminée par calcul des formules structurales (Rieder et al. 1998). Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types (2σ) donnés en utilisant la dernière unité citée. *n* correspond au nombre d'analyses par phase : dans le cas des liquides, la deuxième valeur correspond au nombre d'analyses au LA-ICP-MS. Les compositions de liquide reportées correspondent aux compositions de liquide construites à partir des analyses à la microsonde électronique et au LA-ICP-MS.

Alors que TiO_2 a un comportement incompatible lors de la fusion de péridotite (anhydre ou hydratée) ne contenant pas de phases hydratées (Baker et Stolper 1994 ; Walter 1998 ; Tenner et al. 2012), l'évolution de TiO_2 dans les liquides formés par la fusion de phlogopite est linéaire et sa teneur diminue légèrement avec le taux de fusion. pMELTS prévoit une évolution de la teneur en TiO_2 en fonction du taux de fusion similaire aux liquides formés par fusion de péridotite à phlogopite, avec une teneur maximale de 6 pds. % TiO_2 aux alentours de 30 pds. % de taux de fusion à 1 GPa. A 3 GPa, pMELTS prédit un comportement très incompatible de TiO_2 dans le liquide sur tout l'intervalle de fusion étudié. L'évolution des teneurs en Al_2O_3 dans les liquides est similaire à 1 et 3 GPa, bien que l'augmentation de pression aboutisse à des teneurs inférieures : 19,6 pds. % Al_2O_3 à 1 GPa (33,7 pds.

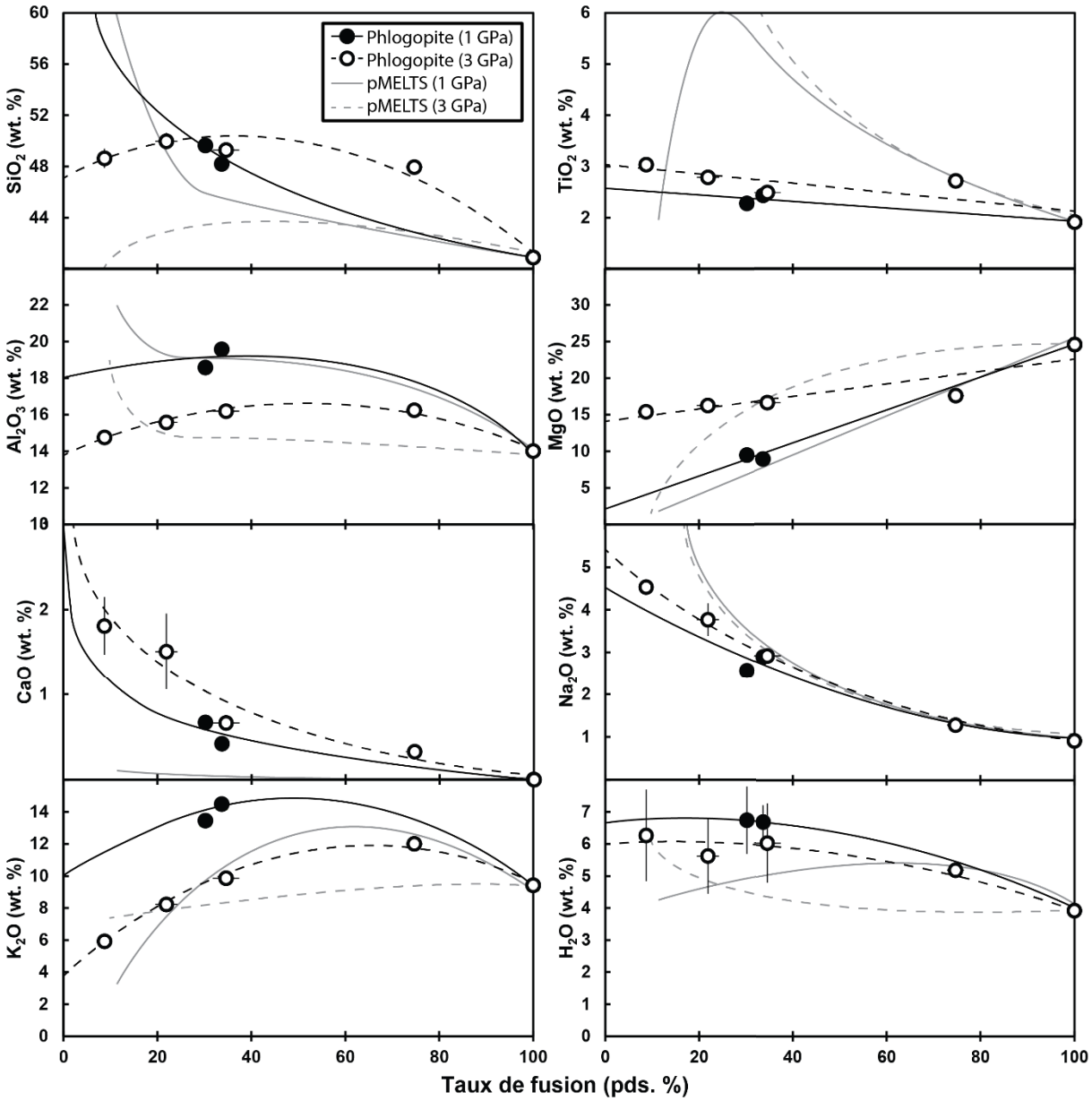

Figure V.2. Composition des liquides expérimentaux en fonction du taux de fusion. Etant donné que les expériences ont subi des pertes en fer importantes et variables selon les expériences, FeO n'est pas représenté (voir Tableau V.3 pour les valeurs). Les courbes représentées à 1 GPa sont seulement des guides pour les yeux.

% de fusion) contre 16,2 pds. % Al_2O_3 à 3 GPa (34,6 pds. % de fusion). A 1 et 3 GPa, MgO évolue linéairement, bien que les teneurs à 3 GPa soient supérieures quel que soit le taux de fusion. Alors que le matériel de départ ne contient théoriquement pas de CaO, les liquides ont des teneurs en CaO atteignant 1,8 pds. % à 3 GPa et 8,7 pds. % de fusion. En considérant que CaO est parfaitement incompatible dans le résidu de fusion (sous la limite de détection à la microsonde électronique dans l'olivine, le spinelle et le phlogopite), la teneur en CaO dans le matériel de départ est estimée à 0,19 ± 0,04 pds. %. Cette concentration peut s'expliquer par le tri manuel des grains de phlogopite et par la possible présence en très faibles quantités de minéraux indésirables (clinopyroxène, orthopyroxène par exemple). Enfin, les teneurs en H_2O estimées par bilan de masse semblent tamponnées en présence de phlogopite résiduel à une valeur de ~ 7 pds. % à 1 GPa et 6 pds. % à 3 GPa.

V.1.3.3. Evolution modale et réactions de fusion

L'évolution modale des résidus de fusion en fonction de la température est reportée sur la Figure V.3. A1 GPa, la proportion de phlogopite décroît fortement entre les conditions sub-solidus (1150 °C) et 1300 °C où la proportion de phlogopite est de 48 ± 3 pds. %. La courbe de régression indique que le phlogopite disparaît totalement entre 1350 et 1400 °C, en bon accord avec les données pMELTS. La fusion du phlogopite est incongruente et produit, en plus du liquide, de l'olivine (19,1 ± 1,4 pds. % à 1300 °C) et du spinelle en très faible proportion (0,75 ± 0,25 à 1300 °C). L'extrapolation des courbes de régression montre qu'à la déstabilisation complète du phlogopite, le résidu est composé d'environ 35 pds. % d'olivine et le taux de fusion dépasse 60 pds. %. A 3 GPa, la proportion de phlogopite diminue au-delà de 1250 °C et la courbe de régression indique que la déstabilisation par incrément de température est de plus en plus importante lorsque la température augmente. Comme à 1 GPa, la fusion du phlogopite est incongruente et produit du liquide, de l'olivine et du spinelle. A 1450 °C, le phlogopite est absent du résidu de fusion et le liquide est alors en équilibre avec 19,4 pds. % d'olivine et 5,9 pds. % de spinelle. pMELTS ne prévoit pas la présence d'olivine et de spinelle à 3 GPa mais cristallise du grenat à basse température qui participe à la réaction de fusion.

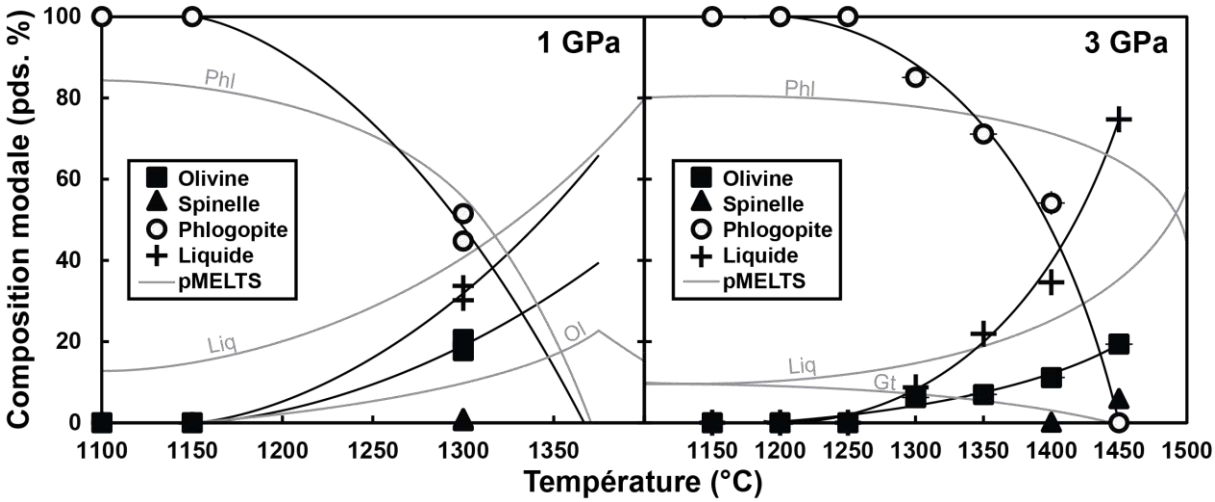

Figure V.3. Evolution modale en fonction de la température à 1 (gauche) et 3 (droite) GPa. Les modélisations pMELTS sont reportées par des courbes grises. A 1 et 3 GPa, la réaction de fusion-déshydratation du phlogopite est incongruente et produit de l'olivine, du spinelle et du liquide.

A l'aide des proportions de phases reportées dans le Tableau V.2 et l'évolution modale en fonction du taux de fusion illustrée sur la Figure V.3, les réactions de fusion qui interviennent à 1 et 3 GPa ont été quantifiées. A 1 GPa, la réaction a été calculée à l'aide des proportions de phases à 1150 et 1300 °C :

$$1{,}62\ (\pm 0{,}03)\ \text{phl} = 0{,}60\ (\pm 0{,}02)\ \text{ol} + 0{,}02\ (\pm 0{,}01)\ \text{sp} + 1{,}00\ (\pm 0{,}02)\ \text{liq} \quad \text{(V.1)}$$

A 3 GPa, les régressions linéaires tracées entre 1250 et 1450 °C ont permis de quantifier la réaction de déstabilisation complète du phlogopite :

$$1{,}32\ (\pm 0{,}04)\ \text{phl} = 0{,}24\ (\pm 0{,}04)\ \text{ol} + 0{,}08\ (\pm 0{,}02)\ \text{sp} + 1{,}00\ (\pm 0{,}03)\ \text{liq} \quad \text{(V.2)}$$

Comme suggéré par les études expérimentales antérieures (Yoder et Eugster 1954 ; Yoder et Kushiro 1969 ; Sato et al. 1997), le phlogopite réagit pour produire de l'olivine et du spinelle conjointement au liquide silicaté à 1 et 3 GPa. La comparaison de ces deux réactions de fusion montre également que, contrairement aux assemblages péridotitiques à phlogopite, l'augmentation de pression entraîne une diminution de la participation du phlogopite à la réaction (1,62 contre 1,32 à 1 et 3 GPa, respectivement). La participation de l'olivine décroît également fortement avec l'augmentation de pression.

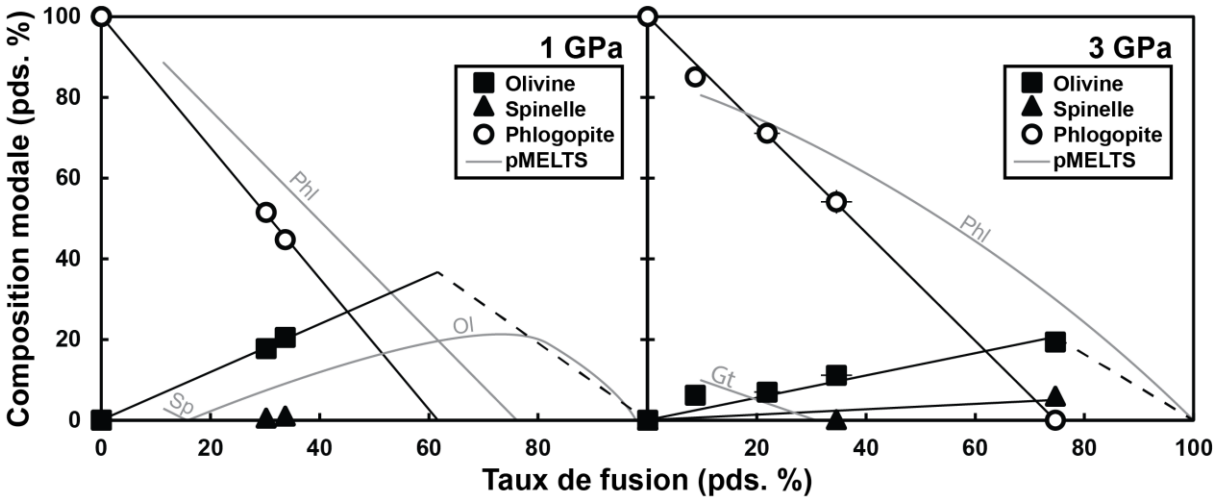

Figure V.4. Evolution modale en fonction du taux de fusion à 1 (gauche) et 3 (droite) GPa. Les modélisations pMELTS sont reportées en gris. Les droites représentées en pointillés sont des interprétations de l'évolution de la proportion d'olivine dans le résidu après déstabilisation complète du phlogopite.

V.1.4. Discussion

V.1.4.1. Stabilité du phlogopite pur naturel

La stabilité du phlogopite pur dans le manteau a d'abord été étudiée expérimentalement par Yoder et Eugster (1954) et Yoder et Kushiro (1969) jusqu'à 3,8 GPa. En utilisant un phlogopite synthétique, ces auteurs ont montré que le phlogopite se déstabilisait complètement à ~ 1300 °C et 1350 °C à 1 et 3 GPa, respectivement. Ces auteurs ont également localisé le solidus de l'assemblage à environ 30 °C au-dessous de la limite de stabilité du phlogopite. Les expérimentations réalisées sur un phlogopite naturel ont abouti à des résultats très similaires (Sato et al. 1997). Les résultats expérimentaux obtenus sur le phlogopite de Finero sont reportés sur la Figure V.5. La disparition du phlogopite de Finero est estimée à une température supérieure à 1350 °C à 1 GPa, soit plus de 50 °C au-dessus des données expérimentales antérieures. A 3 GPa, la température estimée de disparition du phlogopite est supérieure d'environ 75 °C aux études précédentes. L'intervalle de stabilité du phlogopite au-delà du solidus est également augmenté, de 30 °C pour des systèmes sans fluor (Yoder et Eugster 1954 ; Yoder et Kushiro 1969 ; Sato et al. 1997) à plus de 150 °C en présence de fluor. Cette différence s'explique par la présence de fluor qui stabilise le phlogopite à plus haute température (Peterson et al. 1991 ; Tareen et al. 1995 ; Tareen et al. 1998 ; Motoyoshi et Hansen 2001). Le phlogopite utilisé dans les expériences contient en effet 0,7 pds. % de fluor (Tableau V.1), en bon accord avec les teneurs en F observées dans les phlogopites de xénolithes mantelliques (~ 0,5 pds. % F) (Aoki et al. 1981 ; Smith 1981). Par conséquent, le champ de stabilité reporté sur la Figure V.5 est applicable à la fusion de phlogopite naturel dans le manteau terrestre.

La Figure V.5 montre également que la température de solidus du phlogopite pur naturel est bien supérieure au solidus de la lherzolite à phlogopite étudiée à 1 et 3 GPa (voir III.2 et IV.1), d'environ 150 °C à 1 GPa et 100 °C à 3 GPa. Par conséquent, la fusion de sources hétérogènes telles que des veines de phlogopite suggérée par Foley (1992b) requiert un environnement mantellique particulièrement chaud. La Figure V.5 montre aussi que les réactions de fusion (V.1) et (V.2) calculées ne sont pas linéaires sur l'intervalle de stabilité du phlogopite au-delà du solidus puisque la proportion de phlogopite intervenant dans la réaction de fusion augmente continuellement avec la hausse de température. Alors que 50 pds. % de phlogopite est déstabilisé à ~ 125 °C au-dessus du solidus, les 50 pds. % de phlogopite restant sont consommés ensuite dans un intervalle de température de moins de 50 °C. Enfin, l'évolution modale de l'assemblage en fonction de la température (Figure V.3) démontre qu'à 3 GPa, la fusion de phlogopite pur est plus efficace pour produire des liquides à l'équilibre avec

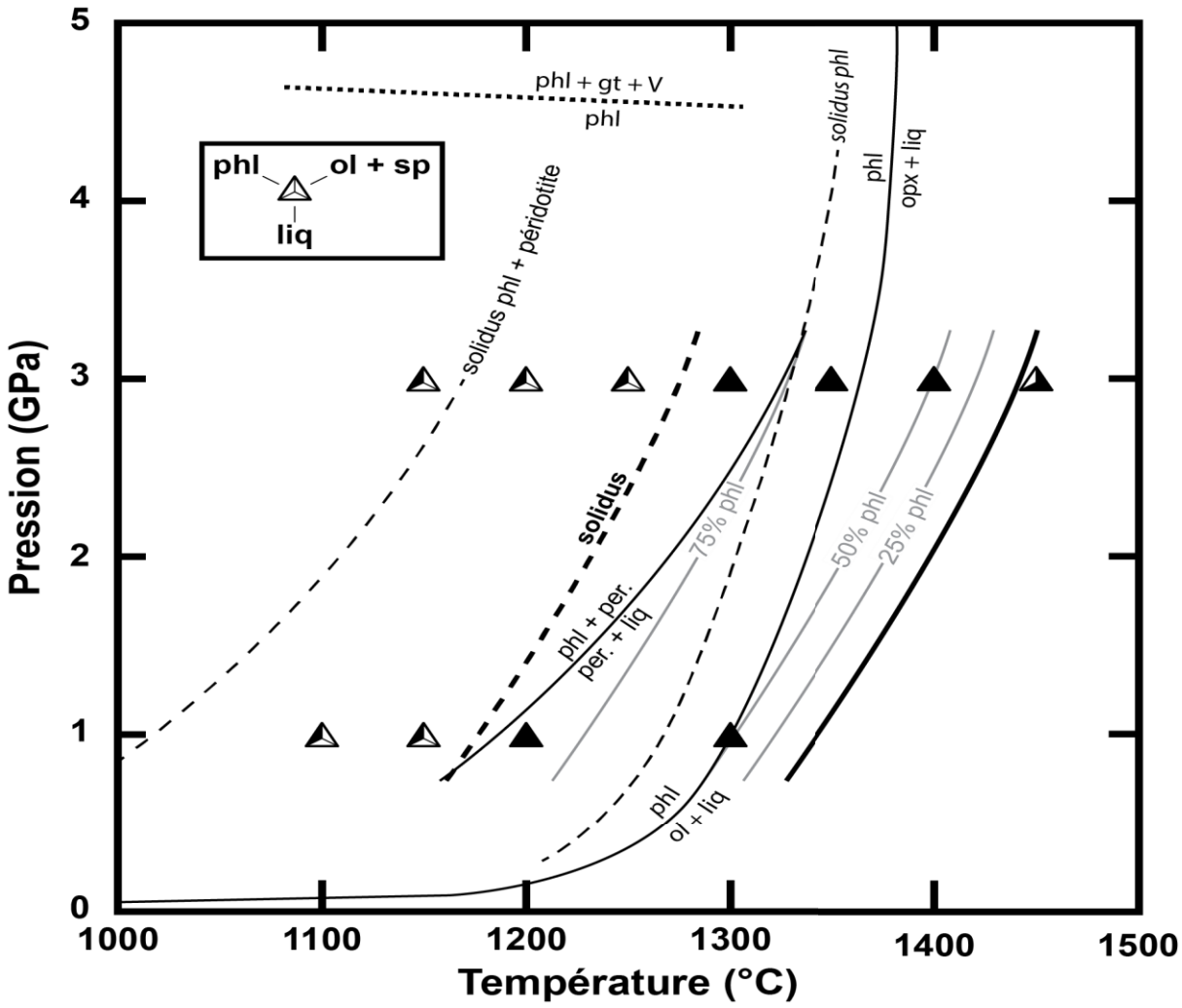

Figure V.5. Diagramme de stabilité du phlogopite pur en fonction de la pression et de la température. Les abbréviations des phases en présence sont : phl (phlogopite), ol (olivine), opx (orthopyroxène), liq (liquide), per. (péridotite), gt (grenat), V (phase vapeur). La courbe de stabilité du phlogopite déterminée par les études expérimentales antérieures (dépourvues de fluor) est marquée par les réactions phlogopite = olivine + liquide à basse pression (< 4 GPa) et phlogopite = orthopyroxène + liquide (> 4 GPa) (Yoder et Eugster 1954, Yoder et Kushiro 1969, Sato et al. 1997 et Trønnes 2002). Les courbes de proportion modale du phlogopite montrent également que plus la température augmente, plus le phlogopite est consommé par la réaction de fusion.

du phlogopite résiduel que la fusion de lherzolite à phlogopite. En effet, juste avant la disparition du phlogopite dans la lherzolite, située aux alentours de 1325 °C, le taux de fusion s'élève à ~ 12 pds. %. A une telle température dans un système à phlogopite pur, le liquide à l'équilibre avec le phlogopite a un taux de fusion de ~ 14 pds. %. Par conséquent, même si la fusion de phlogopite pur intervient à plus haute température, ce type de source permettra de produire plus de liquide portant la signature géochimique du phlogopite résiduel (e.g. LaTourette et al. 1995) que la fusion d'un manteau péridotitique à phlogopite.

V.1.4.2. Comparaison avec les liquides expérimentaux des études antérieures

Les liquides formés par fusion-déshydratation de phlogopite à 1 GPa ont des teneurs en SiO_2 comparables (~ 48,2 – 49,6 pds. %) aux teneurs des liquides issus de la fusion de péridotites anhydres (Baker et Stolper 1994 ; Wasylenki et al. 2003) mais inférieures (~ 4 pds. % SiO_2) aux teneurs des liquides formés par fusion de péridotite à phlogopite. Au contraire, à 3 GPa, les liquides de fusion du phlogopite sont plus riches en SiO_2 d'au moins 2 pds. % que les liquides issus de péridotites anhydres (Hirose et Kushiro 1993 ; Walter 1998), hydratées (Hall 1999), à CO_2 (Dasgupta et al. 2007) ou contenant du phlogopite. Alors que TiO_2 a un comportement incompatible dans des sources mantelliques (péridotite, clinopyroxénite), la présence de phlogopite modifie son comportement, TiO_2 devenant globalement moins incompatible. Par conséquent, les faibles degrés de fusion d'une source à phlogopite seront appauvris par rapport aux liquides issus d'une source dépourvue de phlogopite. Alors que l'addition de phlogopite à une péridotite ne modifie que très peu la teneur en Al_2O_3 des liquides à 3 GPa (voir IV.2), le phlogopite pur produit des liquides fortement enrichis en Al_2O_3 à 1 et 3 GPa. A une température donnée, les teneurs en MgO à 1 GPa sont inférieures (~ 3 pds. %) aux produits de fusion de péridotites alors qu'elles sont similaires à 3 GPa. La principale différence entre les produits de fusion du phlogopite pur et les liquides dérivés de la fusion de péridotite est la teneur en CaO. En effet, alors que la teneur en CaO atteint environ 14 pds. % dans les liquides dérivés de péridotite à 1 GPa (Wasylenki et al. 2003) et ~ 11 pds. % à 3 GPa (Walter 1998), les produits de fusion du phlogopite sont dépourvus de CaO. Etant donné que le phlogopite ne contient pas de CaO (Tableau V.1), les faibles teneurs analysées représentent sûrement de très faibles concentrations de minéraux indésirables (orthopyroxène, clinopyroxène). Le phlogopite pur produit également des liquides plus riches en Na_2O que des sources péridotitiques d'environ 1 pds. % à une température donnée à 1 et 3 GPa. Enfin, la teneur en K_2O des liquides produits par des péridotites sans phlogopite diminue fortement avec le taux de fusion (comportement très incompatible). Au contraire, la teneur en K_2O dans les liquides dérivés du phlogopite pur augmente avec le taux de fusion jusqu'à disparition du phlogopite dans le résidu. A 1300 °C et 3 GPa, la teneur en K_2O des liquides dérivés du phlogopite pur est par conséquent inférieure à la teneur en K_2O des liquides issus de la fusion de clinopyroxénite à phlogopite (Lloyd et al. 1985), d'hybridation rhyolite – péridotite (Mallik et al. 2015) ou encore de

péridotite à phlogopite. Mais comme le phlogopite persiste jusqu'à des taux de fusion élevés, les teneurs maximales en K_2O atteintes sont plus élevées pour le phlogopite pur par rapport aux péridotites et pyroxénites à phlogopite.

La Figure V.6 reporte les compositions de liquides expérimentaux formés par fusion de sources mantelliques contenant du phlogopite, projetées depuis l'olivine et le diopside sur les plans Di-Ne-Qz et Fo-Ne-Qz, respectivement. Les liquides dérivés de péridotite à phlogopite à 1 GPa sont saturés à sur-saturés en silice et décrivent le cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène (+ phlogopite), très proche du cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène dans ces projections. Par contre, les liquides produits par fusion de péridotite à phlogopite à 3 GPa sont tous sous-saturés en silice, indiquant un déplacement du cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène + phlogopite vers des teneurs en néphéline et leucite normatives plus élevées avec la pression, un effet similaire à celui observé pour les lherzolites sans phlogopite. Cette différence témoigne du passage à une réaction qui produit de l'olivine à 1 GPa à une réaction à 3 GPa qui produit de l'orthopyroxène. A 1 et 3 GPa, les liquides dérivés du phlogopite pur sont très similaires sur le plan Di-Ne-Qz projeté depuis la forstérite. Quelle que soit la pression, les liquides dérivés du phlogopite sont en effet très appauvris en composant diopside par comparaison aux liquides issus de la fusion de péridotite à phlogopite. Les liquides issus de la fusion d'orthopyroxénite à phlogopite et amphibole à 3 GPa (Mallik et al. 2015) ont des teneurs en néphéline et leucite normatives similaires aux taux de fusion intermédiaires de la péridotite à phlogopite à 3 GPa. Ils sont en effet en équilibre avec orthopyroxène, olivine, clinopyroxène et phlogopite donc sur le même cotectique, même si les proportions de phases sont très différentes. Cette observation confirme les observations faites dans la partie IV, indiquant que les proportions des phases dans la source n'ont qu'un très faible effet sur la composition des liquides produits. Les plus faibles degrés de fusion de l'hybridation sont par contre plus riches en diopside normatif et et évoluent vers le quartz avec l'augmentation du taux de fusion. Les liquides dérivés d'une clinopyroxénite à phlogopite à 3 GPa (Lloyd et al. 1985) sont similaires aux liquides en équilibre avec orthopyroxène et phlogopite obtenus par Mallik et al. (2015), bien qu'ils soient enrichis et évoluent vers le diopside. Sur le plan Fo-Ne-Qz, les liquides dérivés du phlogopite à 3 GPa sont très proches des liquides de fusion d'une péridotite à phlogopite. Les liquides formés à 1 GPa par fusion du phlogopite sont, par comparaison, appauvris en forstérite et contiennent plus de néphéline et leucite normatives. Malgré le grand intervalle de fusion étudié à 3 GPa (9 – 75 pds. %), la composition normative des liquides évolue très peu.

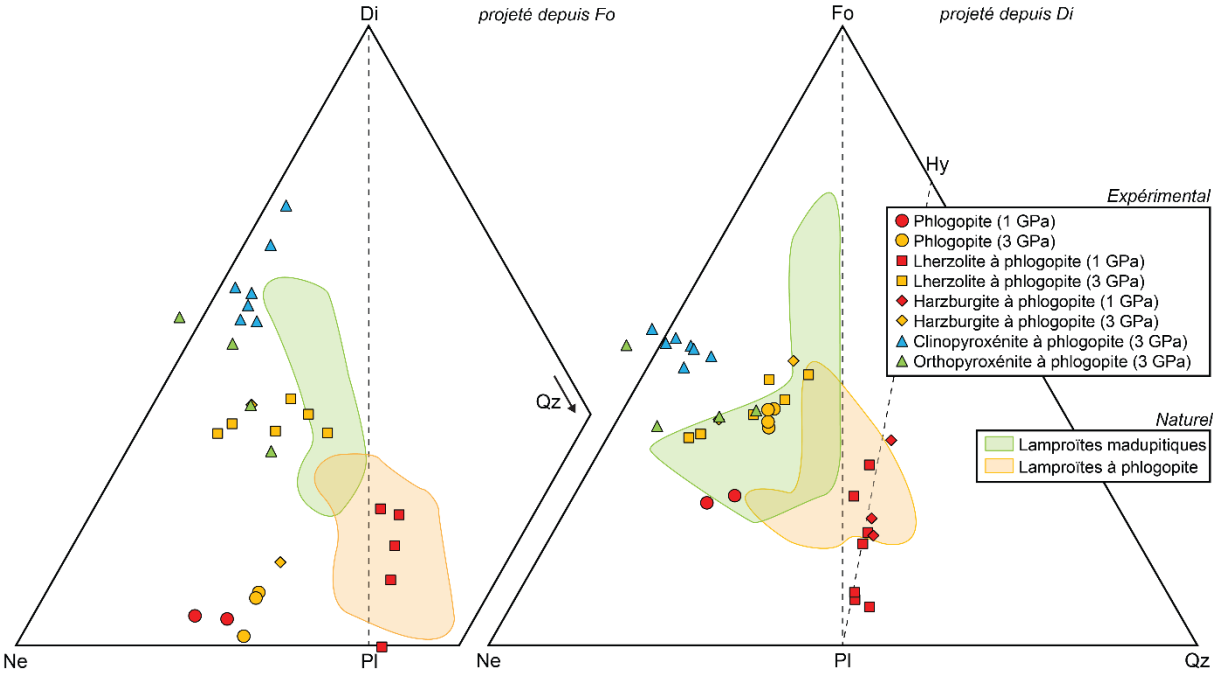

Figure V.6. Projections depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz (gauche) et depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz (droite) du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de comparer les données expérimentales aux modélisations pMELTS et aux compositions naturelles des lamproïtes. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : 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) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les données expérimentales sur la clinopyroxénite à phlogopite et sur l'orthopyroxénite à phlogopite proviennent de Lloyd et al. (1985) et Mallik et al. (2015), respectivement. Les compositions des lamproïtes de Leucite Hills (USA) sont issues de Mitchell et Bergmann (1991) et Mirnejad et Bell (2006) ; Bétique – Rif (Espagne – Maroc) : Benito et al. (1999), Duggen et al. (2005) et Prelević et al. (2008) ; Kimberley (Australie : Jaques et al. (1986) ; Apennines (Italie) : Conticelli et Peccerillo (1992).

V.1.4.3. Application au magmatisme ultrapotassique lamproïtique

a. Composition des lamproïtes étudiés

La fusion de veines enrichies en phlogopite a été proposée comme une source plausible des lamproïtes, laves ultrapotassiques extrêmement riches en K_2O (jusqu'à 12 pds. %) (e.g. Foley 1992b ; Sato 1997). Les liquides expérimentaux dérivés du phlogopite pur à 1 et 3 GPa sont comparés sur la Figure V.7 aux compositions naturelles de lamproïtes observés à Leucite Hills (USA ; Mitchell et Bergmann 1991 ; Mirnejad et Bell 2006), Kimberley (Australie ; Jaques et al. 1986), dans la zone Bétique – Rif (Espagne – Maroc ; Benito et al. 1999 ; Duggen et al. 2005 ; Prelević et al. 2008) ou encore dans les Apennines (Italie ; Conticelli et Peccerillo 1992). Les données naturelles ont été restreintes aux compositions à Mg# > 0,65, afin de tenir compte d'éventuels fractionnements précoces d'olivine. Les lamproïtes étudiés ici peuvent être classés en deux grandes catégories (voir aussi Figure V.6) : d'une part les lamproïtes à phlogopite, généralement sur-saturés en silice (50 – 60 pds. % SiO_2), très pauvres en CaO (2 – 5 pds. %) et présentant macroscopiquement des phénocristaux de phlogopite ; d'autre part les lamproïtes madupitiques, sous-saturés en silice (45 – 50 pds. % SiO_2), riches en CaO (6 – 14 pds. %) et contenant du phlogopite matriciel poecilitique.

b. Comparaison des lamproïtes aux études expérimentales

La Figure V.7 montre que les liquides dérivés du phlogopite à 3 GPa ont des similarités avec les lamproïtes madupitiques de la zone Bétique – Rif (Espagne – Maroc), notamment en SiO_2 et MgO. Cependant, bien que de faibles taux de fusion de phlogopite à 3 GPa permettent d'obtenir des teneurs en K_2O comparables à ces lamproïtes madupitiques (4 – 6 pds. %), seuls de forts taux de fusion permettent d'expliquer les teneurs très faibles en Na_2O observées dans les échantillons naturels (1 – 2 pds. %). Un phlogopite contenant moins de Na_2O (0,9 pds. % pour celui de Finero utilisé) pourrait également permettre d'obtenir des teneurs faibles en Na_2O à de plus faibles degrés de fusion. Le phlogopite de Finero est en effet riche en Na_2O par comparaison au phlogopite des xénolithes de péridotite retrouvés dans des kimberlites d'Afrique du Sud (0,2 – 0,4 pds. % ; Aoki 1975). De plus, les teneurs naturelles en Al_2O_3 sont bien inférieures (7 – 9 pds. %) à celles observées dans les liquides expérimentaux et les teneurs en CaO bien supérieures (6 – 9 pds. %). Excepté les lamproïtes madupitiques de la zone Bétique – Rif, la majorité des lamproïtes ont des teneurs en MgO inférieures (6 – 14 pds. %) aux liquides expérimentaux obtenus à 3 GPa et sont en bon accord avec les teneurs en MgO observées dans les liquides expérimentaux dérivés du phlogopite à 1 GPa. Pour ces raisons, l'effet du fractionnement d'olivine a été calculé sur les liquides expérimentaux obtenus à 3 GPa (Figure V.7).

Après le fractionnement de 5 – 20 pds. % d'olivine, les teneurs en MgO des liquides expérimentaux sont en bon accord avec les compositions de lamproïtes étudiées. De plus, cette soustraction d'olivine permet d'atteindre des Mg# de 0,72 – 0,82, similaires à ceux observés dans la majorité des lamproïtes (0,75 – 0,80). Les liquides expérimentaux, après être fractionnés d'olivine ont ainsi des teneurs en SiO_2, TiO_2 et CaO proches des compositions lamproïtiques naturelles. La variabilité observée en K_2O dans les roches peut également s'expliquer par une variation importante du taux de fusion (10 – 40 pds. %). Cependant, les teneurs en Na_2O des compositions naturelles ne peuvent s'expliquer que par de très forts taux de fusion (> 75 pds. %). De plus, les liquides expérimentaux sont trop riches en Al_2O_3 par comparaison aux lamproïtes. Seuls les liquides dérivés d'une clinopyroxénite à phlogopite à 1 – 3 GPa (Lloyd et al. 1985 ; Funk et Luth 2013) permettent de reproduire des teneurs aussi faibles en Al_2O_3 mais ces liquides sont trop sous-saturés en silice (Figure V.6 ; Figure V.7) par comparaison aux lamproïtes. Les expériences d'hybridation à 3 GPa de Mallik et al. (2015) d'une péridotite avec une rhyolite, représentant un liquide de fusion de sédiments subduits, ne reproduisent pas les compositions naturelles, en particulier les teneurs en SiO_2. Foley et al. (2009) ont étudié les faibles degrés de fusion de péridotite à phlogopite riche en CO_2 (2 – 3 pds. %) entre 4 et 6 GPa. Quel que soit le taux de fusion, les liquides expérimentaux obtenus par ces auteurs sont trop riches en MgO (22 – 36 pds. %) et trop pauvres en SiO_2 (5 – 52 pds.) par comparaison aux lamproïtes.

c. Modèle de genèse des lamproïtes par fusion de phlogopite dans une harzburgite

Les xénolithes mantelliques retrouvés dans les lamproïtes sont souvent des péridotites très réfractaires (harzburgites – dunites) (Foley 1992a). Dans un scénario de métasomatisme d'une péridotite précurseur à la formation d'un liquide lamproïtique, Foley (1989) estime que la chimie des lamproïtes requiert un phlogopite riche en F et perpotassique. Les expériences conduites par Foley et al. (1986a) et Foley (1989) montrent que des conditions de fugacité en oxygène réduites (comprises entre les tampons IW et NNO) sont favorables à la formation de phlogopite pauvre en Al_2O_3 (~ 10 pds. % contre 14,0 pds. % pour le phlogopite de Finero utilisé ici), avec un rapport molaire K/Al > 1. La présence de fluor permet également d'augmenter le rapport K/Al et la teneur en SiO_2 des phlogopites. L'augmentation de pression aboutit également à une diminution de la teneur en Al_2O_3 des phlogopites (Mengel et Green 1989 ; Konzett et Ulmer 1999 ; Frost 2006). Afin d'expliquer les compositions chimique et minéralogique des lamproïtes, la source des lamproïtes riches en silice est considérée comme réduite (Foley et al. 1986a ; Foley 1989 ; Foley 1992a ; Mitchell et Bergman 1991). Dans ces conditions, les principaux volatils en présence sont les espèces H_2O – CH_4 – HF (Foley et al. 1986a). La fusion de veines de phlogopite préalablement cristallisé en conditions réduites et avec un rapport H_2O/CO_2 très élevé permettrait d'expliquer les teneurs maximales en Al_2O_3 et les teneurs minimales en SiO_2 observées dans les lamproïtes à phlogopite (Figure V.7). En effet, la présence de CO_2 doit être extrêmement limitée afin d'expliquer les hautes teneurs en SiO_2 des lamproïtes à phlogopite (Bergman 1987). Les très fortes teneurs en TiO_2 (6 – 7 pds. %) analysées dans les lamproïtes à phlogopite de Kimberley nécessitent un rapport H_2O/CO_2 dans la source plus faible (Foley 1989). Afin d'expliquer le fractionnement important des terres rares légères et lourdes (rapports La/Yb variant de 30 à 300) dans les lamproïtes, le liquide dérivé du phlogopite doit être extrait et se rééquilibrer avec une péridotite à grenat (e.g. Sato 1997) à des pressions d'au moins 2,5 GPa (Conceição et Green 2004), probablement réfractaire (type harzburgite) pour expliquer les faibles teneurs en Na_2O et CaO observées. Cette étape de rééquilibrage doit se faire à des températures supérieures à 1300 °C à 2,5 – 3 GPa pour éviter la stabilisation du phlogopite et le tamponnement de la teneur en K_2O du liquide dans la péridotite (voir IV.1). Il est cependant difficile de prévoir l'influence d'un rééquilibrage de ce type de liquide après extraction et un tel modèle de pétrogenèse nécessite plus d'expérimentation. De plus, ce modèle ne peut s'appliquer qu'à la genèse des lamproïtes à phlogopite, riches en SiO_2 et pauvres en CaO. Foley et al. (1986b) suggère en effet que la grande variation des teneurs en SiO_2 observée entre lamproïtes à phlogopite et lamproïtes madupitiques ne nécessite pas de source ou de composition en éléments volatils différentes. Une origine mantellique plus profonde est ainsi suggérée pour les lamproïtes madupitiques (Foley et al. 1986b ; Mitchell et Bergman 1991 ; Ringwood et al. 1992).

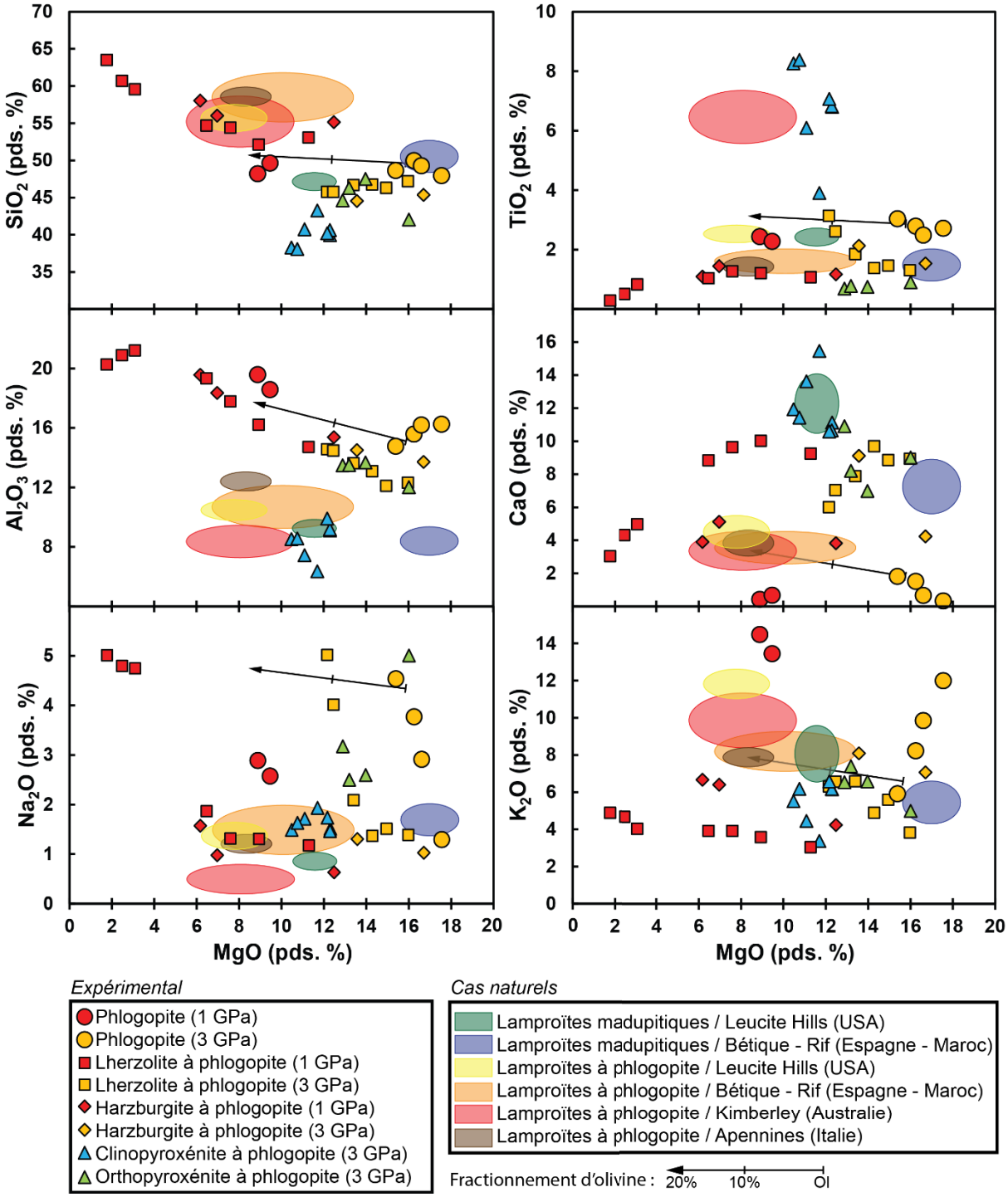

Figure V.7. Comparaison de la composition des liquides expérimentaux issus de cette étude, de Lloyd et al. (1985) (clinopyroxénite à phlogopite) et Mallik et al. (2015) (orthopyroxénite à phlogopite) avec des compositions naturelles de lamproïtes. Les données naturelles (Mg# > 0,65) de Leucite Hills sont issues de Mitchell et Bergmann (1991) et Mirnejad et Bell (2006) ; Bétique – Rif : Benito et al. (1999), Duggen et al. (2005) et Prelević et al. (2008) ; Kimberley : Jaques et al. (1986) ; Apennines : Conticelli et Peccerillo (1992). Les lamproïtes madupitiques de Kimberley (Australie) ne sont pas reportés en raison de leurs teneurs en MgO très élevées (22 – 30 pds. %). Les flèches illustrent l'effet du fractionnement d'olivine (0 – 20 pds. %) sur la composition des liquides expérimentaux obtenus à 3 GPa.

V.1.5. Conclusion

La stabilité du phlogopite a été évaluée expérimentalement à 1 et 3 GPa et montre que l'addition de faibles quantités de fluor (0,7 pds. %) décale la déstabilisation complète du phlogopite de 50 – 75 °C vers les hautes températures. Les réactions de fusion-déshydratation incongruentes du phlogopite ont été quantifiées et montrent que l'augmentation de la pression diminue le coefficient de réaction du phlogopite. Ainsi, contrairement à des assemblages péridotitiques à phlogopite, la pression diminue la teneur maximale en K_2O des liquides formés (14 pds. % contre 12 pds. % à 1 et 3 GPa, respectivement). De plus, la teneur en K_2O des liquides n'est pas tamponnée mais augmente progressivement avec le taux de fusion jusqu'à disparition du phlogopite du résidu. Les forts taux de fusion dérivés du phlogopite sont phonolitiques à 1 GPa et évoluent des phonotephrites aux foïdites à 3 GPa depuis les faibles vers les forts taux de fusion. Les liquides formés à 1 GPa sont ultrapotassiques quel que soit le taux de fusion alors qu'il faut atteindre 20 pds. % de fusion à 3 GPa pour que les liquides soient ultrapotassiques. Quelle que soit la pression, les liquides ont de fortes affinités lamproïtiques. Enfin, la comparaison de liquides expérimentaux dérivés de différentes sources mantelliques à phlogopite avec les compositions naturelles de lamproïtes montre qu'à ces pressions seule la fusion de phlogopite permet d'atteindre les teneurs en K_2O observées dans les échantillons naturels. Cependant, la fusion de veines de phlogopite pur ne permet pas de reproduire les compositions naturelles observées et montre que des modèles multi-étapes et multi-composants sont nécessaires pour expliquer la géochimie des lamproïtes à phlogopite, en particulier les teneurs en Al_2O_3, CaO et Na_2O. Une interaction entre les liquides produits par fusion de veines de phlogopite et un manteau harzburgitique pourrait permettre une rééquilibration de ces liquides et rapprocher leur composition de celles des lamproïtes naturels. Une source mantellique plus profonde pour les lamproïtes madupitiques est également nécessaire.

V.2. Production de liquides riches en K_2O dans le manteau terrestre

Les expériences réalisées à 1 et 3 GPa sur les péridotites à phlogopite ont montré que de telles sources permettent de produire des liquides riches en K_2O (4 – 8 pds. %) et potassiques à ultrapotassiques. Cependant, la fusion de ces sources péridotitiques ne permet pas d'expliquer la géochimie des roches ultrapotassiques décrites par Foley et al. (1987) et classées en trois grands groupes : lamproïtes (groupe I), kamafugites (groupe II) et leucitites (groupe III). De nombreux auteurs (Foley et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991 ; Foley et Peccerillo 1992 ; Foley 1992a) ont ainsi proposé que ces différents groupes de roches représentaient des produits de fusion d'assemblages mantelliques différents et des conditions (teneurs en volatils – fugacité d'oxygène – pression) de pétrogenèse très variables. Cette sous-partie fait donc le bilan des liquides expérimentaux obtenus dans différents assemblages mantelliques à phlogopite. Le rôle des éléments volatils est ensuite discuté. Enfin, le cas des assemblages péridotitiques mixtes à phlogopite et amphibole est discuté afin de mieux comprendre le rôle de l'amphibole sur la formation de magmas riches en K_2O.

V.2.1. Rôle des assemblages mantelliques

V.2.1.1. Systèmes simples

De nombreux assemblages mantelliques à phlogopite ont été étudiés expérimentalement dans des systèmes simples afin de comprendre la source des magmas riches en K_2O. Modreski et Boettcher (1972, 1973) ont par exemple étudié les relations de phases du phlogopite en présence d'enstatite et/ou de diopside dans un système CMASKH, applicables à la fusion de harzburgite ou clinopyroxénite. Ces études expérimentales montrent que des liquides potassiques riches en silice peuvent être produits par la fusion incongruente de l'enstatite et du phlogopite entre 0,2 et 3,5 GPa. Les résultats de ces auteurs montrent également que ce type de source ne peut pas être à l'origine des lamproïtes, à cause de teneurs en MgO et CaO trop importantes et en Al_2O_3 et K_2O trop faibles dans les liquides. Bravo et O'Hara (1975) ont conduit des expériences sur une lherzolite à phlogopite et spinelle/grenat saturée en H_2O dans le système CMASKH. Leurs résultats montrent que les liquides en équilibre avec du phlogopite à 1,5 GPa sont sur-saturés en silice (quartz normatif) et contiennent 1,0 pds. % de K_2O. A 3 GPa, les liquides sont sous-saturés en silice et également trop pauvres en K_2O (3,6 pds. %) pour qu'une telle source soit analogue à celle des lamproïtes. Plus récemment, Luth (1997) a étudié la fusion d'un assemblage phlogopite – diopside dans le système CMASKH, approprié pour comprendre la fusion de clinopyroxénite à phlogopite. Cet auteur a obtenu des liquides à 5 et 7,5 GPa qui sont à l'équilibre avec de l'olivine et du clinopyroxène. Bien que les liquides présentent plusieurs traits communs avec les lamproïtes, en particulier les teneurs en Al_2O_3 et K_2O (7 – 11 pds. %), les liquides ont des teneurs en SiO_2, MgO et CaO qui ne sont pas réconciliables avec les compositions naturelles.

V.2.1.2. Systèmes naturels

Les compositions des liquides silicatés dérivés d'assemblages mantelliques étudiés expérimentalement dans des systèmes naturels sont reportées et comparés aux trois groupes de roches ultrapotassiques définis par Foley et al. (1987) sur la Figure V.8. Lloyd et al. (1985) ont par exemple étudié la composition des liquides produits par la fusion de clinopyroxénite à phlogopite à 2 et 3 GPa afin de déterminer la source des kamafugites. Les liquides produits sont appauvris en silice par comparaison à des liquides issus de péridotite (< 45 pds. % SiO_2). Les liquides ont également des teneurs en K_2O atteignant ~ 7 pds. % à 3 GPa. Les teneurs en Al_2O_3 (< 10 pds. %) et en CaO (10 – 16 pds. %) des liquides sont très différentes des compositions de liquides dérivés de péridotite et sont en bon accord avec les compositions naturelles de kamafugites. L'absence d'orthopyroxène dans un tel assemblage permet par conséquent de produire des liquides très sous-saturés en silice et enrichis en diopside normatif par comparaison à des assemblages péridotitiques. En effet, les expériences réalisées par Mengel et Green (1989), Conceição et Green (2004) et durant cette thèse sur une lherzolite à phlogopite montre qu'un tel assemblage ne permet pas d'atteindre des teneurs en CaO (≤ 10 pds. % à 1 et 3 GPa) aussi élevées que dans les clinopyroxénites à phlogopite. Au contraire, les teneurs en Al_2O_3 sont bien supérieures dans les liquides dérivés de lherzolite à phlogopite (> 12 pds. %) et sont en bon accord avec les compositions naturelles des leucitites. L'absence de clinopyroxène (harzburgite à phlogopite) conduit principalement à des compositions extrêmement appauvries en CaO, comparables aux teneurs naturelles des lamproïtes et permet d'atteindre dans les liquides des teneurs en K_2O supérieures aux liquides dérivés de lherzolite. Récemment, Laporte et al. (2014) ont étudié les liquides dérivés de lherzolite enrichie en K_2O à 1 GPa. Ces liquides (phonolitiques aux très faibles taux de fusion) sont très similaires aux liquides issus de la fusion de lherzolite à phlogopite à 1 GPa, bien que la teneur en K_2O ne soit pas tamponnée et diminue très rapidement avec le taux de fusion. Enfin, Mallik et al. (2015) ont étudié les produits d'hybridation d'une périodite avec une rhyolite. Les liquides à l'équilibre avec du phlogopite à 3 GPa sont appauvris en silice par comparaison aux liquides dérivés de lherzolite à phlogopite et leur teneur en K_2O est tamponnée à environ 6 – 7 pds. %. La Figure V.8 montre que la fusion de ces différents assemblages mantelliques ne permet pas, à de telles pressions, d'obtenir des liquides similaires aux compositions naturelles des lamproïtes, en particulier les très faibles teneurs en Al_2O_3 et CaO.

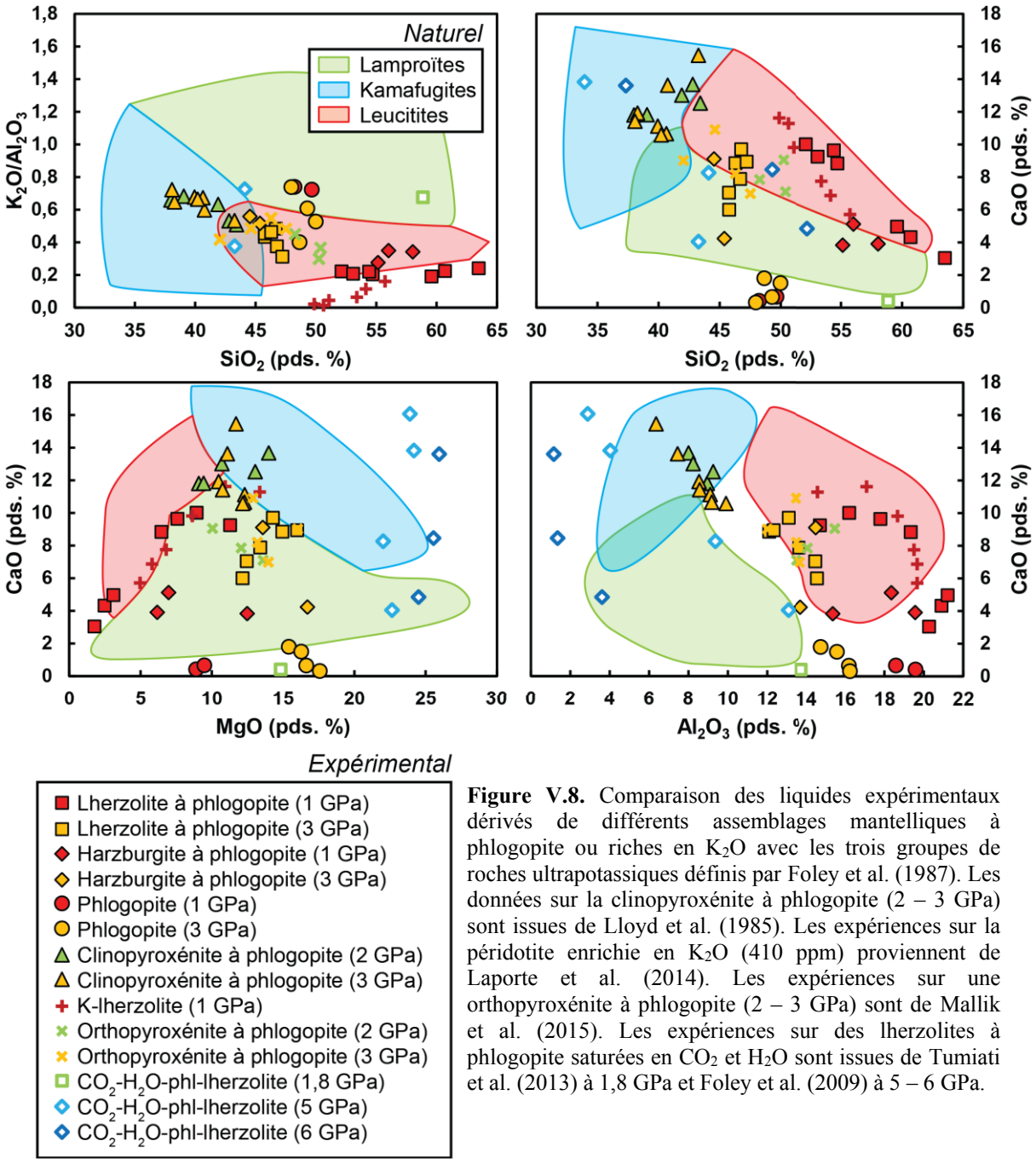

Figure V.8. Comparaison des liquides expérimentaux dérivés de différents assemblages mantelliques à phlogopite ou riches en K_2O avec les trois groupes de roches ultrapotassiques définis par Foley et al. (1987). Les données sur la clinopyroxénite à phlogopite (2 – 3 GPa) sont issues de Lloyd et al. (1985). Les expériences sur la péridotite enrichie en K_2O (410 ppm) proviennent de Laporte et al. (2014). Les expériences sur une orthopyroxénite à phlogopite (2 – 3 GPa) sont de Mallik et al. (2015). Les expériences sur des lherzolites à phlogopite saturées en CO_2 et H_2O sont issues de Tumiati et al. (2013) à 1,8 GPa et Foley et al. (2009) à 5 – 6 GPa.

V.2.2. Rôle des éléments volatils (H_2O, CO_2, F)

V.2.2.1. Systèmes simples

Foley (1992a) a montré que le contenu en éléments volatils (H_2O, CO_2, F) dans les trois groupes de roches ultrapotassiques est très variable. L'étude de l'effet de chacun de ces volatils sur la composition des liquides dérivés d'assemblages mantelliques est donc nécessaire afin de comprendre la pétrogenèse de telles roches. Le rôle des éléments volatils sur la genèse des roches ultrapotassiques a été étudié par de nombreux auteurs dans des systèmes simples. Dans un système kalsilite – forstérite – quartz – H_2O, Sekine et Wyllie (1982) ont extrapolé jusqu'à 2,8 GPa les points péritectiques obtenus

à basse pression par Luth (1967). Leurs résultats montrent qu'à 2,8 GPa, 1160 °C et en conditions saturées en H_2O, les liquides sont potassiques, riches en SiO_2 et MgO et par conséquent similaires à des lamproïtes à phlogopite. La présence d'eau en excès étend le champ de l'olivine et réduit celui de l'enstatite par rapport à des conditions anhydres et permet par conséquent de produire des liquides enrichis en silice. Foley et al. (1986b) considèrent cependant que l'extrapolation des points péritectiques où le liquide coexiste avec phlogopite, enstatite et olivine (analogue de harzburgite à phlogopite) à de telles pressions est erronnée et ne permet pas d'en déduire la nature des liquides. Foley et al. (1986a) ont étudié un système similaire kalsilite – forstérite – quartz – F à 2,8 GPa. Ces auteurs ont montré que dans un tel système, la présence de fluor augmentait le champ de stabilité de l'enstatite aux dépens de l'olivine. Par conséquent, le point péritectique (où liquide, phlogopite, enstatite et olivine coexistent) est décalé et les liquides produits sont sous-saturés en silice. Mitchell et Bergman (1991) ont également constaté que les champs de stabilité de l'enstatite et de l'olivine dans un tel système sont identiques à ceux obtenus dans un système kalsilite – forstérite – quartz – CO_2 (Wendlandt et Eggler 1980a). Cependant, l'étude réalisée par Wendlandt et Eggler (1980a) ne contient pas de phlogopite et la position du point péritectique en présence de phlogopite avec des rapports CO_2/H_2O variables n'a pas encore été étudiée. Les lamproïtes, au contraire des kamafugites, sont considérés comme étant produits à partir d'une source mantellique riche en F et ayant un rapport H_2O / (H_2O + CO_2) très proche de 1 afin d'expliquer leur composition sous-saturée à sur-saturée en silice (Foley et al. 1986a). Foley et al. (1986b) ont en effet montré qu'un environnement riche en H_2O favorise la formation de HF et CH_4 et par conséquent la formation de liquides riches en SiO_2.

V.2.2.2. Systèmes naturels

Le rôle des éléments volatils (H_2O, CO_2, F) dans des systèmes naturels a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Les effets de ces éléments volatils sur la composition des liquides dérivés de péridotite sont résumés sur la Figure V.9. Mengel et Green (1989) et Conceição et Green (2004) ont étudié les produits de fusion de lherzolites à phlogopite entre 1 et 3 GPa en conditions sous-saturées et sur-saturées en H_2O. Leurs résultats montrent que la présence d'eau en excès augmente la sur-saturation en silice des liquides à 1 GPa. La présence d'eau en excès diminue également la teneur en K_2O des liquides dérivés. Par comparaison, les expériences réalisées à 1 GPa sur péridotites anhydres et hydratées (Baker et Stolper 1994 ; Hirose et Kawamoto 1995 ; Hall 1999) montrent que l'addition de 0,5 pds. % H_2O à une péridotite éloigne la cotectique olivine + orthopyroxène + clinopyroxène du pôle diopside et la rapproche légèrement du quartz normatif. A 3 GPa, les expériences de Walter (1998) (péridotite anhydre) et de Hall (1999) (péridotite à ~ 0,5 pds. % H_2O) montrent que l'addition d'eau augmente la sous-saturation en silice des liquides formés et éloigne la cotectique du pôle diopside.

Le rôle du CO_2 sur les relations de phases des péridotites et sur la composition des liquides dérivés a également été étudié expérimentalement à de nombreuses reprises (e.g. Kushiro 1975 ; Mysen et Boettcher 1975a,b). La Figure V.9 reporte les expériences à haute pression (5 – 6 GPa) réalisées par Foley (2009) sur une péridotite à phlogopite saturée en H_2O et riche en CO_2. Thibault et al. (1992) et Tumiati et al. (2013) ont également étudié l'effet du CO_2 sur la composition des liquides dérivés de péridotites à phlogopite à 3 GPa. Les effets du CO2 sur la fusion d'une péridotite à phlogopite sont similaires aux effets observés sur la fusion de péridotites anhydres (Walter 1998 ; Davis et al. 2011 ; Dasgupta et al. 2007). L'addition de CO_2 a pour principal effet de diminuer drastiquement la teneur en quartz normatif des liquides et par conséquent à rendre les liquides extrêmement sous-saturés en silice. La présence de CO_2 aboutit également à la formation de liquides enrichis en CaO, illustrée sur la Figure V.9 par un enrichissement en diopside normatif. La flèche reportée sur la Figure V.9 illustre l'effet de l'addition d'environ 1 pds. % de CO_2 sur la composition des liquides à 3 GPa.

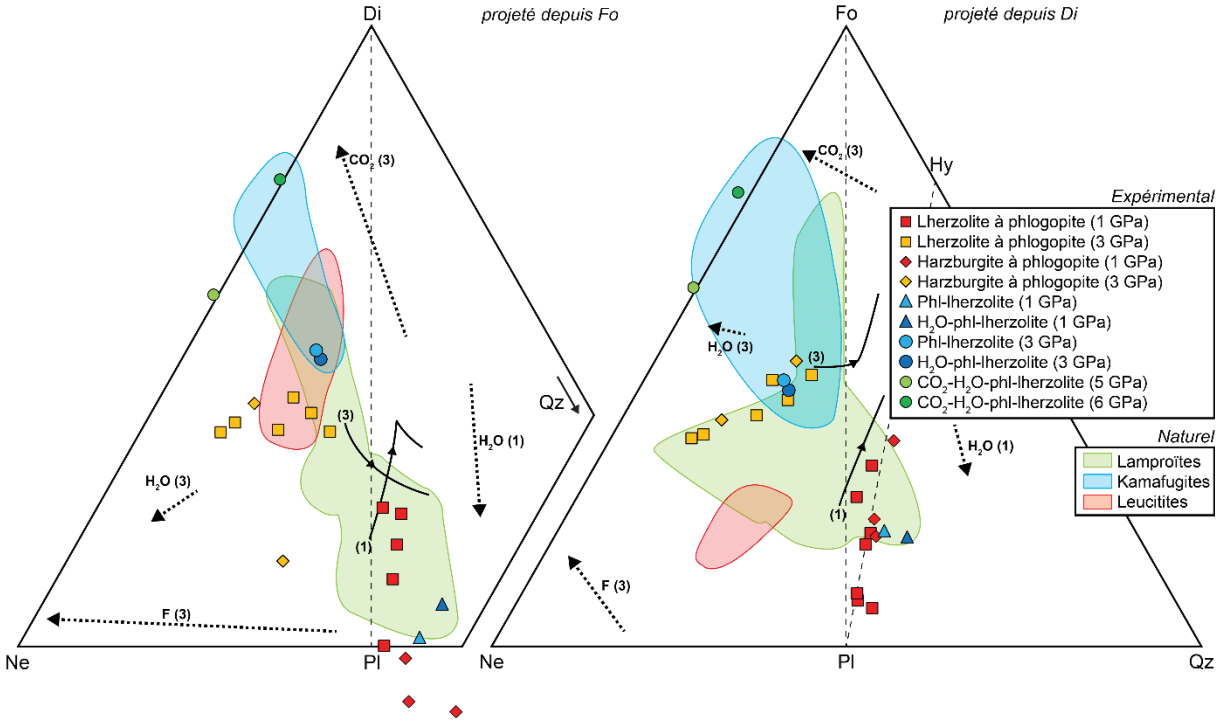

Figure V.9. Projections depuis la forstérite sur le plan Di-Ne-Qz (gauche) et depuis le diopside sur le plan Fo-Ne-Qz (droite) du tétraèdre des basaltes (Yoder et Tilley 1962) permettant de mettre en évidence les effets des éléments volatils principaux (H_2O, CO_2, F) sur la composition des liquides dérivés de lherzolite à 1 et 3 GPa. Les données ont été recalculées en composants CMAS (O'Hara 1968) : 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) puis replacées dans le tétraèdre Di-Ne-Qz-Fo. Les courbes continues représentent les cotectiques ol + opx ± cpx à (1) et (3) GPa. Les droites pointillées correspondent aux effets des différents éléments volatils sur la composition des liquides (voir le texte pour les détails et références associés). Les trois groupes de roches ultrapotassiques (Foley et al. 1987 et références incluses) sont également reportés. Les données expérimentales sont issues de : Mengel et Green (1989) et Conceição et Green (2004) pour les lherzolites à phlogopite sous-saturées et saturées en H_2O (Phl-lherzolite et H_2O-phl-lherzolite à 1 – 3 GPa) ; Foley et al. (2009) pour les lherzolites à phlogopite saturées en CO_2 et H_2O (CO_2-H_2O-phl-lherzolite à 5 – 6 GPa).

Bien que l'impact du fluor sur la stabilité des phases hydratées et sur la rhéologie des magmas ait fait l'objet d'études expérimentales (Holloway et Ford 1975 ; Foley 1991 ; Giordano et al. 2004), il existe très peu de données expérimentales issues de systèmes naturels permettant de comprendre son rôle sur la composition des liquides. Edgar et al. (1996) ont étudié l'effet de l'addition de 0,1 pds. % de fluor sur les relations de fusion d'une péridotite à phlogopite à 3 GPa (Figure V.9). A des températures et taux de fusion similaires, l'assemblage riche en fluor produit un liquide très sous-saturé en silice et très riche en néphéline et leucite normatives, par comparaison à l'assemblage dépourvu de fluor. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par Foley et al. (1986a) sur un système simple à 2,8 GPa. De plus, les compositions de liquides expérimentaux obtenues par Edgar et al. (1996) montrent que l'addition de fluor enrichit le liquide en K_2O (4,6 contre 6,6 pds. %). Alors que les études sur des systèmes simples montrent que la présence de CO_2 et F éloignent le point péritectique (liquide, phlogopite, olivine et enstatite) du quartz normatif et aboutit à la formation de liquide appauvris en silice, l'étude expérimentale des systèmes naturels montre également que l'addition de fluor augmente la teneur en néphéline et leucite normatives.

V.2.3. Cas des sources à phlogopite et amphibole

La présence de faibles quantités d'eau (~ 680 ppm) adsorbée sur le matériel de départ des expériences réalisées sur la péridotite à phlogopite a mené à la cristallisation d'amphibole à 1 GPa (voir III.2). La présence d'amphibole dans une source mantellique va modifier les relations de fusion et la composition des liquides dérivés (Médard et Schmidt 2008). En particulier, l'amphibole est un réservoir potentiel de Na_2O et K_2O dans le manteau (LaTourette et al. 1995).

A l'instar de la modélisation du rôle de la proportion de phlogopite sur la teneur en K_2O et le rapport K_2O/Na_2O des liquides (IV.2.3.3), l'équation de fusion de la lherzolite à phlogopite à 1 GPa a été utilisée afin d'évaluer l'influence de l'amphibole sur la teneur en K_2O et le rapport K_2O/Na_2O des liquides dérivés de péridotites à phlogopite. L'équation de fusion à l'équilibre (Shaw 1970) a été appliquée avec les coefficients de partage de Na_2O et K_2O issus des expériences réalisées à 1 GPa (III.2) et de Gaetani et Grove (1998). Les proportions relatives des phases anhydres sont identiques (64,0 pds. % olivine – 23,4 pds. % orthopyroxène – 12,6 pds. % clinopyroxène) et le phlogopite fixé à 10 pds. % pour tous les matériaux de départ afin d'étudier exclusivement le rôle de l'amphibole. Les compositions en Na_2O et K_2O des minéraux du matériel de départ sont issues de l'expérience sub-solidus réalisée sur la lherzolite à 10 pds. % de phlogopite (sta10, 1000°C).

Les résultats de la modélisation avec une proportion d'amphibole variant de 0 à 10 pds. % sont reportés sur la Figure V.10. Excepté aux très faibles taux de fusion (< 1 pds. %), l'addition d'amphibole à une lherzolite à phlogopite diminue drastiquement la teneur en K_2O des liquides produits : à 5 pds. % de fusion, la teneur en K_2O est de 4,2 – 3,8 – 3,2 pds. % avec 0 – 5 – 10 pds. %

d'amphibole, respectivement. L'addition d'amphibole diminue également la teneur minimale en K_2O des liquides. La Figure V.10 montre aussi que le rapport K_2O/Na_2O des liquides diminue, à un taux de fusion donné, avec l'augmentation d'amphibole dans la source. Avec 5 pds. % d'amphibole dans la source, les premiers degrés de fusion (≤ 5 pds. %) ont un rapport K_2O/Na_2O constant de 1,0 avant d'augmenter régulièrement. Au contraire, le rapport K_2O/Na_2O des liquides dérivés d'une péridotite à phlogopite dépourvue d'amphibole augmente continuellement depuis le solidus jusqu'à la disparition du phlogopite. Enfin, l'addition d'amphibole dans la péridotite diminue le rapport K_2O/Na_2O global de la source et, par conséquent, le rapport K_2O/Na_2O maximal des liquides formés. L'amphibole a des coefficients de partage de Na_2O et K_2O similaires (0,73 et 0,58, respectivement : LaTourette et al. 1995) et va donc peu fractionner ces éléments lors de la fusion. Par comparaison, les coefficients de partage de Na_2O et K_2O du phlogopite sont très différents (0,18 et 3,67, respectivement : LaTourette et al. 1995). De plus, Médard et Schmidt (2008) ont montré que la fusion de péridotite à amphibole à 1 et 2 GPa produisait des liquides ayant des rapports $K_2O/Na_2O < 0,1$. L'amphibole n'est donc pas une phase favorable à la formation de magmas potassiques voire ultrapotassiques dans le manteau péridotitique.

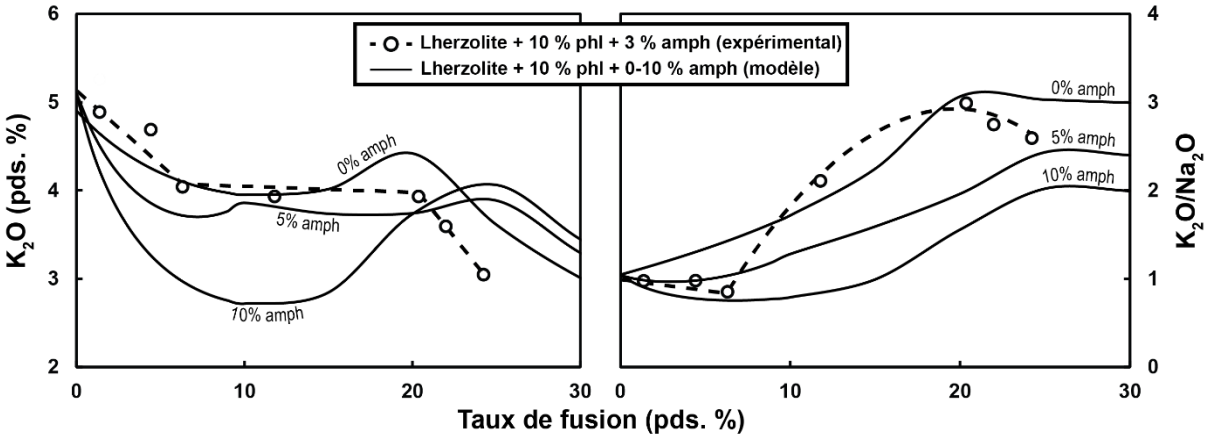

Figure V.10. Evolution théorique à 1 GPa de la teneur en K_2O et du rapport K_2O/Na_2O en fonction du taux de fusion et de la proportion d'amphibole (0 – 10 pds. %) ajoutée à une lherzolite à 10 pds. % de phlogopite. Les données expérimentales obtenues à 1 GPa sont également reportées. L'addition d'amphibole à une lherzolite à phlogopite diminue la teneur en K_2O et le rapport K_2O/Na_2O des liquides formés.

V.2.4. Bilan

Actuellement, les études expérimentales menées sur une grande variété d'assemblages expérimentaux et de pressions ne permettent pas de reproduire les compositions en éléments majeurs de la grande variété de roches riches en K_2O (> 3 pds. %) et ultrapotassiques (lamproïtes, kamafugites, leucitites) observées sur Terre (Figure V.8). La Figure V.11 illustre la teneur en K_2O et Na_2O des liquides expérimentaux issus de la fusion partielle de différents assemblages mantelliques à phlogopite ou enrichis en K_2O. Alors que la fusion de phlogopite pur permet d'atteindre les teneurs en K_2O les plus importantes observées dans les échantillons de lamproïtes naturels (~ 13 pds. %), aucun

assemblage ne permet d'atteindre les rapports K_2O/Na_2O extrêmes (≥ 20) de certaines roches ultrapotassiques (lamproïtes, kamafugites). Cependant, les teneurs en Na_2O du phlogopite utilisé dans les expériences est relativement élevé (0,9 pds. %) par comparaison aux teneurs observées dans les phlogopites de xénolithes péridotitiques retrouvés dans des kimberlites (0,2 – 0,4 pds. % ; Aoki 1975). Dans le cas de la fusion du phlogopite pur, une telle différence de teneur en Na_2O pourrait aboutir à des rapports K_2O/Na_2O beaucoup plus élevés, semblables aux lamproïtes.

Les modélisations réalisées dans la sous-partie IV.2 montrent que l'addition de phlogopite à une source péridotitique ne va pas augmenter la teneur en K_2O des liquides produits à l'équilibre. De plus, l'addition de phlogopite dans une péridotite va diminuer la teneur en Na_2O des liquides produits. Par conséquent, l'addition de phlogopite à une source péridotitique permet la formation de liquides atteignant de forts rapports K_2O/Na_2O mais les liquides auront des teneurs en K_2O tamponnées à des valeurs bien inférieures (4 – 8 pds. % entre 1 et 3 GPa) aux roches ultrapotassiques (en particulier lamproïtes et leucitites) les plus riches en K_2O. Le rôle de l'amphibole a également été étudié et les expériences à 1 – 2 GPa de Médard et Schmidt (2008) montrent que la fusion de péridotite à amphibole produit des liquides avec des rapports K_2O/Na_2O très faibles (~ 0,6). De plus, la Figure V.10 montre que l'ajout d'amphibole à une péridotite à phlogopite aboutit à une diminution de la teneur en K_2O et une augmentation de la teneur en Na_2O des liquides. Par conséquent, la fusion de sources péridotitiques à phlogopite et amphibole produira des liquides avec des rapports K_2O/Na_2O faibles. Les expériences réalisées durant cette thèse à 1 et 3 GPa et les expériences réalisées à plus haute pression sur des assemblages péridotitiques à phlogopite (Foley et al. 2009) montrent que l'augmentation de pression permet d'atteindre des teneurs en K_2O dans les liquides plus importantes : la réactivité du phlogopite est en effet accrue à haute pression. De plus, les l'augmentation de la pression diminue la teneur en Na_2O des liquides dérivés d'assemblages péridotitiques. En effet, Foley et al. (2009) ont montré que le composant jadéite du clinopyroxène est plus stable à haute pression : la compatibilité de Na_2O dans le clinopyroxène est accrue avec la pression. Par conséquent, la pression est un paramètre clé dans la formation de magmas riches en K_2O et ayant des rapports K_2O/Na_2O très élevés.

Les études expérimentales réalisées auparavant montrent cependant que la fusion partielle d'une grande variété d'assemblages mantelliques à phlogopite/riches en K_2O ne permet pas de reproduire la très grande variété de compositions osbervées dans les trois groupes de roches ultrapotassiques (Figure V.8). L'omniprésence des éléments volatils (H_2O, CO_2, F) analysés dans les roches ultrapotassiques (e.g. Mitchell et Bergman 1991 ; Foley 1992a ; Gupta 2015) a conduit de nombreux auteurs à étudier leur influence sur les relations de phases dans le manteau et la composition des liquides dérivés (Foley et al. 1986a et références incluses). La Figure V.8 montre par exemple que les études expérimentales ne permettent pas d'obtenir des liquides silicatés similaires aux lamproïtes (groupe I) naturels, en particuliers les teneurs en Al_2O_3 et leur rapport K_2O/Al_2O_3. Les expériences

réalisées dans la sous-partie VI.1 montrent qu'un liquide issu de la fusion de veines de phlogopite ultérieurement rééquilibré par une péridotite très réfractaire (harzburgite) pourrait expliquer en grande partie la composition en éléments majeurs des lamproïtes. Mais un tel scénario nécessite la cristallisation préalable de phlogopite perpotassique (K_2O/Al_2O_3 >1) dans des conditions de fugacité en oxygène réductrices et un environnement à fort rapport $H_2O/(H_2O + CO_2)$. Les expériences de fusion partielle et de saturation au liquidus réalisées montrent que les assemblages riches en pyroxènes (pyroxénites à phlogopite et wehrlites à phlogopite) (Arima et Edgar 1983 ; Barton et Hamilton 1978 ; Lloyd et al. 1985) sont des sources mantelliques appropriées à la formation des kamafugites (groupe II), caractérisées par leur sous-saturation en silice très importante et leur teneur en CaO très haute (5 – 17 pds. %) par comparaison aux autres roches ultrapotassiques. Les kamafugites représentent le groupe de roches ultrapotassiques dont les teneurs en CO_2 sont les plus élevées (Foley 1992a). Un rapport faible $H_2O/(H_2O + CO_2)$ dans la source des kamafugites permettrait d'expliquer la sous-saturation en silice extrême de ces roches (Figure V.9) mais également les teneurs en CaO très elevées (Dasgupta et al. 2007). Enfin, les Figure V.8 et Figure V.11 montrent que la fusion de péridotite fertile

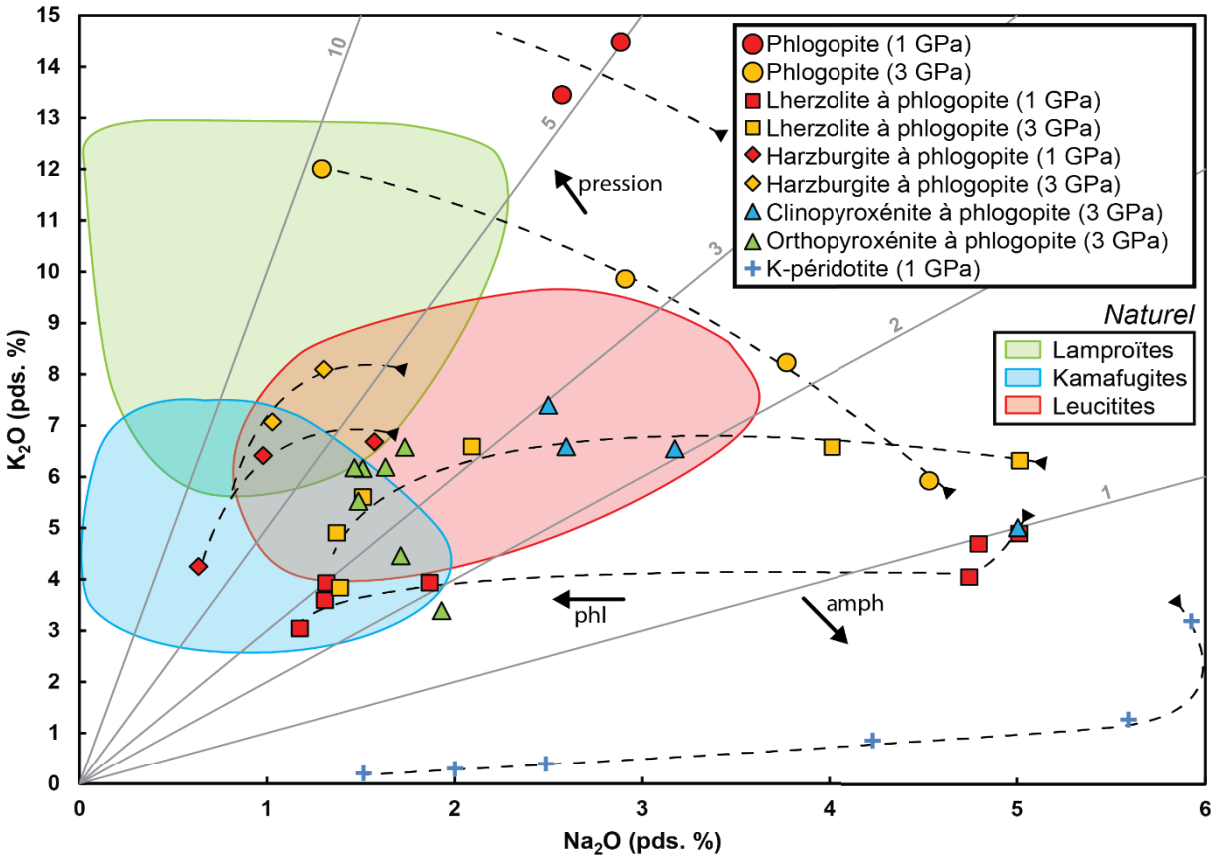

Figure V.11. Comparaison des teneurs en Na_2O et K_2O de différents liquides expérimentaux dérivés de sources riches en K_2O et/ou à phlogopite avec les trois groupes de roches ultrapotassiques ($K_2O/Na_2O \geq 2$) définis par Foley (1992a). Les valeurs associées aux droites grises correspondent à différents rapports K_2O/Na_2O. Les effets de l'addition de phlogopite et d'amphibole à une source péridotitique à phlogopite sont représentés par des flèches. L'effet de l'augmentation de pression est également illustré. Les courbes en pointillés représentent l'évolution des teneurs en Na_2O et K_2O (à partir de la flèche) en fonction du taux de fusion. Les données sur la clinopyroxénite à phlogopite sont issues de Lloyd et al. (1985). Les liquides issus de l'orthopyroxénite à phlogopite à 3 GPa ont été obtenus par Mallik et al. (2015). Les liquides dérivés d'une péridotite enrichie en K_2O (410 ppm) proviennent de Laporte et al. (2014).

(lherzolite) enrichie en phlogopite permet d'expliquer la composition en éléments majeurs des leucitites (groupe III), bien que les teneurs en CaO des liquides expérimentaux ne permettent pas de reproduire les teneurs en CaO naturelles maximales (16 pds. %). Comme suggéré par des études précédentes (Foley et al. 1987 ; Foley 1992a ; Gupta 2015), la source lherzolitique doit également être enrichie en clinopyroxène et/ou contenir de faibles teneurs de CO_2 (Foley et al. 1987 ; Mitchell et Bergman 1991).

Partie VI. Rôle du phlogopite et de l'amphibole sur le partage des éléments en traces

Cette partie présente tout d'abord (VI.1) les résultats d'une étude expérimentale menée afin de déterminer le partage des éléments en traces entre minéraux hydratés (amphibole et phlogopite) et liquides silicatés primaires riches en K_2O dans les domaines du spinelle et du grenat. Les compositions de liquides silicatés représentatives de faibles degrés de fusion de péridotites à phlogopite à 1 et 3 GPa (III.2 et IV.1) ont été utilisées.

Les études des classes de laves ultrapotassiques les plus riches en K_2O (jusqu'à 12 pds. %) ont permis de montrer qu'il existe une corrélation positive étroite entre leurs teneurs en K_2O et leurs teneurs en fluor. La deuxième sous-partie (VI.2) est une étude expérimentale du partage du fluor entre minéraux hydratés (amphibole et phlogopite) et liquides silicatés primaires riches en K_2O dans les domaines du spinelle et du grenat. Une série d'expériences a été réalisée à 1 GPa pour déterminer les coefficients de partage entre phases hydratées et liquides trachytiques.

VI.1. Rôle des phases hydratées sur le partage des éléments en traces

VI.1.1. Introduction

VI.1.2. Méthodes expérimentales

VI.1.3. Résultats expérimentaux

VI.1.4. Discussion

VI.1.5. Conclusion

VI.2. Rôle du phlogopite et de l'amphibole sur le partage du fluor

VI.2.1. Introduction

VI.2.2. Méthodes expérimentales

VI.2.3. Résultats expérimentaux

VI.2.4. Discussion

VI.2.5. Conclusion

VI.1. Rôle des phases hydratées sur le partage des éléments en traces

VI.1.1. Introduction

VI.1.1.1. Source des magmas riches en K_2O

La présence de phases hydratées potassiques (amphibole, phlogopite) dans la source des laves ou inclusions magmatiques sous-saturées à sur-saturées en silice et riches en K_2O a été mise en évidence par de nombreuses études géochimiques s'appuyant sur les concentrations des éléments en traces. Ces études portaient sur le volcanisme potassique Italien (Rogers et al. 1985 ; Foley 1992a ; Schiano et al. 2004 ; Gaeta et al. 2011), le magmatisme post-collisionnel d'Anatolie (Turquie), du Tibet ou de Taïwan (Harris et al. 1994 ; Chung et al. 1995 ; Williams et al. 2004 ; Prelević et al. 2012), le magmatisme intraplaque océanique précoce du Kilauea (Hawaii, USA) (Sisson et al. 2009) ou encore le magmatisme post-subduction de la Sierra Nevada (Californie, USA) (Van Kooten 1980 ; Feldstein et Lange 1999).

Ces magmas riches en K_2O sont principalement caractérisés par des concentrations en LILE ('large-ion lithophile elements' ; e.g. K, Rb, Cs, Sr, Ba) élevées et des teneurs en HFSE ('high field strength elements' ; e.g. Nb, Ta) faibles. De nombreux auteurs ont ainsi proposé que ces signatures soient liées à la fusion de phlogopite et/ou d'amphibole dans une source mantellique métasomatisée. Williams et al. (2004) et Prelević et al. (2012) ont par exemple proposé que le résidu des laves potassiques à ultrapotassiques du magmatisme post-collisionnel d'Anatolie et du Tibet contenait de faibles quantités de phlogopite ± amphibole. Schiano et al. (2004), en recalculant les séquences d'incompatibilité des éléments en traces observées dans des inclusions magmatiques, ont également proposé que la source des magmas potassiques du Vésuve et des Champs Phlégréens (Italie) contient du phlogopite. Cet enrichissement en LILE et la relative pauvreté en HFSE observés dans les magmas riches en K_2O de ces différents contexes géodynamiques est similaire aux signatures géochimiques des magmas d'arc (Pearce 1982 ; LaTourette et al. 1995 ; Schiano et al. 2004). Ces observations ont abouti à penser que les minéraux potassiques et hydratés présents dans la source mantellique de ces magmas riches en K_2O étaient issus de la déshydratation/fusion du slab antérieure aux épisodes magmatiques (Williams et al. 2004 ; Schiano et al. 2004).

VI.1.1.2. Rôle des phases hydratées sur le partage des éléments en traces

Plusieurs études expérimentales ont été menées afin de mieux comprendre les signatures géochimiques induites par la présence de minéraux hydratés dans la source des magmas : Guo et Green (1990), Adam et al. (1993) et LaTourette et al. (1995) ont par exemple montré que les LILE sont compatibles avec le phlogopite alors qu'ils sont moyennement incompatibles avec l'amphibole

pargasitique. LaTourette et al. (1995) ainsi que Adam et Green (2006) ont également observé que, excepté pour les LILE, les coefficients de partage des éléments en traces dans le phlogopite sont systématiquement plus faibles que pour l'amphibole pargasitique, en particulier pour les terres rares.

Bien que de nombreux auteurs (Gaetani et Grove 1995 ; Blundy et al. 1996 ; Wood et Blundy 1997) aient montré que la composition du liquide avait une influence très limitée sur les coefficients de partage par comparaison à la composition des minéraux pour des systèmes basaltiques, Gaetani (2004) a démontré que la structure du liquide a une influence importante sur la compatibilité des éléments en traces pour des liquides polymérisés (NBO/T < 0,5). Par conséquent, le partage des éléments en traces va significativement varier lors des premiers degrés de fusion partielle d'un assemblage mantellique. En vue de modéliser la fusion partielle de sources mantelliques et améliorer le traçage de sources, il est important de déterminer le partage des éléments en traces d'une grande variété de compositions de liquides silicatés. Or, les études expérimentales antérieures sur le phlogopite ont été menées sur des compositions de liquide exclusivement lamproïtiques (Guo et Green 1990 ; Adam et al. 1993 ; Schmidt et al. 1999 ; Fabbrizio et al. 2010) ou basanitiques (LaTourette et al. 1995 ; Green et al. 2000 ; Adam et Green 2006 ; Dalou 2011). De plus, les données expérimentales de coefficients de partage des terres rares sont très fragmentaires pour le phlogopite (Adam et Green 2006 ; Fabbrizio et al. 2010 ; Dalou 2011).

VI.1.1.3. Objectifs de l'étude

Dans le but de comprendre le rôle des minéraux hydratés tels que l'amphibole et le phlogopite sur le partage des éléments en traces dans le manteau lithosphérique, une série d'expériences a été conduite à 1 et 3 GPa en piston-cylindre. L'objectif de cette étude est de déterminer les coefficients de partage $D_{min/liq}$ des éléments en traces entre minéraux et liquides silicatés représentatifs de faibles degrés de fusion de péridotite à phlogopite ± amphibole. Dans un deuxième temps, ces coefficients de partage sont comparés aux données des études précédentes afin de comprendre la variablité des $D_{min/liq}$ observée.

VI.1.2. Méthodes expérimentales

Les compositions de liquide utilisées (Tableau VI.1) ont été choisies afin de déterminer les coefficients de partage de liquides trachytiques à trachy-andésitiques basaltiques correspondant à des taux de fusion faibles (ϕ = 4,4 pds. % ; Lhz1050) et modérés (ϕ = 11,8 pds. % ; Lhz1150) en équilibre avec une lherzolite à phlogopite (BriPhl) à 1 GPa. Le partage des éléments en traces a également été étudié pour des compositions de liquide phonotéphritiques représentatifs de faibles taux de fusion (ϕ = 3,9 pds. % ; 3Lhz1250) en équilibre avec une lherzolite à phlogopite à 3 GPa. Les matériaux de départ

utilisés dans les expériences ont été préparés en mélangeant 50 – 70 pds. % de verre synthétique, 30 – 50 pds. % de péridotite et 10 pds. % de phlogopite. Cette proportion élevée de liquide permet un équilibrage optimal des charges expérimentales et favorise la croissance des minéraux (e.g. Brenan et al. 1995 ; Fabbrizio et al. 2010 ; Dalou 2011).

Les expériences ont été réalisées dans un piston-cylindre sans contre-pression (19,1 mm) et dans un piston-cylindre à contre-pression (12,7 mm) à des pressions nominales de 1 et 3 GPa, respectivement. La durée des expériences varie entre 61 et 145 h pour des températures de 1040 – 1140 °C à 1 GPa et 1250 °C à 3 GPa (Tableau VI.2). Les assemblages expérimentaux sont identiques (voir II.1) aux expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa (III.2) et 3 GPa (IV.1). Les rampes de températures utilisées sont détaillées dans la sous-partie II.1. Les capsules sont en or pour les expériences réalisées à 1040 – 1075 °C et en alliage $Au_{90}Pd_{10}$ (double-capsule) pour les expériences conduites à 1140 – 1250 °C afin de limiter les pertes en fer et en eau (Gaetani et Grove 1998 ; Kägi et al. 2005). Dans chaque expérience, une épaisse couche de verre synthétique a été disposée en sandwich afin de faciliter l'analyse du verre silicaté final durant les sessions de microsonde électronique et de LA-ICP-MS. Les capsules chargées ont été séchées à 110 °C durant 24 h avant d'être soudées.

Tableau VI.1
Compositions des matériaux de départ utilisés (normalisée à 100 pds. %).

	Phl	Ol	Opx	Cpx	Sp	Bri5	BriPhl	Lhz1050	Lhz1150	3Lhz1250
n	13	12	12	7	18	4				
SiO_2	40,89	40,87	55,59	52,03	0,06	45,01	44,60	58,06	53,15	46,56
TiO_2	1,91	-	0,13	0,67	0,16	0,11	0,29	0,47	1,01	2,09
Al_2O_3	14,01	-	4,05	6,96	57,93	3,15	4,23	20,09	18,83	12,72
Cr_2O_3	1,00	-	0,29	0,79	9,28	0,34	0,41	-	-	-
FeO	2,67	9,94	6,40	2,94	11,79	7,81	7,29	1,66	3,74	7,34
MnO	-	0,13	0,13	-	-	0,13	0,12	-	-	-
MgO	24,55	48,59	32,67	14,87	20,78	40,57	38,97	2,43	6,30	12,25
CaO	-	0,07	0,64	19,92	-	2,68	2,41	4,13	8,59	8,12
Na_2O	0,92	-	0,11	1,83	-	0,21	0,28	4,59	1,81	2,84
K_2O	9,42	-	-	-	-	-	0,94	4,48	3,82	5,02
NiO	-	0,41	-	-	-	-	-	-	-	-
F	0,71	-	-	-	-	-	0,07	-	-	-
H_2O	3,93	-	-	-	-	-	0,39	4,08	2,75	3,06
Mg#	94,2	89,7	90,1	90,0	75,9	90,3	90,5	72,2	75,0	74,8

n est le nombre d'analyses. BriPhl est la lherzolite issue du mélange de 90 pds. % de la lherzolite Bri5 et 10 pds. % de phlogopite. Lhz1050, Lhz1150 et 3Lhz1250 sont les compositions de verres synthétiques obtenues à l'équilibre avec une péridotite à phlogopite à 1050 °C, 1150 °C (1 GPa) et 1250 °C (3 GPa). La teneur en eau du phlogopite a été estimée par calcul de la formule structurale (Rieder et al. 1998).
Phl est le phlogopite isssu de la harzburgite métasomatisée de Finero (Italie). Ol, Opx, Cpx et Sp sont les minéraux issus du xénolithe lherzolitique Bri5 du Mont Briançon (France).

La composition de lherzolite métasomatisée à phlogopite a été préparée en mélangeant 90 pds. % de la lherzolite à spinelle Bri5 Mont Briançon, France) avec 10 pds. % de phlogopite de Finero (Italie) (Tableau VI.1). La composition des verres synthétiques a été construite à partir d'un mélange de poudres d'oxydes purs (SiO_2, TiO_2, AlO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 et MgO) et de poudres de minéraux synthétiques (fayalite, pseudowollastonite, albite et orthose). 26 éléments traces ont été ajoutés aux verres synthétiques sous forme de solution afin d'obtenir les concentrations suivantes : 150 ppm pour Co ; 300 ppm pour Li, Be, Sc, Rb, Sr, Y, Nb, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Yb, Lu et Ta ; 600 ppm pour V, Zr, Ba, Hf, Th, U. La poudre dopée a été séchée à 600 °C durant 2 h pour évaporer les acides nitriques et chlorhydriques contenus dans les solutions élémentaires. L'eau a été introduite sous forme d'$Al(OH)_3$.

Tableau VI.2

Conditions expérimentales et produits expérimentaux

Exp.	T (°C)	t (h)	Composition modale (pds. %)								ΔFeO^a	ΔH_2O^b
			Liq	Ol	Opx	Cpx	Grt	Phl	Amph	r^2		
Expériences à 1 GPa												
sta12	1050	61	13,8 (17)	34,8 (21)	19,8 (24)	3,6 (11)	-	19,5 (10)	8,5 (21)	0,20	-1,9	-1,5
sta16	1050	95	34,1 (18)	-	25,1 (19)	-	-	17 (3)	24 (4)	1,53	-1,9	-1,5
sta19	1075	89	56,7 (15)	-	11,2 (16)	-	-	20,0 (22)	12 (3)	0,95	-4,0	-1,5
tr04	1040	117	61,5 (5)	-	16,2 (6)	-	-	13,1 (9)	9,2 (11)	0,16	9,7	-0,5
tr06	1040	145	66,6 (17)	2,6 (20)	5,0 (26)	-	-	9,7 (12)	16,2 (9)	0,27	8,2	-2,2
tr07	1140	80	61,6 (13)	-	12,0 (13)	11,0 (13)	-	15,4 (17)	-	0,49	2,0	-0,6
tr08	1040	145	63,7 (7)	+	7,1 (9)	-	-	12,6 (13)	16,6 (16)	0,30	17,9	-3,6
Expériences à 3 GPa												
tr09	1250	89	29 (4)	+	10,0 (23)	26 (3)	-	36 (3)	-	1,51	-4,8	-1,0
tr10	1250	89	27 (3)	-	7,7 (20)	12,3 (26)	8,0 (22)	44,9 (28)	-	1,46	-0,2	-0,2
tr09e	1250	89	59,5 (29)	-	-	20,2 (20)	-	20,3 (20)	-	1,92	-2,5	-1,0
tr10e	1250	89	57,6 (20)	-	-	7,9 (15)	26,6 (16)	7,9 (18)	-	2,51	-17,2	5,7

Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs (2σ) exprimées en utilisant la dernière unité citée. Les compositions modales ont été obtenues par bilans de masses. r^2 est la somme des résidus au carré issue des bilans de masses. tr09e et tr10e correspondent aux capsules externes des expériences tr09 et tr10.

[a,b]Pertes (-) et gains (+) en fer et en eau relatifs, déterminés à partir des bilans de masses et exprimés en %.

Tableau VI.3

Compositions des liquides et minéraux dans les expériences à 1 et 3 GPa, déterminées à la microsonde électronique (pds. %)

Exp.	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	H_2O	Mg#
Expériences à 1 GPa																
sta12	1050	liq	15	58,69 (21)	0,84 (8)	18,94 (13)	-	1,52 (8)	-	3,08 (10)	3,90 (17)	5,50 (11)	3,41 (12)	-	4,1 (6)	0,783
		phl	8	39,2 (5)	3,73 (20)	16,5 (6)	0,74 (12)	2,47 (6)	-	22,69 (28)	-	1,18 (9)	8,94 (17)	-	4,1 (7)	0,942
		amph	5	44,84 (11)	2,99 (23)	12,47 (17)	1,25 (14)	2,40 (9)	-	18,9 (4)	11,1 (3)	2,76 (5)	1,15 (4)	-	2,13 (29)	0,933
		ol	5	41,25 (17)	-	-	-	8,59 (21)	0,14 (4)	49,9 (3)	0,15 (3)	-	-	-	-	0,912
		opx	5	55,28 (28)	0,17 (1)	4,10 (20)	0,34 (5)	6,30 (10)	0,14 (5)	32,61 (9)	0,85 (9)	0,09 (3)	-	0,12 (3)	-	0,902
		cpx	5	52,14 (24)	0,63 (5)	6,45 (26)	0,69 (8)	3,31 (13)	0,09 (3)	15,27 (24)	19,68 (26)	1,64 (15)	-	0,08 (1)	-	0,892
sta16	1050	liq	8	58,1 (3)	1,32 (10)	18,18 (17)	0,56 (9)	1,98 (13)	-	2,15 (7)	1,73 (11)	5,80 (20)	4,21 (21)	-	5,95 (27)	0,659
		phl	6	39,3 (4)	4,6 (8)	15,6 (5)	0,14 (8)	4,5 (6)	-	21,7 (6)	-	1,30 (8)	8,78 (26)	-	4,3 (6)	0,896
		amph	4	44,5 (8)	2,2 (5)	12,7 (7)	0,12 (4)	6,45 (26)	-	17,6 (3)	9,67 (23)	3,84 (15)	0,81 (7)	-	2,1 (5)	0,830
		opx	3	56,7 (8)	0,43 (6)	3,6 (5)	0,15 (5)	2,0 (4)	-	36,8 (4)	0,25 (6)	0,11 (3)	-	-	-	0,971
sta19	1075	liq	11	57,15 (26)	1,06 (8)	17,22 (17)	0,26 (7)	2,39 (15)	-	3,27 (9)	2,71 (13)	7,36 (21)	3,12 (16)	-	5,5 (7)	0,709
		phl	5	39,3 (4)	4,6 (8)	15,6 (5)	0,14 (8)	4,5 (6)	-	21,7 (6)	-	1,30 (8)	8,78 (26)	-	4,3 (6)	0,896
		amph	5	46,27 (19)	1,93 (15)	10,05 (18)	-	4,71 (15)	-	20,01 (19)	10,46 (19)	3,49 (11)	0,95 (7)	-	2,1 (3)	0,883
		opx	5	58,2 (6)	0,16 (5)	1,5 (3)	-	1,24 (23)	-	38,0 (5)	0,85 (6)	0,09 (4)	-	-	-	0,982
tr04	1040	liq	13	59,5 (3)	0,35 (6)	18,57 (18)	0,17 (6)	2,32 (14)	-	3,33 (13)	3,95 (12)	4,72 (20)	3,33 (17)	-	3,75 (10)	0,719
		phl	8	38,97 (27)	1,24 (9)	16,98 (17)	-	5,79 (22)	0,11 (6)	22,21 (28)	-	1,16 (9)	9,00 (29)	0,32 (9)	4,2 (6)	0,872
		amph	6	43,1 (3)	0,81 (8)	13,63 (15)	-	6,82 (24)	-	18,05 (21)	11,44 (19)	2,62 (13)	1,23 (11)	0,18 (8)	2,1 (5)	0,825
		opx	5	54,8 (4)	0,10 (4)	5,23 (24)	0,07 (4)	3,36 (13)	-	35,5 (3)	0,86 (11)	-	-	0,12 (6)	-	0,950
tr06	1040	liq	33	60,89 (27)	0,26 (6)	18,56 (19)	-	1,44 (12)	-	2,20 (7)	3,33 (14)	4,91 (18)	4,55 (20)	-	3,86 (15)	0,732
		phl	16	39,4 (10)	1,80 (21)	17,1 (13)	0,21 (4)	4,2 (6)	-	22,4 (10)	-	0,93 (10)	9,55 (29)	0,16 (8)	4,3 (12)	0,905
		amph	13	43,8 (20)	1,08 (17)	14,3 (7)	0,25 (7)	5,1 (5)	-	18,2 (19)	11,3 (9)	2,57 (28)	1,4 (4)	-	2,1 (5)	0,864
		ol	3	42,0 (3)	-	-	-	6,8 (13)	0,14 (5)	50,7 (10)	0,05 (3)	-	-	0,38 (7)	-	0,930
		opx	18	55,9 (5)	0,11 (5)	4,0 (6)	0,18 (10)	6,0 (9)	0,20 (4)	32,4 (9)	0,83 (17)	0,09 (5)	-	0,12 (6)	-	0,906
tr07	1140	liq	27	53,7 (5)	1,11 (9)	18,85 (25)	-	3,86 (18)	-	5,45 (12)	7,47 (22)	2,58 (13)	4,08 (19)	-	2,90 (19)	0,716
		phl	5	38,73 (19)	3,14 (15)	16,76 (17)	0,59 (9)	4,88 (20)	-	20,97 (29)	0,13 (10)	0,48 (7)	9,9 (3)	0,15 (8)	4,22 (16)	0,885
		opx	14	54,0 (5)	0,22 (4)	6,3 (6)	0,34 (11)	5,71 (20)	-	32,2 (4)	1,15 (8)	0,05 (3)	-	-	-	0,910
		cpx	8	49,71 (16)	0,78 (6)	7,6 (4)	0,28 (6)	4,39 (21)	-	15,5 (4)	21,12 (29)	0,49 (5)	-	-	-	0,863

Tableau VI.3 (suite)

Compositions des liquides et minéraux dans les expériences à 1 et 3 GPa, déterminées à la microsonde électronique (pds. %)

Exp.	T (°C)	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	H_2O	Mg#
tr08	1040	liq	14	61,1 (3)	0,39 (6)	18,39 (17)	-	1,84 (13)	-	2,55 (8)	3,62 (11)	4,60 (17)	3,92 (18)	-	3,6 (5)	0,712
		phl	5	40,5 (5)	2,07 (11)	16,88 (27)	0,26 (7)	4,41 (19)	-	21,2 (11)	0,20 (11)	1,16 (14)	8,91 (28)	0,16 (8)	4,3 (13)	0,896
		amph	6	44,0 (3)	1,14 (9)	14,0 (6)	0,30 (10)	5,57 (22)	-	18,0 (4)	10,85 (29)	2,75 (15)	1,40 (11)	-	2,1 (7)	0,852
		opx	6	55,62 (29)	0,13 (4)	4,5 (5)	0,28 (6)	5,7 (6)	0,11 (5)	32,53 (26)	0,76 (12)	0,15 (5)	-	0,09 (5)	-	0,911
Expériences à 3 GPa																
tr09	1250	liq	31	47,2 (4)	2,81 (12)	12,29 (15)	-	9,27 (27)	-	10,86 (27)	7,10 (23)	3,12 (16)	3,86 (18)	-	3,5 (10)	0,676
		phl	17	40,1 (3)	2,02 (11)	14,98 (18)	0,28 (10)	6,16 (23)	-	21,47 (28)	-	0,38 (6)	10,3 (3)	-	4,2 (8)	0,861
		opx	7	55,26 (24)	0,20 (4)	4,45 (18)	0,22 (6)	5,77 (16)	-	32,65 (22)	1,20 (5)	0,25 (4)	-	-	-	0,910
		cpx	15	52,5 (4)	0,46 (5)	5,84 (12)	0,26 (7)	5,91 (17)	-	16,29 (24)	16,60 (21)	2,10 (9)	0,06 (3)	-	-	0,831
tr10	1250	liq	6	47,17 (29)	2,53 (12)	12,48 (14)	-	8,8 (4)	-	11,3 (6)	7,94 (22)	2,92 (28)	3,9 (4)	-	3,1 (8)	0,697
		phl	7	40,60 (25)	1,80 (9)	15,17 (14)	0,29 (9)	4,53 (17)	-	22,63 (24)	-	0,34 (6)	10,4 (3)	-	4,2 (8)	0,899
		opx	6	56,02 (28)	0,15 (4)	3,25 (6)	0,21 (5)	7,04 (18)	-	31,85 (23)	1,30 (7)	0,18 (3)	-	-	-	0,890
		cpx	7	54,2 (3)	0,34 (6)	4,43 (20)	0,23 (5)	4,18 (13)	-	17,8 (3)	17,41 (26)	1,40 (11)	0,05 (3)	-	-	0,883
		gt	5	42,17 (23)	0,28 (4)	22,77 (26)	0,75 (12)	8,20 (19)	0,08 (4)	20,38 (20)	5,29 (14)	0,07 (3)	-	-	-	0,816
tr09e	1250	liq	9	48,69 (25)	2,69 (12)	13,29 (18)	-	8,11 (25)	-	8,33 (15)	6,97 (14)	2,99 (14)	5,29 (21)	-	3,7 (3)	0,647
		phl	8	40,3 (3)	2,35 (12)	15,24 (23)	-	6,34 (23)	-	21,09 (24)	-	0,27 (5)	10,2 (3)	-	4,2 (8)	0,856
		cpx	6	52,05 (21)	0,49 (5)	6,39 (13)	-	5,84 (16)	-	15,19 (29)	18,11 (18)	1,93 (9)	-	-	-	0,823
tr10e	1250	liq	4	49,0 (4)	2,45 (12)	13,4 (3)	-	6,74 (23)	-	9,28 (15)	7,27 (21)	2,59 (13)	5,51 (22)	-	3,8 (6)	0,711
		phl	3	40,47 (27)	2,67 (13)	15,20 (16)	-	4,55 (20)	-	22,01 (24)	-	0,26 (5)	10,6 (3)	-	4,2 (4)	0,896
		cpx	4	54,1 (3)	0,34 (6)	4,7 (6)	-	4,82 (16)	0,08 (4)	18,2 (5)	16,3 (6)	1,52 (10)	-	-	-	0,871
		gt	5	42,02 (23)	0,28 (4)	23,14 (16)	0,24 (11)	8,8 (4)	0,14 (5)	20,01 (29)	5,25 (26)	0,08 (3)	-	-	-	0,801

Toutes les compositions de minéraux et liquides sont normalisées à 100 %. La teneur en H_2O des phlogopites et amphiboles a été déterminée par calcul des formules structurales (Leake et al. 1997 ; Rieder et al. 1998). Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types (2σ) donnés en utilisant la dernière unité citée. *n* correspond au nombre d'analyses par phase. La teneur en H_2O des liquides a été estimée à l'aide de la relation établie dans la sous-partie II.2 : $H_2O_{(mesurée)} = 0,68.H_2O_{(par\ différence)} - 0,26$.

VI.1.3. Résultats expérimentaux

VI.1.3.1. Approche de l'équilibre

Les textures des expériences réalisées en sandwich sont illustrées sur la Figure VI.1. L'ensemble des expériences contient une quantité importante de verre silicaté (27 – 67 pds. %), sauf l'expérience sta12 qui n'a pas été dopée (voir III.2). La couche de verre synthétique disposée dans les charges expérimentales a systématiquement été préservée et a permis d'analyser le liquide silicaté avec des faisceaux d'électrons et laser défocalisés. A 1 GPa, la majorité de l'olivine et du clinopyroxène présents dans la charge de départ a été consommée pour former de l'amphibole selon la réaction : olivine + clinopyroxène + spinelle + liquide = amphibole + orthopyroxène (Médard et Schmidt 2008) (Tableau VI.2). L'amphibole est présente dans toutes les paragenèses des expériences réalisées à des températures de 1040 – 1075 °C. Excepté les capsules externes des expériences tr09 et tr10 réalisées à 3 GPa, le liquide silicaté est en équilibre avec les minéraux de la charge expérimentale dans toute la hauteur. Le gradient thermique plus important dans les capsules externes aboutit à une migration des minéraux de la péridotite (clinopyroxène, grenat, phlogopite) vers le point froid de la charge et à une accumulation du liquide silicaté au point chaud.

Le coefficient d'échange $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ entre olivine et liquide varient entre 0,27 et 0,35 (Roeder et Emslie 1970) et sont en bon accord avec les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ calculés à partir du modèle de Toplis (2005). Les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{opx-liq}$ entre orthopyroxène et liquide sont compris entre 0,21 et 0,29 et les $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{cpx-liq}$ entre clinopyroxène et liquide varient de 0,37 à 0,42. Les valeurs de K_D déterminées pour l'orthopyroxène sont comparables aux valeurs expérimentales (0,29 ± 0,06) reportées par Putirka (2008). Les valeurs de K_D obtenues pour le clinopyroxène sont supérieures aux données expérimentales compilées (0,28 ± 0,08) par Putirka (2008). Les géothermomètres étudiés par Putirka (2008) montrent également que l'équilibre thermodynamique dans les expériences est proche. Les températures calculées à l'aide de ces géothermomètres sur l'olivine, l'orthopyroxène et le clinopyroxène sont identiques, dans l'erreur, aux températures nominales des expériences (voir II.1.4).

Les variations des teneurs en fer et en eau dans les expériences (Tableau VI.3) ont été estimées à partir des bilans de masses et des compositions de phases (Tableau VI.2 et Tableau VI.3). Excepté tr08 et tr10e, les pertes et gains relatifs en fer varient entre – 4,8 et + 9,7 % et sont par conséquent négligeables. Les pertes et gains relatifs en eau sont négligeables dans toutes les expériences et varient entre – 3,6 et + 5,7 %.

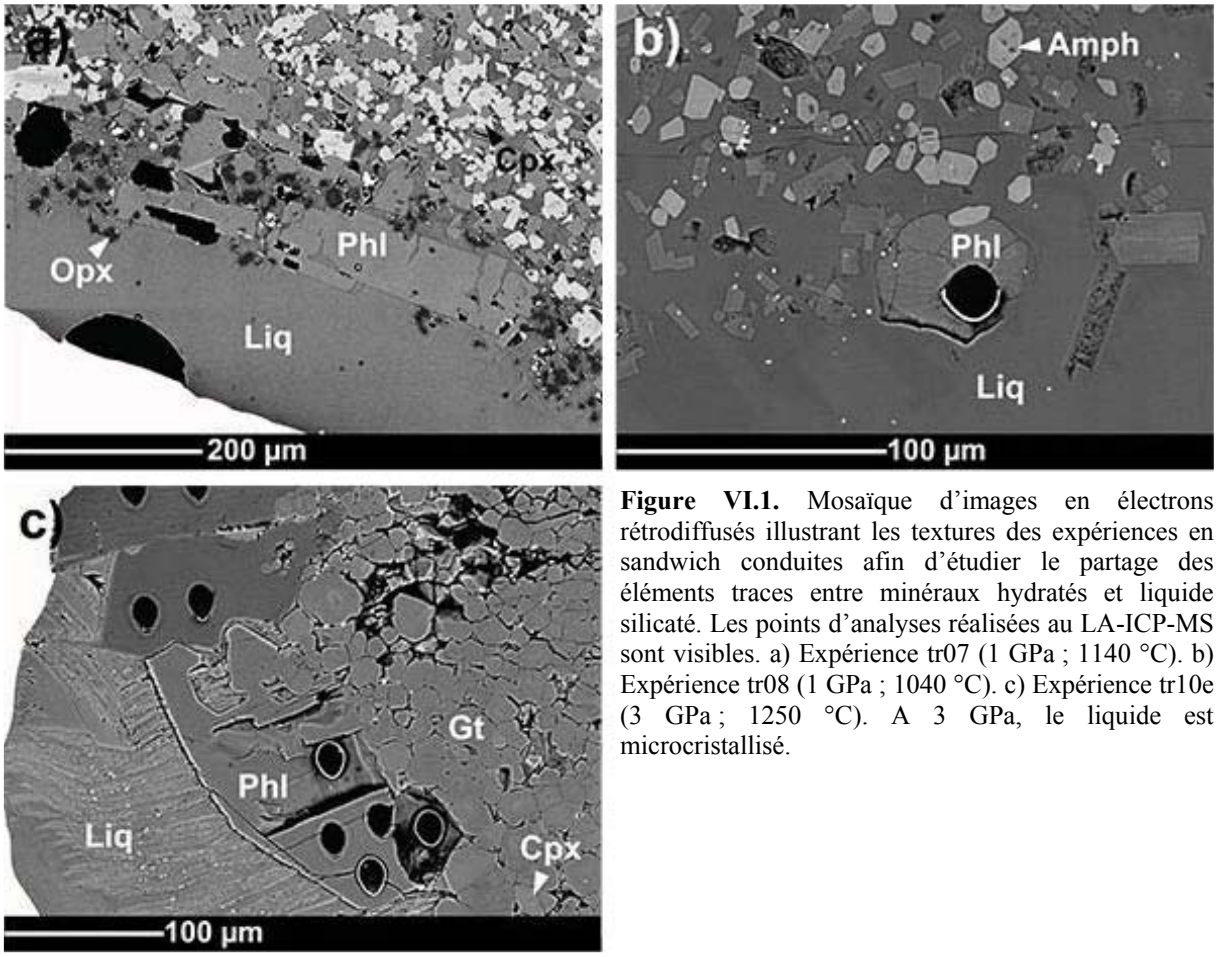

Figure VI.1. Mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés illustrant les textures des expériences en sandwich conduites afin d'étudier le partage des éléments traces entre minéraux hydratés et liquide silicaté. Les points d'analyses réalisées au LA-ICP-MS sont visibles. a) Expérience tr07 (1 GPa ; 1140 °C). b) Expérience tr08 (1 GPa ; 1040 °C). c) Expérience tr10e (3 GPa ; 1250 °C). A 3 GPa, le liquide est microcristallisé.

VI.1.3.2. Composition des minéraux et liquides

a. Composition des liquides

Les compositions des liquides silicatés déterminées à la microsonde électronique sont reportées dans le Tableau VI.3. Les trois compositions de départ utilisées ont peu évolué durant les expériences. Dans les expériences réalisées à 1040, 1050 et 1075 °C, les liquides sont tous trachytiques et très proches des compositions à l'équilibre déterminées pour la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa et utilisées comme verre de départ (III.2). A 1150 °C, la composition du liquide silicaté de tr07 est identique, dans l'erreur, à la composition de départ (Lhz1150) utilisée, excepté pour Na_2O qui s'est enrichi (2,5 contre 1,8 pds. %). A 3 GPa et 1250 °C, les liquides des expériences tr09 et tr10 sont tephritiques. Par comparaison à la composition de départ utilisée (3Lhz1250), le liquide s'est légèrement appauvri en K_2O (3,9 contre 5,0 pds. %). Dans les capsules externes tr09e et tr10e, les compositions des verres sont phonotréphritiques et se sont principalement enrichies en SiO_2 (48,7 et 49,0 pds. % dans tr09e et tr10e, respectivement).

b. Composition des minéraux

Les compositions en éléments majeurs des minéraux sont reportées dans le Tableau VI.3. L'olivine est en général très petite et difficilement analysable. Dans les expériences sta12 et tr06, l'olivine a des Mg# de 0,91 – 0,93. L'orthopyroxène enstatite est présent dans toutes les expériences (excepté tr09e et tr10e). La teneur en Al_2O_3 varie entre 1,5 et 6,3 pds. % et la teneur en CaO entre 0,2 et 1,3 pds. %. Le clinopyroxène a une composition de diopside à 1 GPa (sta12 et tr07) et une composition d'augite à 3 GPa, avec des Mg# de 0,82 – 0,89. La teneur en CaO du clinopyroxène diminue avec l'augmentation de pression, passant de 19,7 – 21,1 pds. % (1 GPa) à 16,3 – 18,1 pds. % à 3 GPa. Le grenat, seulement présent dans tr10 et tr10e (3 GPa, 1250 °C) a un Mg# de 0,80 – 0,82 et contient 5,3 pds. % de CaO. Le phlogopite, présent dans toutes les expériences, a des Mg# de 0,86 – 0,94. TiO_2 varie beaucoup dans les expériences, de 1,2 pds. % (tr04) à 4,6 pds. % (sta16). Les phlogopites des expériences à 3 GPa sont systématiquement appauvries en Na_2O (0,3 – 0,4 pds. %) par rapport à 1 GPa (0,5 – 1,3 pds. %). Au contraire, la teneur en K_2O du phlogopite augmente avec la pression, passant de 8,8 – 9,9 pds. % (1 GPa) à 10,2 – 10,6 pds. % à 3 GPa. Enfin, les amphiboles des expériences à 1 GPa (1040 – 1075 °C) sont pargasitiques, avec des teneurs en CaO comprises entre 9,7 et 11,4 pds. % et des teneurs en Na_2O variant de 2,6 à 3,8 pds. %.

VI.1.3.3. Coefficients de partage

a. Coefficients de partage phlogopite / liquide $D_{phl/liq}$

Les coefficients de partage des éléments en traces déterminés au LA-ICP-MS entre phlogopite et liquides silicatés sont reportés dans le Tableau VI.4 et représentés sur les Figure VI.2 et Figure VI.3 à 1 et 3 GPa, respectivement. Dans toutes les expériences, les éléments LILE Rb, Ba, K sont compatibles alors que Cs et Sr sont moyennement incompatibles. A 3 GPa, la compatibilité de Ba diminue drastiquement ($D^{Ba}_{phl/liq}$ = 1,0 – 1,7) par comparaison à 1 GPa ($D^{Ba}_{phl/liq}$ = 3,2 – 6,3). Pour les HFSE, seul Ti est compatible ($D^{Ti}_{phl/liq}$ = 6,8 – 2,8) à 1 GPa et devient légèrement incompatible à 3 GPa. Zr, Nb, Hf et Ta sont moyennement incompatibles à 1 GPa mais cette incompatibilité s'accroît à 3 GPa. Th et U ont des incompatibilités très semblables à 1 GPa. Sc est compatible – légèrement incompatible à 1 GPa ($D^{Sc}_{phl/liq}$ = 0,4 – 1,4) et légèrement incompatible à 3 GPa ($D^{Sc}_{phl/liq}$ > 0,1). Les terres rares (REE) sont toutes fortement incompatibles à 1 GPa ($D^{REE}_{phl/liq}$ < 0,1) et très incompatibles à 3 GPa ($D^{REE}_{phl/liq}$ < 0,01). De plus, le phlogopite fractionne légèrement les terres rares lourdes des terres rares légères, en particulier à 3 GPa ($\frac{D^{Yb}_{phl/liq}}{D^{La}_{phl/liq}}$ varie entre 5 et 15 à 3 GPa). Enfin, les métaux de transition de la première ligne (FRTE : 'first-row transition elements') tels que Cr, Mn, Co et Ni sont compatibles à 1 et 3 GPa, sauf Mn qui devient incompatible

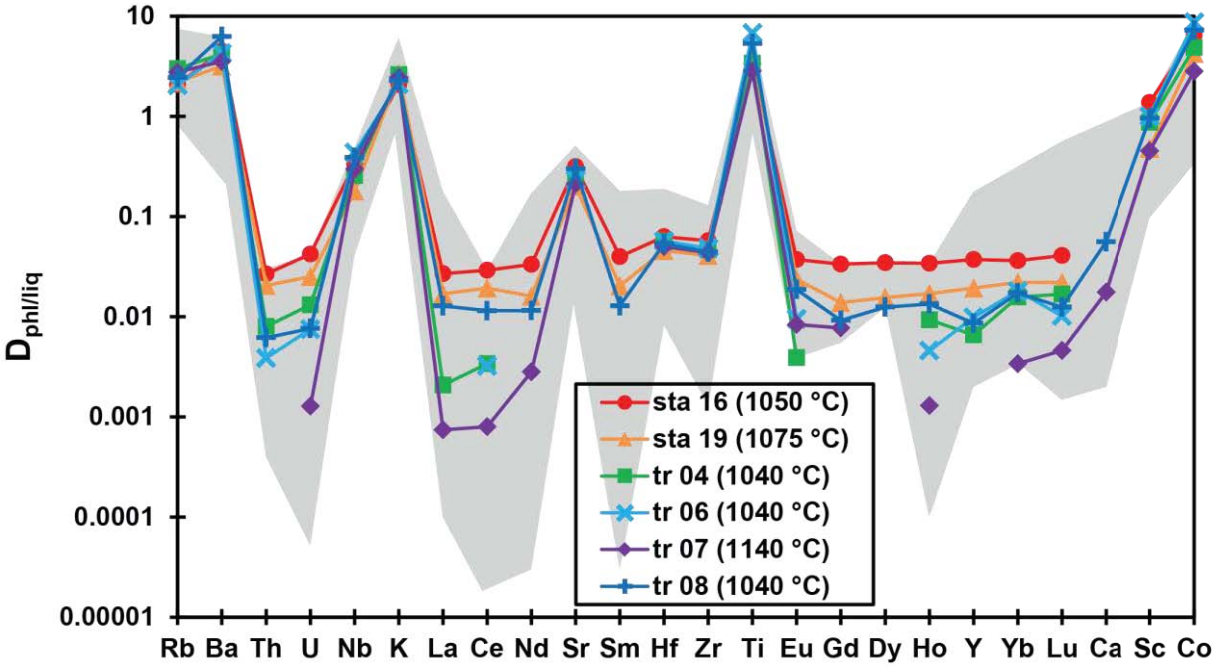

Figure VI.2. Coefficients de partage $D_{phl/liq}$ entre phlogopite et liquide déterminés expérimentalement à 1 GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Guo et Green (1990), Adam et al. (1993), LaTourette et al. (1995), Sweeney et al. (1995), Schmidt et al. (1999), Green et al. (2000), Adam et Green (2006), Fabbrizio et al. (2010) et Dalou (2011).

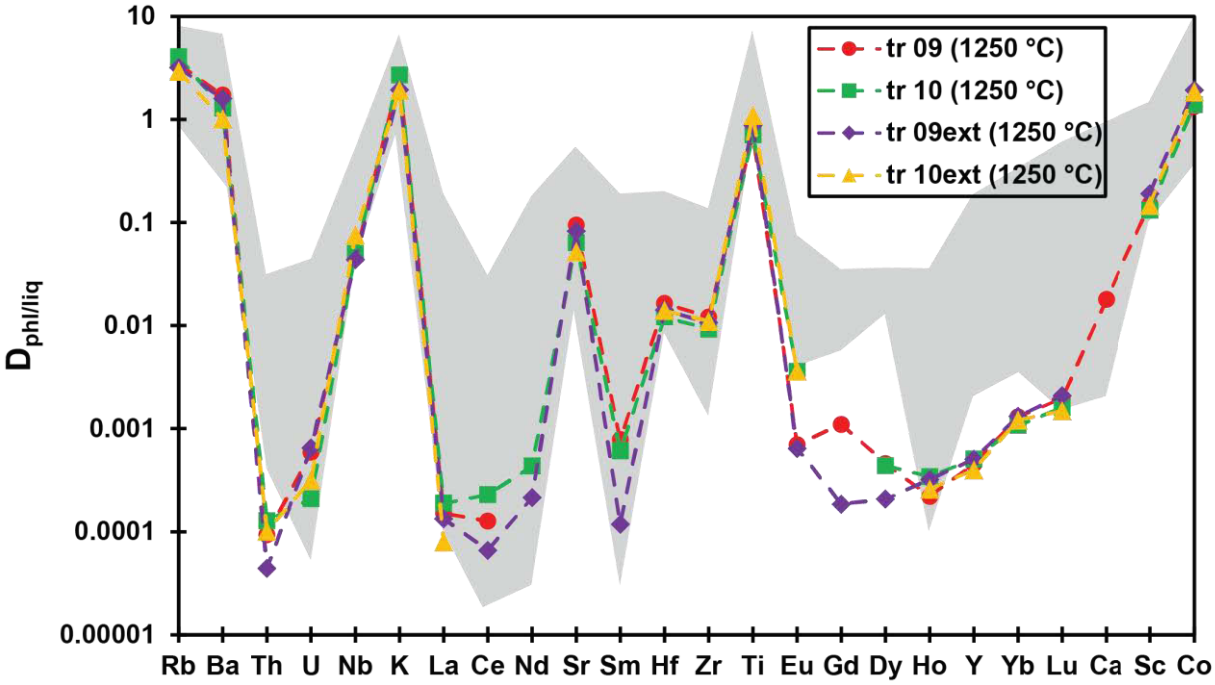

Figure VI.3. Coefficients de partage $D_{phl/liq}$ entre phlogopite et liquide déterminés expérimentalement à 3 GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Guo et Green (1990), Adam et al. (1993), LaTourette et al. (1995), Sweeney et al. (1995), Schmidt et al. (1999), Green et al. (2000), Adam et Green (2006), Fabbrizio et al. (2010) et Dalou (2011).

avec le phlogopite à 3 GPa ($D^{Mn}_{phl/liq}$ > 0,1). Au contraire des autres FRTE, V est incompatible à 1 GPa ($D^{V}_{phl/liq}$ = 0,02 – 0,96) et devient moins incompatible à compatible à 3 GPa ($D^{Mn}_{phl/liq}$ = 0,2 – 1,6). La Figure VI.2 montre également qu'à une pression donnée (1 GPa), les coefficients de partage pour un élément diffèrent en fonction des expériences. Ce phénomène est particulièrement visible pour les terres rares : $D^{La}_{phl/liq}$ varie par exemple de 0,0269 à 0,0007 et $D^{Yb}_{phl/liq}$varie de 0,0364 à 0,0034 pour des liquides trachytiques (sta16, 1050 °C) à trachy-andésitiques basaltiques (tr07, 1140 °C), respectivement.

b. Coefficients de partage amphibole / liquide $D_{amph/liq}$

Les coefficients de partage $D_{amph/liq}$ des éléments en traces entre amphibole et liquide silicaté à 1 GPa sont représentés sur la Figure VI.4 et reportés dans le Tableau VI.4. Contrairement au phlogopite, les LILE K, Rb, Sr, Cs et Ba sont incompatibles ($D^{LILE}_{amph/liq}$ = 0,03 – 0,59). Le comportement des HFSE dans l'amphibole est comparable au phlogopite puisque seul Ti est compatible ($D^{Ti}_{amph/liq}$ = 1,7 – 4,1), au contraire de Zr, Nb, Hf et Ta qui sont moyennement incompatibles. Th et U sont moins incompatibles dans l'amphibole que dans le phlogopite et sont fractionnés ($D^{Th}_{amph/liq}$ = 0,04 et $D^{U}_{amph/liq}$ = 0,01). Les expériences tr04 ($D^{Th}_{amph/liq}$ = 0,035 $D^{U}_{amph/liq}$ = 0,010) et tr06 ($D^{Th}_{amph/liq}$ = 0,048 $D^{U}_{amph/liq}$ = 0,010) montrent également un léger

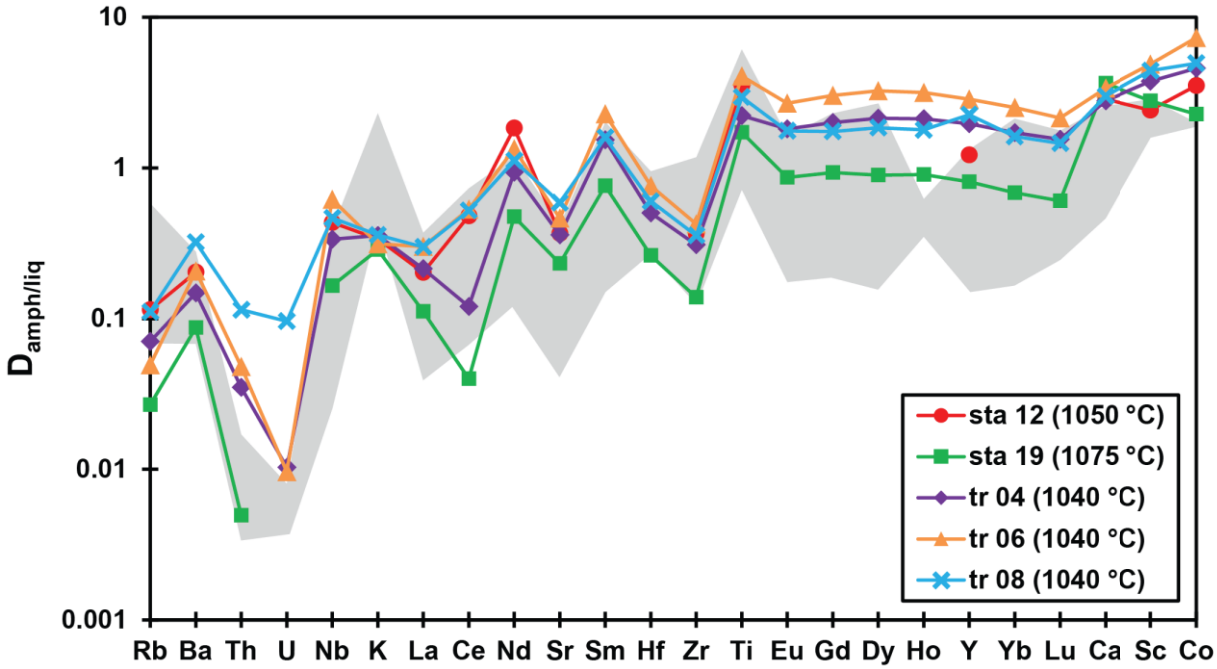

Figure VI.4. Coefficients de partage $D_{amph/liq}$ entre amphibole et liquide déterminés expérimentalement à 1 GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Sweeney et al. (1992), Green et al. (1993), Dalpe et Baker (1994), LaTourette et al. (1995), Brenan et al. (1995), Klein et al. (1997), Bottazzi et al. (1999) et Adam et Green (2006).

fractionnement de Th et U. Parmi les LREE, seuls La et Ce sont moyennement incompatibles alors que Nd, Sm, Eu et Gd sont légèrement incompatibles à compatibles avec l'amphibole. Les HREE sont toutes compatibles avec l'amphibole, excepté l'expérience sta19 (1075 °C) où les HREE sont très légèrement incompatibles ($D^{HREE}_{amph/liq}$ > 0,6). L'amphibole fractionne légèrement les terres rares lourdes des terres rares légères, avec $\frac{D^{Yb}_{amph/liq}}{D^{La}_{amph/liq}}$ > 5. Enfin, les FRTE (Cr, Mn, Co et Ni) sont globalement compatibles avec l'amphibole, excepté V. Pour un élément donné, la Figure VI.4 montre également qu'il existe une variabilité des coefficients de partage entre les expériences. Cette variabilité est particulièrement visible pour Ce puisque $D^{Ce}_{amph/liq}$ varie de 0,04 à 0,53 entre sta19 (1075 °C) et tr06 (1040 °C). Les coefficients de partage des HREE affichent aussi une grande variabilité puisqu'ils sont par exemple incompatibles avec l'amphibole dans l'expérience sta19 (1075 °C) et compatibles dans les autres expériences.

c. Coefficients de partage olivine / liquide $D_{ol/liq}$

Excepté pour les FRTE, les coefficients de partage $D_{ol/liq}$ entre olivine et liquide silicaté sont extrêmement faibles (Tableau VI.4). Les coefficients de partage déterminés pour les LILE, HFSE et terres rares sont tous inférieurs à 0,01. Th et U ne sont pas fractionnés significativement et les terres rares lourdes et légères sont très légèrement fractionnées. Parmi les FRTE, Cr et Ni sont moyennement incompatibles à compatibles à 1 GPa ($D^{Cr}_{ol/liq}$ = 0,16 – 0,56 ; $D^{Ni}_{ol/liq}$ = 0,36 – 1,41). V, Mn et Co sont fortement incompatibles ($D_{ol/liq}$ < 0,1). L'expérience tr09 réalisée à 3 GPa (1250 °C) montre que l'incompatibilité de ces éléments augmente avec la pression.

d. Coefficients de partage orthopyroxène / liquide $D_{opx/liq}$

Les coefficients de partage des éléments en traces $D_{opx/liq}$ entre orthopyroxène et liquide déterminés à 1 et 3 GPa sont illustrés sur la Figure VI.5. Les LILE sont globalement très incompatibles avec l'orthopyroxène ($D^{LILE}_{opx/liq}$ < 0,05). A 3 GPa, seul $D^{Sr}_{opx/liq}$ a pu être déterminé et montre que le coefficient de partage diminue lorsque la pression augmente ($D^{Sr}_{opx/liq}$ = 0,001 à 3 GPa). A 1 GPa, alors que $D^{Sr}_{opx/liq}$ varie entre 0,007 et 0,019 à 1040 – 1075 °C, $D^{Sr}_{opx/liq}$ diminue à 0,002 à 1140 °C (tr07). Parmi le groupe des HFSE, seul Ti est moyennement incompatible à 1 GPa ($D^{Ti}_{opx/liq}$ > 0,1). Les autres HFSE (Zr, Nb, Hf et Ta) sont fortement incompatibles ($D_{opx/liq}$ < 0,1). Th et U ont des coefficients de partage très similaires quelle que soit l'expérience : l'orthopyroxène ne fractionne donc pas Th et U. A 3 GPa, tous les coefficients de partage des HFSE diminuent drastiquement, $D^{HFSE}_{opx/liq}$ devenant inférieur à 0,1 pour Ti et inférieur à 0,01 pour les autres HFSE. Le comportement

des terres rares dans l'orthopyroxène est comparable à l'amphibole puisque seul Sc est compatible – légèrement incompatible à 1 GPa ($D_{phl/liq}^{Sc}$ = 0,7 – 2,4). Les HREE sont globalement moins incompatibles à 1 GPa ($D_{opx/liq}^{HREE} \geq 0{,}1$) et 3 GPa ($D_{opx/liq}^{HREE} > 0{,}01$) que les LREE avec $D_{opx/liq}^{LREE} \leq 0{,}1$ à 1 GPa et $D_{opx/liq}^{LREE} \leq 0{,}01$ à 3 GPa. Comme pour les autres phases minérales, l'incompatibilité des terres rares augmente avec la pression. Cette différence de compatibilité des terres rares dans l'orthopyroxène induit un fractionnement des LREE et HREE, caractérisé par un rapport $\frac{D_{opx/liq}^{Yb}}{D_{opx/liq}^{La}}$ de 6 – 43 à 1 GPa et atteignant 120 – 140 à 3 GPa. Les métaux de transition Mn, Co et Ni sont très compatibles dans l'orthopyroxène à 1 GPa ($D_{opx/liq}^{Mn}$ et $D_{opx/liq}^{Co} > 1{,}5$; $D_{opx/liq}^{Ni} \geq 15$). Leur compatibilité diminue à 3 GPa, Mn devenant même légèrement incompatible dans l'expérience tr10 ($D_{opx/liq}^{Mn}$ = 0,9). La compatibilité de Cr diminue également avec la pression, passant de $D_{opx/liq}^{Cr}$ = 34 à 1 GPa à $D_{opx/liq}^{Cr}$ = 5 à 3 GPa. Au contraire, V est incompatible à 1 GPa ($D_{opx/liq}^{V} < 0{,}2$) mais cette incompatibilité diminue à 3 GPa ($D_{opx/liq}^{V}$ = 0,4 dans tr10). La Figure VI.5 montre également que la variabilité des coefficients de partage pour un élément donné est très grande en fonction des expériences réalisées. Cette variabilité est extrême pour Th et U avec $D_{opx/liq}^{Th}$ = 0,04 dans tr04 (1040 °C, 1 GPa) contre $D_{opx/liq}^{Th}$ = 0,0001 dans tr10 (1250 °C, 3 GPa). Pour les terres rares : $D_{phl/liq}^{La}$ varie par exemple de 0,06 à 0,0003 et $D_{phl/liq}^{Yb}$varie de 0,46 à 0,05 pour des liquides trachytiques (tr08, 1050

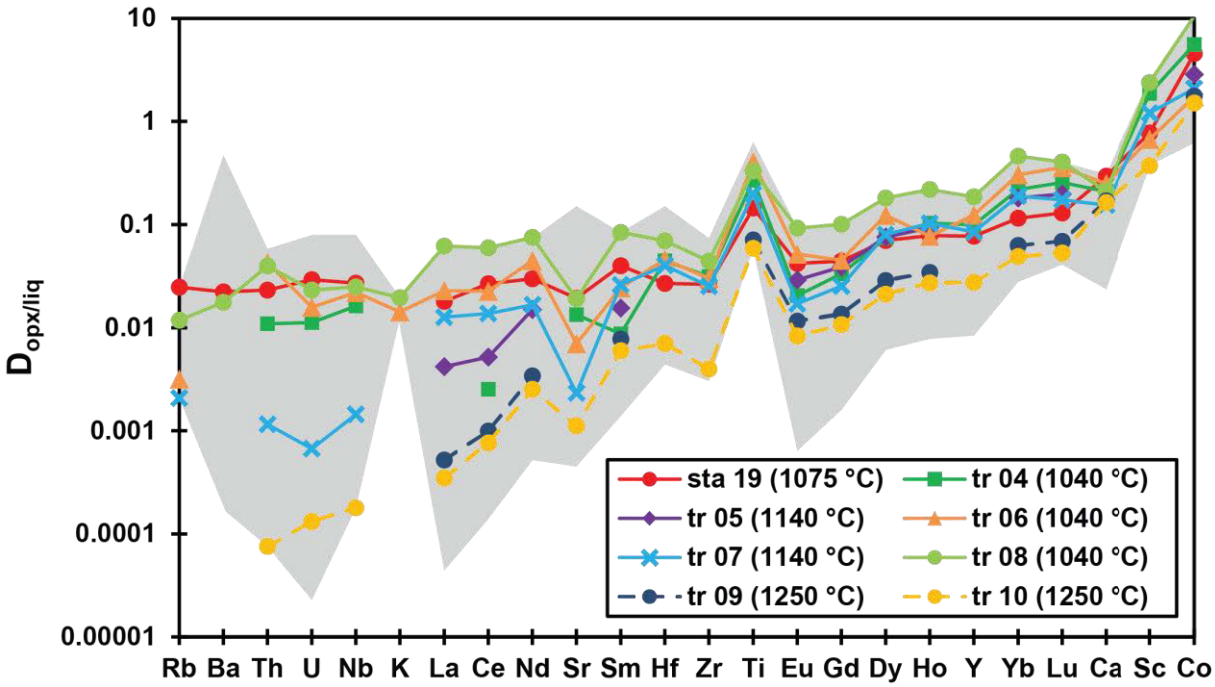

Figure VI.5. Coefficients de partage $D_{opx/liq}$ entre orthopyroxène et liquide déterminés expérimentalement à 1 (traits continus) et 3 (traits pointillés) GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Kennedy et al. (1993), Green et al. (2000), McDade et al. (2003), Klemme et al. (2006) et Adam et Green (2006).

°C) à téphritiques (tr10, 1250 °C et 3 GPa), respectivement.

e. Coefficients de partage clinopyroxène / liquide $D_{cpx/liq}$

Les coefficients de partage des éléments en traces déterminés entre clinopyroxène et liquides silicatés sont représentés sur la Figure VI.6. Les LILE sont très incompatibles avec le clinopyroxène à 1 et 3 GPa puisque les coefficients de partage de K, Rb et Ba sont systématiquement inférieurs à 0,02. $D^{Sr}_{cpx/liq}$ ne varie pas avec la pression et vaut 0,1 à 1 et 3 GPa. Tous les HFSE sont incompatibles, en particulier Nb, Ta, Th et U à 1 GPa qui ont des coefficients de partage inférieurs à 0,03 et inférieurs à 0,01 à 3 GPa. Ti, Zr et Hf sont moyennement incompatibles à 1 GPa, avec $D^{Ti}_{cpx/liq}$ = 0,7. Comme pour les autres HFSE, l'incompatibilité de Ti, Zr et Hf augmente et $D^{Ti}_{cpx/liq}$ = 0,16 à 3 GPa. Th et U ont des coefficients similaires et ne sont donc pas fractionnés par le clinopyroxène. Les terres rares les plus légères (La, Ce) sont très incompatibles à 1 et 3 GPa, alors que Nd, Sm, Eu et Gd ont des coefficients de partage moyennement incompatibles. $D^{Gd}_{cpx/liq}$ varie entre 0,8 et 1,0 à 1 GPa et diminue à environ 0,3 à 3 GPa. Parmi les terres rares lourdes, seul Sc est compatible à 1 GPa ($D^{Sc}_{cpx/liq}$ = 3,6) et 3 GPa ($D^{Sc}_{cpx/liq}$ = 1,2). Dy, Ho, Yb et Lu sont compatibles à très légèrement incompatibles à 1 GPa mais sont incompatibles à 3 GPa. Contrairement à l'orthopyroxène, le clinopyroxène ne fractionne pas

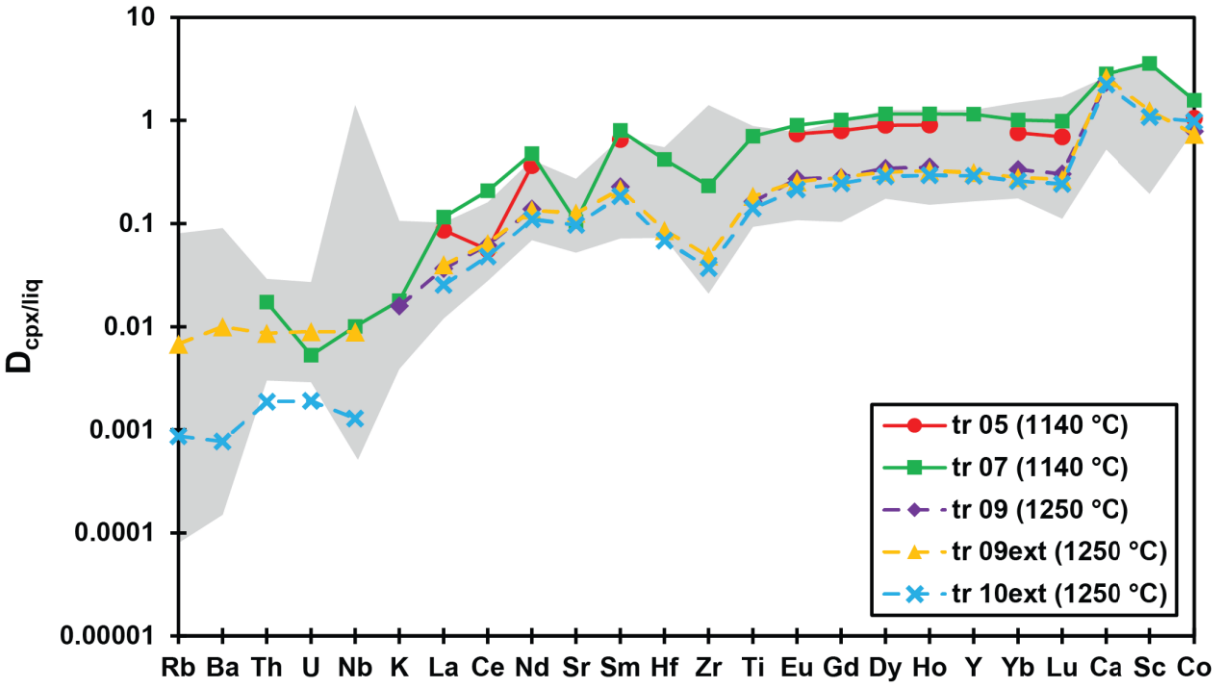

Figure VI.6. Coefficients de partage $D_{cpx/liq}$ entre clinopyroxène et liquide déterminés expérimentalement à 1 (traits continus) et 3 (traits pointillés) GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Hart et Dunn (1993), Blundy et Dalton (2000), Green et al. (2000), McDade et al. (2003), Adam et Green (2006) et Tuff et Gibson (2007).

significativement les LREE et HREE, avec des rapports $\frac{D^{Yb}_{cpx/liq}}{D^{La}_{cpx/liq}}$ = 9 à 1 et 3 GPa. Excepté V, les FRTE sont tous compatibles à 1 GPa. A 3 GPa, seuls Ni ($D^{Ni}_{cpx/liq}$ = 1,9) et Cr sont compatibles, au contraire de Mn et Co. La Figure VI.6 montre que les expériences conduites à 1 et 3 GPa aboutissent à des coefficients de partage très différents, en particulier pour les terres rares lourdes : $D^{Yb}_{cpx/liq}$ varie de 0,76 à 1,01 pour des trachy-andésites basaltiques (1 GPa, 1140 °C) et de 0,26 à 0,33 pour des téphrites et phonotéphrites (3 GPa, 1250 °C).

f. Coefficients de partage grenat / liquide $D_{gt/liq}$

Les coefficients de partage déterminés entre grenat et liquides silicatés sont illustrés sur la Figure VI.7. Les LILE (Rb, Sr et Ba) sont extrêmement incompatibles avec le grenat ($D^{LILE}_{gt/liq}$ < 0,004). Les grenats des expériences tr10 et tr10e (3 GPa, 1250 °C) montrent que les HFSE sont tous incompatibles : alors que Ti, Zr et Hf ont des coefficients de partage de ≤ 0,1. Nb, Ta, Th et U sont très incompatibles, avec des coefficients de partage < 0,002. La Figure VI.7 montre que le grenat retient préférentiellement U ($D^{U}_{gt/liq}$ = 0,0015) par rapport à Th ($D^{Th}_{gt/liq}$ = 0,0003). Les terres rares les plus légères sont extrêmement incompatibles ($D^{La}_{gt/liq}$ = 0,0015 à 0,0060) et cette incompatibilité décroît avec l'augmentation du numéro atomique : $D^{Gd}_{gt/liq}$ = 0,38. Au contraire, les terres rares lourdes

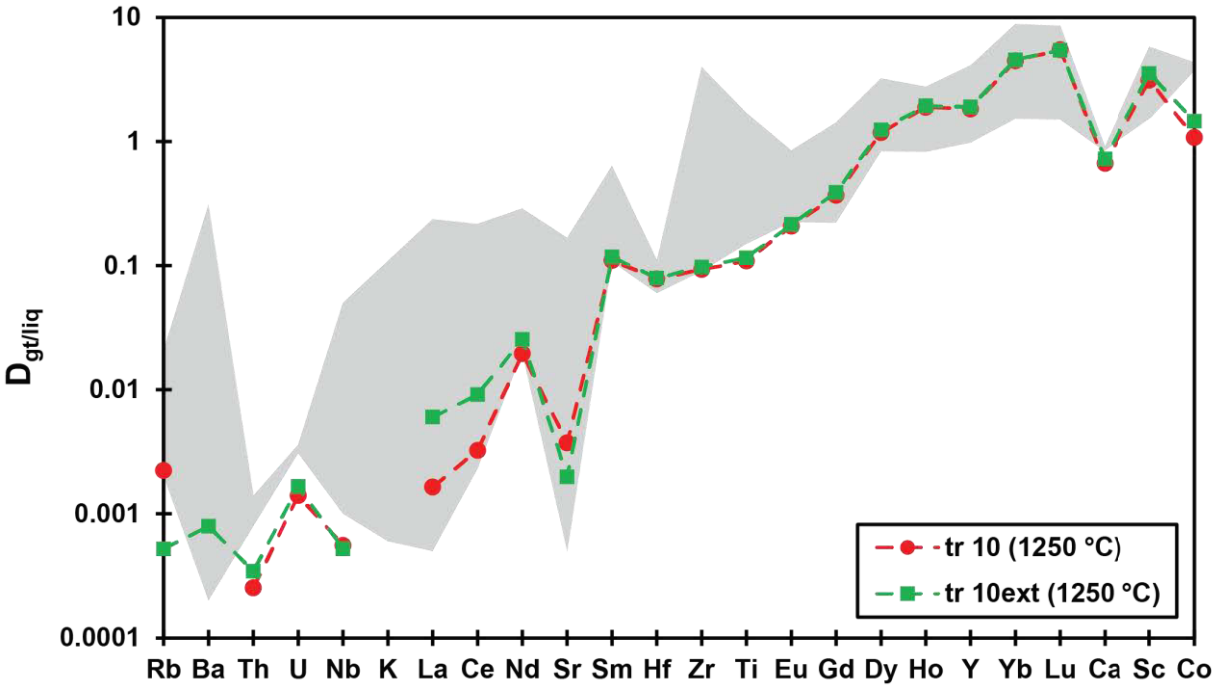

Figure VI.7. Coefficients de partage $D_{gt/liq}$ entre grenat et liquide déterminés expérimentalement à 3 GPa. Les éléments sont classés selon leur ordre d'incompatibilité déterminé pour la formation des MORB (Hofmann 1988). Le champ grisé correspond aux études expérimentales antérieures : Shimizu (1980), Sweeney et al. (1992), Adam et Green (2006) et Tuff et Gibson (2007).

analysées (Sc, Y, Dy, Ho, Yb et Lu) sont toutes compatibles, avec par exemple $D_{gt/liq}^{Yb}$ = 4,5. Cette grande différence de coefficients de partage entre LREE et HREE montre que le grenat fractionne beaucoup les terres rares. Ce fractionnement est illustré par un rapport $\frac{D_{gt/liq}^{Yb}}{D_{gt/liq}^{La}}$ variant de 750 (tr10e) à 2700 (tr10). Parmi les métaux de transition analysés, seul Ni est légèrement incompatible ($D_{gt/liq}^{Ni}$ > 0,5). Cr, Mn et Co sont tous compatibles avec le grenat alors que V est incompatible dans tr10 ($D_{gt/liq}^{V}$ = 0,7) et compatible dans tr10e ($D_{gt/liq}^{V}$ = 1,1).

Tableau VI.4

Coefficients de partage minéral/liquide obtenus dans les expériences

Exp.	sta 12		sta 16	sta 19			tr 04			tr 06	
Phase	Phl	Amph	Phl	Phl	Amph	Opx	Phl	Amph	Opx	Phl	Amph
Li^{7}	0,15 (8)	0,24 (8)	0,25 (9)	0,23 (8)	0,139 (23)	0,195 (4)	0,137 (11)	0,152 (13)	0,188 (23)	0,154 (6)	0,163 (9)
Sc^{45}	0,955 (11)	2,42 (4)	1,38 (19)	0,481 (18)	2,78 (24)	0,78 (8)	0,87 (7)	3,76 (22)	1,87 (19)	1,00 (5)	4,89 (20)
Ti^{47}	4,4 (7)	3,5 (10)	3,5 (9)	4,1 (10)	1,72 (26)	0,15 (5)	3,40 (12)	1,99 (7)	0,20 (6)	6,7 (3)	3,74 (15)
V^{51}	18,1 (5)	19,4 (9)	0,069 (11)	0,031 (3)	0,0113 (19)	0,0256 (3)	0,020 (4)	0,036 (5)	0,018 (12)	0,308 (12)	0,206 (7)
Mn^{55}	0,84 (16)	1,7 (4)	6 (4)	6,5 (7)	2,652 (24)	1,6 (3)	8,3 (4)	5,4 (3)	3,48 (29)	0,65 (9)	1,47 (10)
Co^{59}	6,2 (3)	3,52 (28)	6,5 (11)	4,26 (14)	2,27 (11)	4,6 (5)	4,9 (3)	4,59 (25)	5,6 (4)	8,7 (4)	7,3 (3)
Ni^{60}	84 (4)	32 (3)	31 (3)	32,5 (24)	13,5 (10)	19,4 (13)	46,6 (28)	22,4 (16)	21,4 (22)	64,0 (20)	37,7 (17)
Rb^{85}	2,458 (21)	0,115 (8)	2,07 (15)	2,20 (15)	0,0268 (15)	0,0247 (22)	2,99 (20)	0,070 (7)	-	2,05 (6)	0,0493 (24)
Sr^{88}	0,154 (5)	0,368 (7)	0,32 (3)	0,202 (14)	0,232 (12)	0,0192 (18)	0,246 (8)	0,359 (8)	0,013 (13)	0,232 (10)	0,464 (19)
Y^{89}	-	1,22 (22)	0,037 (4)	0,0194 (20)	0,81 (6)	0,077 (6)	0,0066 (15)	1,97 (8)	0,099 (10)	0,0098 (6)	2,86 (12)
Zr^{90}	0,037 (4)	0,37 (7)	0,057 (5)	0,041 (3)	0,138 (8)	0,0264 (23)	0,047 (4)	0,309 (19)	0,031 (6)	0,0483 (23)	0,424 (15)
Nb^{93}	0,60 (7)	0,435 (22)	0,34 (3)	0,180 (16)	0,165 (13)	0,0271 (24)	0,255 (13)	0,336 (17)	0,016 (5)	0,435 (13)	0,618 (21)
Ba^{137}	3,25 (5)	0,203 (21)	4,5 (11)	3,19 (12)	0,087 (9)	0,022 (5)	4,20 (24)	0,148 (13)	-	4,28 (18)	0,207 (12)
La^{139}	-	0,20 (9)	0,027 (3)	0,0169 (24)	0,1113 (8)	0,0179 (19)	0,0021 (9)	0,215 (9)	-	-	0,302 (14)
Ce^{140}	-	0,48 (9)	0,029 (3)	0,0193 (20)	0,0398 (4)	0,027 (3)	0,0034 (9)	0,120 (6)	0,0025 (5)	0,0032 (16)	0,533 (23)
Nd^{146}	-	1,8 (9)	0,033 (5)	0,016 (4)	0,47 (4)	0,030 (4)	-	0,937 (24)	-	-	1,34 (7)
Sm^{147}	-	-	0,040 (7)	0,020 (5)	0,76 (5)	0,040 (5)	-	1,54 (9)	0,009 (3)	-	2,28 (13)
Eu^{153}	-	-	0,037 (5)	0,024 (3)	0,86 (5)	0,042 (4)	0,0039 (15)	1,81 (8)	0,0204 (16)	0,010 (3)	2,70 (15)
Gd^{157}	-	-	0,034 (7)	0,014 (5)	0,93 (8)	0,0441 (24)	-	2,00 (12)	0,033 (5)	-	3,03 (18)
Dy^{163}	-	-	0,035 (6)	0,0155 (11)	0,90 (6)	0,070 (3)	-	2,14 (9)	0,074 (5)	-	3,25 (19)
Ho^{165}	-	-	0,034 (5)	0,0171 (10)	0,91 (7)	0,078 (4)	0,0093 (10)	2,12 (10)	0,103 (5)	0,0046 (11)	3,17 (18)
Yb^{172}	-	13 (6)	0,036 (6)	0,022 (3)	0,68 (6)	0,115 (12)	0,016 (4)	1,71 (9)	0,219 (13)	0,018 (5)	2,52 (15)
Lu^{175}	-	-	0,041 (5)	0,022 (3)	0,61 (6)	0,130 (12)	0,0168 (13)	1,55 (7)	0,256 (12)	0,0102 (10)	2,15 (12)
Hf^{178}	-	-	0,063 (11)	0,0456 (25)	0,262 (25)	0,027 (4)	0,057 (24)	0,503 (29)	0,044 (7)	0,057 (3)	0,76 (4)
Ta^{181}	-	-	0,183 (28)	0,170 (17)	0,161 (12)	0,023 (3)	0,237 (13)	0,324 (17)	0,015 (3)	0,0337 (18)	0,526 (21)
Th^{232}	-	-	0,027 (4)	0,021 (3)	0,0049 (6)	0,023 (3)	0,0080 (7)	0,0348 (23)	0,0109 (21)	0,0039 (4)	0,048 (3)
U^{238}	-	-	0,042 (5)	0,025 (3)		0,029 (3)	0,0131 (10)	0,0103 (10)	0,0112 (22)	0,0075 (7)	0,0096 (8)

Tableau VI.4 (suite)

Coefficients de partage minéral/liquide obtenus dans les expériences

Exp.	tr 06		tr 07			tr 08				tr 09	
Phase	Ol	Opx	Phl	Opx	Cpx	Phl	Amph	Ol	Opx	Phl	Ol
Li^{7}	0,00253 (15)	0,150 (9)	0,1275 (18)	0,184 (8)	0,226 (7)	0,188 (5)	0,270 (13)	0,00151 (7)	0,303 (15)	0,226 (16)	0,00217 (13)
Sc^{45}	0,0095 (4)	0,67 (3)	0,451 (18)	1,21 (4)	3,56 (8)	0,96 (4)	4,43 (18)	0,0090 (4)	2,38 (10)	0,149 (5)	0,00290 (7)
Ti^{47}	0,00304 (16)	0,465 (25)	2,60 (13)	0,181 (9)	0,720 (15)	5,40 (23)	2,63 (3)	0,00192 (10)	0,375 (21)	0,737 (10)	0,000411 (20)
V^{51}	0,00069 (3)	0,172 (8)	0,96 (3)	0,134 (5)	0,396 (10)	0,5206 (23)	0,429 (15)	0,000466 (8)	0,102 (4)	0,182 (6)	0,000195 (9)
Mn^{55}	0,068 (4)	6,2 (4)	0,22 (5)	3,41 (16)	1,98 (12)	0,642 (27)	1,70 (15)	0,0303 (14)	5,16 (29)	0,210 (24)	0,0064 (3)
Co^{59}	0,110 (5)	1,74 (8)	2,82 (7)	2,09 (3)	1,56 (4)	7,26 (28)	4,95 (21)	0,0488 (9)	10,5 (4)	1,34 (4)	0,0100 (4)
Ni^{60}	1,41 (6)	54 (3)	21,0 (11)	14,7 (7)	7,4 (3)	54,8 (21)	29,7 (15)	0,363 (12)	63 (3)	5,44 (24)	0,0251 (13)
Rb^{85}	-	0,0032 (10)	2,77 (10)	0,0021 (8)	-	2,45 (10)	0,111 (5)	0,000029 (4)	0,0118 (14)	3,42 (19)	0,0000077 (23)
Sr^{88}	0,000054 (8)	0,0070 (8)	0,212 (5)	0,0023 (4)	0,104 (4)	0,300 (13)	0,588 (25)	0,000049 (5)	0,0190 (15)	0,094 (4)	0,0000273 (17)
Y^{89}	0,00104 (5)	0,124 (7)	-	0,085 (3)	1,15 (4)	0,0086 (7)	2,26 (8)	0,000809 (11)	0,187 (8)	0,00045 (10)	0,000232 (9)
Zr^{90}	0,000273 (16)	0,0300 (18)	0,0436 (20)	0,0252 (12)	0,231 (7)	0,0442 (21)	0,357 (23)	0,000184 (15)	0,044 (4)	0,0121 (4)	0,000069 (3)
Nb^{93}	0,000161 (12)	0,0219 (12)	0,298 (13)	0,0014 (4)	0,0101 (5)	0,388 (15)	0,465 (18)	0,000097 (6)	0,0248 (16)	0,0459 (20)	0,0000370 (21)
Ba^{137}	-	-	3,53 (16)	-	-	6,3 (3)	0,321 (20)	0,000074 (13)	0,018 (4)	1,73 (9)	0,000010 (3)
La^{139}	-	0,023 (3)	0,00074 (23)	0,0127 (12)	0,115 (5)	0,0128 (13)	0,299 (16)	0,000147 (10)	0,0619 (15)	0,00015 (3)	-
Ce^{140}	-	0,023 (3)	0,00080 (16)	0,01374 (22)	0,208 (9)	0,0115 (12)	0,521 (29)	0,000154 (11)	0,0594 (24)	0,000127 (17)	-
Nd^{146}	-	0,045 (12)	0,0028 (16)	0,0167 (9)	0,478 (22)	0,012 (3)	1,12 (7)	0,000194 (22)	0,075 (12)	-	-
Sm^{147}	-	0,024 (14)	-	0,0262 (3)	0,80 (3)	0,013 (4)	1,59 (10)	0,00029 (3)	0,084 (5)	0,00078 (24)	-
Eu^{153}	-	0,052 (7)	0,0084 (10)	0,0170 (14)	0,90 (4)	0,0187 (23)	1,76 (10)	0,00035 (3)	0,0927 (27)	0,00070 (11)	-
Gd^{157}	-	0,045 (15)	0,0077 (22)	0,025 (3)	1,01 (4)	0,009 (3)	1,75 (10)	0,00039 (4)	0,101 (15)	0,0011 (4)	-
Dy^{163}	-	0,123 (17)	-	0,080 (4)	1,16 (5)	0,0125 (22)	1,85 (11)	0,00075 (6)	0,181 (18)	0,00046 (22)	-
Ho^{165}	-	0,077 (7)	0,0013 (4)	0,103 (3)	1,16 (5)	0,0134 (15)	1,79 (11)	0,00094 (6)	0,219 (16)	0,00022 (5)	-
Yb^{172}	-	0,30 (3)	0,0034 (10)	0,189 (6)	1,01 (4)	0,017 (3)	1,62 (10)	0,00212 (13)	0,460 (15)	0,0013 (3)	-
Lu^{175}	0,00267 (23)	0,358 (27)	0,0046 (4)	0,174 (6)	0,98 (4)	0,0125 (6)	1,46 (9)	0,00201 (5)	0,406 (24)	0,00198 (18)	0,000433 (25)
Hf^{178}	0,00042 (4)	0,046 (4)	0,0502 (22)	0,0402 (17)	0,418 (12)	0,054 (3)	0,601 (23)	0,000295 (24)	0,070 (6)	0,0164 (9)	0,000090 (6)
Ta^{181}	0,000202 (18)	0,0121 (13)	0,260 (11)	0,0019 (3)	0,0300 (11)	0,307 (10)	0,433 (24)	0,000099 (8)	0,0280 (21)	0,047 (3)	0,0000308 (22)
Th^{232}	0,00031 (3)	0,043 (3)	-	0,00115 (17)	0,0173 (9)	0,062 (6)	0,114 (8)	0,000178 (13)	0,040 (3)	0,00009 (3)	0,0000244 (18)
U^{238}	0,000126 (13)	0,0158 (13)	0,00128 (16)	0,00067 (13)	0,00530 (25)	0,076 (7)	0,096 (7)	0,000083 (7)	0,0232 (20)	0,00059 (7)	0,0000329 (24)

Tableau VI.4 (suite)

Exp.	tr 09		tr 10			tr 09ext		tr 10ext		
Phase	Opx	Cpx	Phl	Opx	Gt	Phl	Cpx	Phl	Cpx	Gt
Li^{7}	-	-	0,195 (14)	0,229 (11)	0,066 (5)	0,311 (18)	0,278 (11)	0,280 (7)	0,291 (11)	0,061 (3)
Sc^{45}	-	-	0,1315 (21)	0,373 (11)	3,12 (11)	0,190 (4)	1,24 (5)	0,147 (7)	1,08 (7)	3,54 (18)
Ti^{47}	-	-	0,724 (13)	0,0569 (17)	0,103 (3)	0,84 (5)	0,176 (11)	1,10 (5)	0,133 (7)	0,123 (9)
V^{51}	-	-	0,994 (20)	0,392 (8)	0,742 (20)	0,196 (10)	0,074 (3)	1,58 (7)	1,38 (8)	1,06 (6)
Mn^{55}	-	-	0,150 (18)	0,89 (3)	1,98 (8)	0,214 (15)	0,56 (4)	0,199 (12)	1,06 (6)	2,56 (13)
Co^{59}	1,76 (8)	0,78 (4)	1,39 (5)	1,50 (3)	1,08 (4)	1,92 (11)	0,73 (3)	1,85 (5)	0,98 (4)	1,46 (6)
Ni^{60}	-	-	7,0 (3)	6,1 (3)	0,76 (7)	7,5 (5)	1,85 (9)	7,8 (5)	1,90 (19)	0,50 (13)
Rb^{85}	-	-	4,05 (15)	-	0,0022 (4)	3,19 (20)	0,0068 (4)	2,93 (12)	0,00087 (14)	0,00052 (5)
Sr^{88}	-	-	0,0637 (9)	0,00111 (9)	0,00373 (24)	0,0825 (14)	0,1262 (18)	0,0520 (22)	0,097 (7)	0,00199 (22)
Y^{89}	-	-	0,00051 (11)	0,0276 (6)	1,82 (7)	0,00050 (4)	0,313 (14)	0,000398 (23)	0,290 (17)	1,90 (11)
Zr^{90}	-	-	0,0092 (3)	0,00397 (14)	0,093 (3)	0,0107 (6)	0,048 (3)	0,0110 (8)	0,0371 (26)	0,098 (7)
Nb^{93}	-	-	0,0500 (13)	0,000178 (5)	0,00056 (8)	0,0436 (20)	0,0089 (6)	0,076 (5)	0,00129 (17)	0,00052 (13)
Ba^{137}	-	-	1,290 (29)	-	-	1,59 (8)	0,0100 (7)	1,01 (3)	0,00077 (28)	0,0008 (3)
La^{139}	0,00052 (8)	0,0366 (15)	0,00019 (4)	0,00035 (4)	0,00165 (11)	0,000133 (14)	0,0398 (15)	0,00008 (4)	0,0255 (16)	0,0060 (7)
Ce^{140}	0,00099 (8)	0,062 (3)	0,00023 (4)	0,00076 (5)	0,00325 (17)	0,000066 (9)	0,0638 (27)	-	0,048 (3)	0,0091 (9)
Nd^{146}	0,0034 (4)	0,138 (8)	0,00043 (18)	0,00253 (22)	0,0196 (8)	0,00021 (3)	0,135 (5)	-	0,110 (7)	0,0255 (23)
Sm^{147}	0,0078 (5)	0,227 (14)	0,00061 (7)	0,0060 (4)	0,1106 (6)	0,00012 (3)	0,216 (6)	-	0,185 (12)	0,117 (8)
Eu^{153}	0,0116 (4)	0,271 (16)	0,00361 (19)	0,0083 (3)	0,2084 (20)	0,00064 (4)	0,255 (6)	0,00362 (29)	0,214 (13)	0,215 (14)
Gd^{157}	0,0135 (7)	0,280 (16)	-	0,0107 (5)	0,369 (4)	0,00019 (4)	0,280 (9)	-	0,245 (15)	0,390 (25)
Dy^{163}	0,0287 (19)	0,343 (21)	0,00044 (6)	0,0211 (8)	1,180 (26)	0,00021 (3)	0,316 (11)	-	0,287 (19)	1,24 (8)
Ho^{165}	0,0344 (15)	0,353 (23)	0,00034 (5)	0,0273 (10)	1,89 (4)	0,000320 (22)	0,325 (11)	0,00026 (11)	0,293 (16)	1,94 (11)
Yb^{172}	0,063 (4)	0,334 (19)	0,00107 (21)	0,0489 (17)	4,48 (13)	0,00132 (10)	0,280 (11)	0,0012 (3)	0,258 (16)	4,55 (28)
Lu^{175}	0,0688 (22)	0,304 (18)	0,00160 (10)	0,0531 (8)	5,49 (17)	0,00209 (14)	0,267 (11)	0,00149 (19)	0,241 (15)	5,4 (3)
Hf^{178}	-	-	0,0122 (5)	0,00703 (19)	0,078 (3)	0,0141 (9)	0,086 (6)	0,0140 (9)	0,068 (4)	0,079 (5)
Ta^{181}	-	-	0,0517 (20)	0,000262 (14)	0,00083 (9)	0,0414 (24)	0,0094 (4)	0,072 (5)	0,00214 (19)	0,00084 (10)
Th^{232}	-	-	0,00013 (3)	0,000075 (20)	0,000254 (20)	0,000044 (5)	0,0086 (6)	0,000101 (25)	0,00188 (15)	0,00035 (5)
U^{238}	-	-	0,00021 (4)	0,000132 (20)	0,00141 (9)	0,00065 (4)	0,0090 (6)	0,00032 (4)	0,00190 (17)	0,00166 (15)

Toutes les compositions de minéraux et liquides sont normalisées à 100 %. La teneur en H_2O des phlogopites et amphiboles a été déterminée par calcul des formules structurales (Leake et al. 1997 ; Rieder et al. 1998). Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types (2σ) donnés en utilisant la dernière unité citée. *n* correspond au nombre d'analyses par phase. La teneur en H_2O des liquides a été estimée à l'aide de la relation établie dans la sous-partie II.2 : $H_2O_{(mesurée)} = 0,68.H_2O_{(par différence)} - 0,26$.

VI.1.4. Discussion

VI.1.4.1. Comparaison avec les études expérimentales antérieures

Les expériences réalisées à 1 et 3 GPa montrent qu'il existe une variabilité importante (plusieurs ordres de grandeur) des coefficients de partage des éléments en traces dans tous les minéraux étudiés. Ces variabilités sont illustrées et comparées aux coefficients de partage déterminés expérimentalement par les études antérieures sur les Figure VI.2 à Figure VI.7 (champs grisés). Les gammes de coefficients de partage disponibles pour le phlogopite ($D_{phl/liq}$) et l'amphibole ($D_{amph/liq}$) sont ici discutées.

Les coefficients de partage déterminés entre phlogopite et liquides silicatés obtenus dans les expériences à 1 et 3 GPa (Figure VI.2 et Figure VI.3) couvrent la majorité de la gamme des $D_{phl/liq}$ obtenus dans les études expérimentales antérieures. Les valeurs maximales des coefficients de partage $D_{phl/liq}$ sont issues des expériences réalisées à 1 GPa à des températures de 1040 – 1075 °C avec des compositions de liquides trachytiques. Seules les expériences réalisées à 1 GPa par Fabbrizio et al. (2010) sur des compositions de lamproïtes à phlogopite ont permis d'obtenir, globalement, des coefficients de partage supérieurs, en particulier pour les REE : $D_{phl/liq}^{La}$ = 0,18 et $D_{phl/liq}^{Lu}$ = 0,17 dans leurs expériences contre respectivement 0,03 et 0,04 dans sta16 (1050 °C). Les coefficients de partage obtenus par LaTourette et al. (1995) sur une basanite (2 GPa) sont intermédiaires dans la gamme de coefficients de partage disponibles et comparables à ceux obtenus dans l'expérience tr07 (1 GPa, 1140 °C) avec un liquide trachy-andésitique basaltique. Enfin, les $D_{phl/liq}$ les plus faibles sont issus des expériences à 3 GPa sur des liquides téphritiques et phonotéphritiques et sont comparables aux coefficients de partage obtenus par Schmidt et al. (1999) avec des compositions de lamproïtes (1,5 GPa) et par Adam et Green (2006) avec des compositions de basanites (2,0 – 2,7 GPa). Cette diversité de conditions expérimentales (P, T, compositions chimiques) étudiées aboutit à une variabilité des coefficients de partage très importante : c'est particulièrement le cas pour les HREE, avec La et Ce dont les coefficients de partage varient de trois ordres de grandeur.

Les coefficients de partage obtenus entre amphibole et liquides silicatés dans les expériences à 1 GPa (Figure VI.4) couvrent également une grande partie de la gamme de $D_{amph/liq}$ disponible. Les coefficients de partage obtenus dans les expériences à 1040 °C avec des liquides de composition trachytique sont légèrement supérieurs à ceux des études antérieures pour les HREE. Les coefficients de partage $D_{amph/liq}^{K}$ > 1 sont issus de Sweeney et al. (1992) pour des carbonatites. Les valeurs les plus hautes de la littérature et comparables aux coefficients des expériences réalisées à 1040 °C sont issues de Klein et al. (1997) qui ont étudié le partage des éléments en traces avec des tonalites à 1 GPa. Les $D_{amph/liq}$ disponibles pour des basanites à 1 – 2 GPa (Green et al. 1993 ; Dalper et Baker 1994 ; LaTourette et al. 1995 ; Adam et Green 2006) sont systématiquement inférieurs aux résultats

expérimentaux obtenus ici, notamment pour les HREE : Dalper et Green (1994) ont obtenu à 1,5 GPa $D^{Lu}_{amph/liq}$ = 0,25 contre un minimum de $D^{Lu}_{amph/liq}$ = 0,60 dans nos expériences (sta19, 1075 °C). Les $D_{amph/liq}$ déterminés par Bottazzi et al. (1995) à 1,5 GPa pour des andésites sont similaires aux résultats obtenus sur des compositions trachytiques à 1 GPa et 1040 °C.

VI.1.4.2. Effet de la composition du liquide sur le partage des éléments en traces

La variabilité de ces coefficients de partage a fait l'objet de nombreuses études. Des études thermodynamiques ont montré que les coefficients de partage $D_{min/liq}$ de liquides basiques sont principalement influencés par la composition chimique du minéral (Blundy et Wood 1994 ; Gaetani et Grove 1995 ; Blundy et al. 1996 ; Wood et Blundy 1997 ; Adam et Green 2003). D'autres études ont également montré que la structure des liquides silicatés, dépendante de leurs compositions chimiques, contrôlait principalement le partage des éléments en traces des liquides polymérisés (NBO/T < 0,5) (Adam et Green 2003 ; Mysen 2004 ; Gaetani 2004 ; Huang et al. 2006 ; Schmidt et al. 2006). Gaetani (2004) a cependant montré que la structure des liquides avait une influence importante seulement pour des pressions inférieures à 1,5 GPa. Au-delà de ces pressions, les premiers degrés de fusion partielle d'une péridotite sont déjà suffisamment dépolymérisés pour que la composition de liquide ait une influence limitée sur le partage des éléments traces.

Les liquides silicatés trachytiques obtenus dans les expériences à 1040 – 1050 °C et 1 GPa sont très polymérisés, avec des NBO/T (Mysen 1983) de 0,11 – 0,17. Le liquide trachytique de l'expérience réalisée à 1075 °C (sta19) a un NBO/T légèrement plus élevé de 0,22. Enfin, à 1 GPa, le liquide trachy-andésitique basaltique obtenu dans tr07 (1140 °C) est plus dépolymérisé, avec un NBO/T de 0,35. A 3 GPa, les compositions de liquides silicatés représentatives des faibles degrés de fusion d'une péridotite à phlogopite sont beaucoup plus dépolymérisés, avec NBO/T = 0,76 pour les phonotéphrites de tr09e et tr10e (1250 °C) et NBO/T = 0,93 – 0,96 pour les téphrites de tr09 et tr10 (1250 °C). Gaetani (2004) a montré qu'à proximité du solidus des assemblages péridotitiques, les coefficients de partage diminuaient drastiquement avec l'augmentation du taux de fusion pour des liquides à NBO/T < 0,5. La Figure VI.8 illustre le rôle de la structure du liquide sur les coefficients de partage du phlogopite. La valeur des coefficients de partage diminue drastiquement lorsque NBO/T augmente jusqu'à 0,5. Alors que Ti est très compatible pour des NBO/T faibles ($D^{Ti}_{phl/liq}$ = 6,8 dans tr06 ; 1040 °C), Ti devient compatible à légèrement incompatible ($D^{Ti}_{phl/liq}$ variant de 0,8 à 1,1) pour un NBO/T = 0,5. Lorsque NBO/T > 0,5, la valeur des coefficients de partage n'évolue presque plus, avec $D^{Ti}_{phl/liq}$= 0,7 – 1,0 pour des NBO/T de 0,93 – 0,97. Ces résultats montrent que seule l'évolution du taux de fusion à proximité du solidus à faible pression (< 1,5 GPa) va induire une modification rapide des coefficients de partage dans un système péridotitique. A plus haute pression, les liquides

formés au solidus sont trop dépolymérisés (SiO_2 devenant beaucoup plus compatible ; Gaetani 2004) et la fusion isobare n'entraînera pas d'évolution majeure du comportement des éléments en traces.

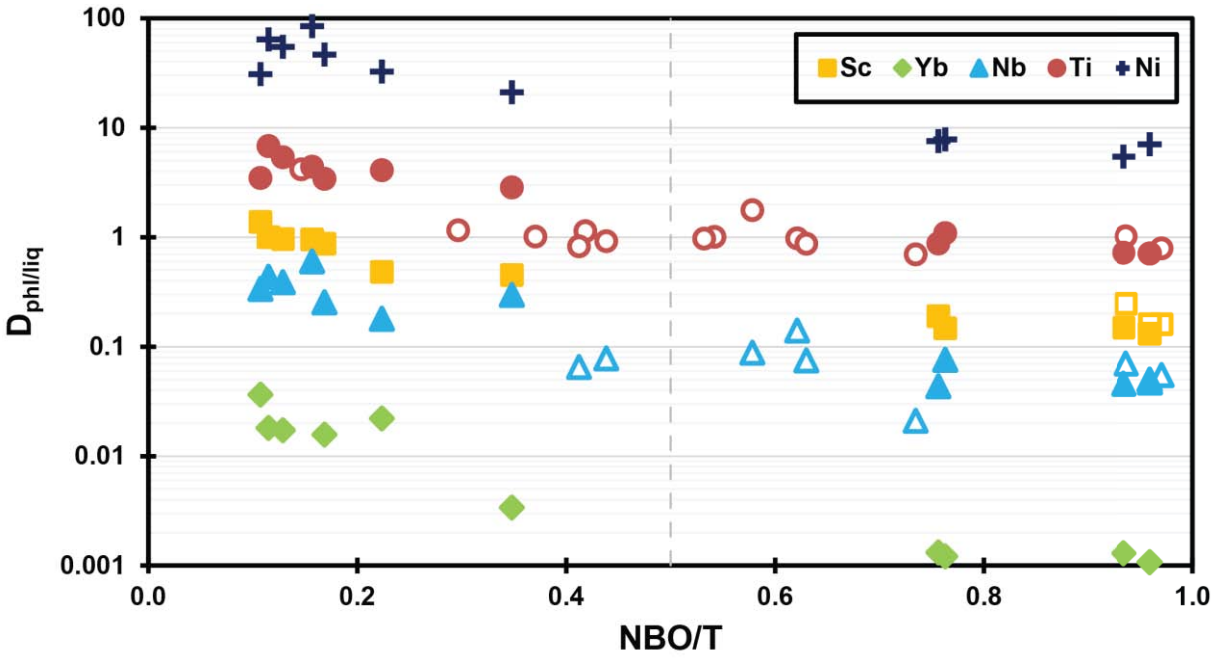

Figure VI.8. Evolution des coefficients de partage $D_{phl/liq}$ de Sc, Yb, Nb, Ti et Ni entre phlogopite et liquides silicatés en fonction du degré de polymérisation (NBO/T) du verre. Les symboles vides correspondent aux données expérimentales des études antérieures : Guo et Green (1990), Adam et al. (1993), LaTourette et al. (1995), Schmidt et al. (1999), Green et al. (2000), Adam et Green (2006), Fabbrizio et al. (2010) et Dalou (2011). La droite verticale pointillée indique la valeur de NBO/T (0,5) au-delà de laquelle la structure du liquide a une influence très limitée sur les coefficients de partage, selon Gaetani (2004).

VI.1.5. Conclusion

Les expériences conduites ont permis de déterminer les coefficients de partage d'une grande variété d'éléments chimiques (LILE, HFSE, terres rares et métaux de transition de la première ligne) pour une gamme de compositions allant de trachytes à téphrites représentatifs de faibles degrés de fusion de péridotite à phlogopite à 1 et 3 GPa. Excepté les LILE, les coefficients de partage pour le phlogopite sont globalement faibles et inférieurs à l'amphibole. Bien que le grenat reste le minéral mantellique le plus efficace pour fractionner les HREE et LREE, l'orthopyroxène de haute pression (3 GPa) permet aussi de fractionner considérablement les terres rares ($\frac{D^{Yb}_{opx/liq}}{D^{La}_{opx/liq}} > 100$). Les compositions trachytiques utilisées à 1 GPa ont permis de déterminer des coefficients de partage des terres rares entre amphibole et liquide supérieurs aux études antérieures. Au contraire, les compositions de liquides trachy-andésitiques basaltiques à téphritiques permettent de montrer que la variabilité des coefficients de partage peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Parce que les premiers degrés de fusion à basse pression (< 1,5 GPa) changent très rapidement de structure (i.e. de composition chimique), le partage des éléments en traces va également évoluer très rapidement.

VI.2. Rôle du phlogopite et de l'amphibole sur le partage du fluor

VI.2.1. Résumé

Une série d'expériences a été réalisée en piston-cylindre afin de déterminer les coefficients de partage du fluor à 1 GPa entre phlogopite, amphibole pargasitique et liquides silicatés trachytiques représentatifs de faibles taux de fusion d'une péridotite à phlogopite. Les expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa (III.2) et sur la fusion de phlogopite pur à 1 et 3 GPa (V.1) ont également été analysées. Le coefficient de partage $D^F_{phl/liq}$ déterminé entre phlogopite et liquides trachytiques à trachy-andésitiques basaltiques est de 4,25 ± 0,09 alors qu'il est de 2,18 ± 0,07 pour des liquides foïditiques à phonotéphritiques. Les coefficients de partage $D^F_{amph/liq}$ déterminés entre pargasite et liquides silicatés sont systématiquement plus faibles, $D^F_{amph/liq}$ = 2,21 ± 0,09. Ces coefficients ont des valeurs intermédiaires dans la gamme des coefficients de partage du fluor déterminés expérimentalement ($D^F_{phl/liq}$ = 1,3 – 10,7 ; $D^F_{amph/liq}$= 1,0 – 3,0). Le partage du fluor entre minéraux hydratés et liquides silicatés est principalement contrôlé par la composition chimique et la polymérisation du liquide. Des liquides extrêmement polymérisés (NBO/T faibles) vont favoriser le contrôle du fluor par les minéraux hydratés. Pour des liquides ayant des NBO/T > 2, le fluor devient incompatible dans le phlogopite. Dans le cas de l'amphibole, le fluor est incompatible pour des liquides à NBO/T > 0,4. La présence de fluor favorise également la cristallisation de minéraux hydratés perpotassiques, appauvris en Al_2O_3 et enrichis en SiO_2. La génération de magmas riches en K_2O et perpotassiques est donc favorisée par la présence de fluor dans la source, estimée à 0,4 – 1,6 pds. % dans le cas des lamproïtes à phlogopite.

VI.2.2. Introduction

VI.2.2.1. Le fluor dans le manteau

Les éléments volatils tels que H_2O, CO_2, S, Cl ou F jouent un rôle important sur les processus magmatiques tels que la dynamique des éruptions (Wilson 1980 ; Cashman 2013), la viscosité des magmas (Lange 1994 ; Giordano et al. 2004) ou encore les relations de phases dans le manteau (Foley et al. 1986b ; Kawamoto et Holloway 1997). En particulier, le fluor est l'un des éléments les plus solubles dans les liquides silicatés donc peu sensible au dégazage (Carroll et Webster 1994 ; Le Voyer et al. 2010 ; Balcone-Boissard et al. 2010). Par conséquent, le fluor est un très bon traceur de source et son étude permet de mieux comprendre le cycle des éléments volatils dans le manteau ainsi que la pétrogenèse des magmas associés.

Dans le manteau supérieur, le fluor est essentiellement contenu dans les phases hydratées telles que l'amphibole (pargasite, richtérite potassique), le phlogopite ou encore l'apatite (Ekström 1972 ; Smith 1981 ; Aoki et al. 1981). Par comparaison, les coefficients de partage du fluor entre minéraux nominallement anhydres et liquides silicatés sont beaucoup plus faibles : $D^F_{cpx/liq}$ < 0,2 ; $D^F_{opx/liq}$< 0,1 ; $D^F_{ol/liq}$< 0,1 et $D^F_{gt/liq}$ ≤ 0,01 (Dalou et al. 2011 ; Beyer et al. 2012).

F est en effet substitué à (OH) dans la structure des micas, amphiboles et apatites car les anions F^- et OH^- ont des rayons ioniques similaires (1,33 Å ; Aoki et al. 1981). L'analyse de ces phases hydratées dans de nombreux xénolithes mantelliques de roches ultrapotassiques (Aoki et Kanisawa 1979 ; Smith 1981 ; Edgar et al. 1996) montre que l'apatite est un réservoir important pour les éléments halogènes dans le manteau (0,2 – 2,7 pds. % F). La teneur en F observée dans les phlogopites de xénolithes mantelliques varie elle entre 0,2 et 1,0 pds. % et entre 0,1 et 0,3 pds. % pour l'amphibole (pargasite et richtérite potassique). Dans le manteau métasomatisé contenant des phases hydratées, la présence de fluor va modifier les relations de phases et la nature des liquides de fusion. En effet, le fluor accroit la stabilité des phases hydratées (Yoder et Eugster 1954 ; Foley 1991) et modifie par conséquent la composition des liquides produits (Edgar et al. 1996).

VI.2.2.2. Génération de magmas riches en K_2O

L'étude du comportement du fluor lors des processus mantelliques est d'autant plus importante que les magmas riches en K_2O contiennent de grandes quantités de fluor (50 – 8000 ppm) (Aoki et al. 1981 ; Smith 1981 ; Edgar et Arima 1985). Aoki et al. (1981) ont montré qu'il existait une corrélation positive entre les teneurs en K_2O et F des roches magmatiques étudiées. Cette corrélation évolue depuis les basaltes tholéitiques (50 – 150 ppm F ; 0,2 – 0,5 pds. % K_2O) vers un pôle représenté par les lamproïtes de Leucite Hills (Wyoming, USA) contenant jusqu'à 13 pds. % de K_2O et 7000 – 8000 ppm de F. De nombreux auteurs ont ainsi étudié le rôle du fluor sur la formation des magmas riches en K_2O. Foley et al. (1986a, b) ont étudié le rôle du fluor dans un système simple kalsilite – forstérite – quartz à 2,8 GPa (1350 – 1480 °C) et ont montré que l'addition de fluor augmentait la sous-saturation en silice des liquides produits. L'addition de fluor produit également des phlogopites et amphiboles riches en fluor et en SiO_2 et appauvris en Al_2O_3. Les résultats obtenus par Edgar et al. (1996) sur une péridotite à phlogopite sont similaires mais montrent également que l'addition de fluor augmente la teneur en K_2O des liquides produits. Adam et al. (1993) ont également montré que la modification de la composition des minéraux hydratés en présence de fluor s'accompagnait d'une diminution des coefficients de partage des éléments en traces incompatibles.

Le rôle du fluor dans la formation de magmas riches en K_2O est donc prépondérant (Aoki et al. 1981 ; Foley et al. 1986a ; Mitchell et Bergman 1991 ; Edgar et al. 1996) et de nombreuses études ont été réalisées afin de déterminer le partage de F entre minéraux hydratées potentiellement présents

dans la source des ces liquides riches en K_2O (Mitchell et Bergman 1991) et liquides/fluides (Vukadinovic et Edgar 1993 ; Adam et al. 1993 ; LaTourette et al. 1995 ; Edgar et Pizzolato 1995 ; Dooley et Patiño Douce 1996 ; Righter et Carmichael 1996 ; Harlow 2003 ; Adam et Green 2006 ; Dalou 2011). Néanmoins, très peu de données de coefficients de partage de F sont disponibles pour des liquides ultrapotassiques à affinité lamproïtique (Edgar et Pizzolato 1995). De plus, les études expérimentales réalisées montrent que les coefficients de partage de F entre minéraux hydratés (phlogopite, amphibole, apatite) et liquides silicatés varient beaucoup en fonction des conditions (P, T, fO_2) et compositions étudiées ($D^F_{phl/liq}$ = 0,2 – 10,7 ; $D^F_{amph/liq}$= 0,2 – 3,0). Cependant, aucune systématique n'a été établie pour expliquer ces variations.

VI.2.2.3. Objectifs de l'étude

Afin de déterminer quels sont les réservoirs principaux du fluor dans le manteau source des magmas riches en K_2O, une série d'expériences a été réalisée à 1 GPa et 1050°C en piston-cylindre. Ces expériences ont été plus ou moins dopées afin d'estimer la linéarité du coefficient de partage entre phases hydratées et liquides silicatés en fonction de la concentration en fluor dans le système. Les coefficients de partage de F obtenus grâce à cette série d'expériences et aux expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite et de phlogopite pur (III.2 et V.1) ont été comparés aux études antérieures afin de comprendre leur grande variabilité. Enfin, les coefficients de partage du fluor ont été utilisé afin d'étudier la source des lamproïtes, roches potassiques très riches en K_2O (jusqu'à 13 pds. %) et présentant un enrichissement extrême en fluor (7000 – 8000 ppm) (Aoki et al. 1981 ; Edgar et Arima 1985).

VI.2.3. Méthodes expérimentales

VI.2.3.1. Stratégie expérimentale et matériel de départ

Afin d'étudier le partage du fluor entre phlogopite, amphibole et liquide silicaté, des expériences en piston-cylindre ont été conduites à 1 GPa et 1050 °C. Le liquide silicaté étudié est représentatif de faibles taux de fusion à l'équilibre avec une péridotite à phlogopite et amphibole (III.2). L'utilisation de la technique du sandwich (Walker et al. 1979) a permis d'insérer une proportion importante de liquide silicaté sous la forme de verre synthétique (~ 20 pds. %).

La péridotite à phlogopite (BriPhl) utilisée pour ces expériences a été préparée en mélangeant la lherzolite à spinelle (Bri5) avec 10 pds. % de phlogopite de Finero (Italie) (Tableau VI.1). Ce phlogopite naturel constitue la source en fluor (0,7 pds. %) des expériences non dopées étudiées dans les sous-parties III.2 et V.1. Le dopage en fluor des expériences s'est fait par l'ajout de cryolite naturelle Na_3AlF_6 provenant d'Ivigtut (Groenland). Les liquides expérimentaux étudiés étant riches en

Al_2O_3 et Na_2O, l'ajout de cryolite a une incidence limitée sur la composition en éléments majeurs des charges expérimentales.

Tableau VI.1

Compositions des matériaux de départ utilisés (normalisées à 100 pds. %)

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	F	H_2O
Phl	40,89	1,91	14,01	1,00	2,67	24,55	-	0,92	9,42	0,71	3,93
Crl	-	-	24,28	-	-	-	-	44,28	-	31,44	-
Bri5	45.01	0.11	3.15	0.34	7.81	40.57	2.68	0.21	-	-	-
BriPhl	44.6	0.29	4.23	0.41	7.29	38.97	2.41	0.28	0.94	0.07	0.39
Liq	62,10	0,58	21,38	-	0,79	1,43	3,15	3,31	3,92	-	3,33

Le phlogopite (*Phl*) a été séparé de la harzburgite métasomatisée de Finero (Italie). La teneur en H_2O a été calculée par stoechiométrie. La cryolite naturelle (*Crl*) provient d'Ivigtut (Groenland). *Bri5* est la lherzolite naturelle (Mont Briançon, France) utilisée comme base de péridotite. *BriPhl* est le mélange de 90 pds. % de péridotite Bri5 et 10 pds. % de phlogopite de Finero. *Liq* correspond à la composition de liquide obtenue à l'équilibre à 1 GPa et 1050 °C par fusion d'une péridotite à phlogopite (voir III.2).

VI.2.3.2. Techniques expérimentales et analytiques

Les expériences ont été conduites à des pressions nominales de 1 GPa dans un piston-cylindre sans contre-pression (19,1 mm). La durée des expériences varie entre 68 et 96 h (Tableau VI.2). Les expériences ont été conduites à 1050 °C afin d'utiliser une composition de liquide primaire connue et en équilibre avec une péridotite à phlogopite et amphibole. Les assemblages expérimentaux utilisés sont identiques à ceux des expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa (voir II.1). La proportion finale de liquide silicaté ajoutée aux expériences sous forme de verre synthétique est d'environ 20 pds. %.

Les compositions en éléments majeurs et en fluor des phases ont été analysées à la microsonde électronique. Afin d'atteindre des limites de détection très basses pour le fluor (~ 250 ppm), le courant

Tableau VI.2

Conditions expérimentales et produits expérimentaux

Exp.	T (°C)	t (h)	F (pds. %)	Composition modale (pds. %)						ΔFeO^a	$K^{ol}{}_D{}^b$
				Liq	Ol	Opx	Phl	Amph	r^2		
FL-01	1050	96	0,30	15,4 (23)	19,5 (29)	31 (3)	16,9 (15)	16,9 (18)	0,37	+0,5	0,41
FL-03	1050	77	0,58	12 (3)	12 (4)	32 (4)	23,4 (20)	21,0 (27)	0,72	-0,3	0,38
FL-05	1050	68	0,83	15,7 (26)	19 (3)	17 (4)	24,0 (21)	24,5 (25)	1,07	-2,0	0,40
FL-06	1050	70	1,10	22 (4)	26 (4)	2,8 (19)	27 (3)	23 (5)	0,47	-0,4	0,43

F (pds. %) est la teneur en fluor globale dans le matériel de départ. Les valeurs entre parenthèses sont les erreurs (2σ) exprimées en utilisant la dernière unité citée. r^2 est la somme des résidus au carré issue des bilans de masses.

[a]Pertes (-) et gains (+) en fer relatifs, déterminés à partir des bilans de masses et exprimés en %.

[b]K_D est le cofficient d'échange Fe^{2+} - Mg entre olivine et liquide, en considérant que tout le fer est sous la forme FeO.

a été augmenté à 80 nA et le temps de comptage à 180 s (voir II.2.4.3). Les concentrations en H_2O des liquides silicatés ont été estimées à l'aide de la relation établie dans la sous-partie II.2 : $H_2O_{Liq} = 0{,}71\ (\pm 0{,}05) \times H_2O^{par\ différence} - 0{,}24$ (R^2 = 0,92). Les teneurs en H_2O dans les amphiboles et phlogopites ont été déterminées par calcul des formules structurales (Leake et al. 1997 ; Rieder et al. 1998). Les bilans de masses à partir des compositions des phases et des incertitudes associées (Albarède et Provost 1977) ont permis de déterminer les proportions de phases.

VI.2.4. Résultats expérimentaux

VI.2.4.1. Approche de l'équilibre

Les textures typiques des expériences en sandwich réalisées sont illustrées sur la Figure V.9. Dans toutes les expériences, le liquide silicaté mélangé à la péridotite et inséré en couche épaisse (sandwich) a permis d'équilibrer l'ensemble de la charge expérimentale. Dans toute la hauteur des capsules, le liquide silicaté est en équilibre avec de l'olivine, de l'orthopyroxène, du phlogopite et de l'amphibole pargasitique. Le clinopyroxène présent dans le matériel de départ a été consommé pour former de l'amphibole selon la réaction : olivine + clinopyroxène + spinelle + liquide = amphibole + orthopyroxène (Médard et Schmidt 2008). De plus, l'addition de cryolite augmente la teneur en Na_2O de la composition globale (1,53 – 2,65 pds. % pour les deux compositions de départ extrêmes des expériences FL-01 – FL-06), favorisant la cristallisation d'amphibole (Niida et Green 1999). Le coefficient d'échange $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ entre olivine et liquide (Roeder et Emslie 1970) varie entre 0,38 et 0,43 (Tableau VI.2). Ces valeurs sont supérieures aux $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$ déterminés dans les expériences de fusion partielle de péridotite (~ 0,30). Ces coefficients d'échange élevés peuvent s'expliquer par la présence de fluor dans les expériences. Filiberto et al. (2012) ont en effet noté que l'addition de 1 pds. % de fluor dans un liquide silicaté augmentait de ~ 0,05 le $K_{D\,Fe^{2+}-Mg}^{ol-liq}$. L'utilisation de géothermomètres (Putirka 2008) montre également que l'équilibre thermodynamique dans les expériences est proche. En effet, les températures calculées à l'aide de ces géothermomètres sur l'olivine et l'orthopyroxène sont identiques, dans l'erreur, aux températures nominales des expériences (voir II.1.4).

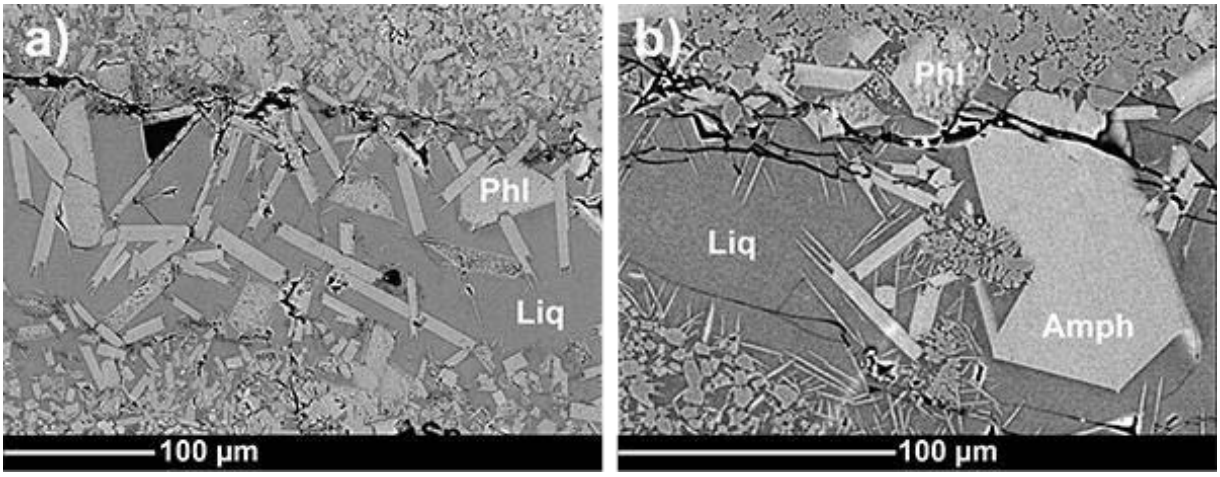

Figure V.9. Mosaïque d'images en électrons rétrodiffusés illustrant les textures des expériences en sandwich réalisées pour étudier le partage du fluor entre phases hydratées et liquide silicaté. a) Expérience FL-03 (1 GPa ; 1050 °C) enrichie en fluor (0,58 pds. %). b) Expérience FL-06 (1 GPa ; 1050 °C) enrichie avec 1,10 pds. % de fluor.

VI.2.4.2. Composition des minéraux et liquides

a. Composition des liquides

Les compositions des minéraux et liquides silicatés sont reportées dans le Tableau VI.3. La variation de la teneur en fluor dans les expériences ne modifie pas la composition du liquide silicaté trachytique, excepté pour les éléments alcalins. La teneur en Na_2O augmente lorsque le dopage en fluor est plus important. Au contraire, la teneur en K_2O diminue globalement avec l'addition de fluor, par cristallisation de phlogopite. Ces effets peuvent s'expliquer par la modification de la composition chimique et modale de la charge liée à l'ajout de cryolite (Na_3AlF_6).

b. Composition du phlogopite

Alors que la composition des minéraux anhydres ne varie pas avec l'ajout de cryolite, les compositions du phlogopite et de l'amphibole sont modifiées par l'augmentation de la teneur en fluor dans la charge. L'augmentation de la proportion de cryolite dans le matériel de départ aboutit à diminuer la teneur en Al_2O_3 du phlogopite de 17,1 pds. % dans l'expérience non dopée sta14 (1,42 Al apfu pour 700 ppm de F ; atome par unité formulaire) à 14,9 pds. % (1,24 apfu) dans FL-01 et 12,7 pds. % (1,06 Al apfu) dans FL-06. L'ajout de cryolite affecte également la composition du site interfoliaire I du phlogopite (Rieder et al. 1998). En effet, la teneur en Na_2O du phlogopite augmente fortement par comparaison à sta14 (0,8 pds. % Na_2O ; 0,11 Na apfu) de 1,6 pds. % (0,22 Na apfu) dans FL-01 à 2,7 pds. % (0,37 Na apfu) dans FL-06. Au contraire, la teneur en K_2O du site interfoliaire diminue de 9,3 pds. % K_2O (0,83 K apfu) dans sta14 à 6,4 pds. % K_2O (0,58 K apfu) dans FL-06. Enfin, la teneur en F du phlogopite augmente avec l'addition de cryolite dans le matériel de départ, de 0,5 pds. % F dans l'expérience non dopée sta14 (~ 700 ppm) à 2,4 pds. % F dans FL-01 et

6,2 pds. % F dans FL-06. Ceci se traduit par une évolution du rapport F/(F+OH) de 0,11 à 0,83 entre sta14 et FL-06.

c. Composition de l'amphibole

La composition de l'amphibole est également fortement affectée par l'addition de cryolite dans le matériel de départ. Alors que l'amphibole des expériences sta14, FL-01 et FL-03 est pargasitique, l'addition de cryolite fait évoluer la composition de l'amphibole vers le pôle de l'édenite, plus riche en SiO_2 (Si apfu > 6,5) (Leake et al. 1997). En effet, alors que l'amphibole de sta14 (~ 700 ppm) a une teneur en SiO_2 de 43,9 pds. % (6,22 Si apfu), les amphiboles évoluent de 44,4 pds. % SiO_2 (6,28 Si apfu) à 48,9 pds. % SiO_2 (6,94 Si apfu) entre FL-01 et FL-06. La teneur en Al_2O_3 diminue très fortement de 14,8 pds. % (2,47 Al apfu) dans FL-01 à 8,0 pds. % (1,33 Al apfu) dans FL-06. Les éléments alcalins sont également très affectés par la variation de la proportion de cryolite dans le matériel de départ. Par exemple, la teneur en Na_2O augmente de 2,0 pds. % (0,55 Na apfu) dans sta14 vers 2,9 pds. % (0,80 Na apfu) dans FL-01 jusqu'à 3,4 pds. % (0,93 Na apfu) dans FL-06. Au contraire, la teneur en K_2O diminue avec l'addition de cryolite depuis 1,3 pds. % (0,24 K apfu) dans sta14 jusqu'à 0,5 pds. % (0,09 K apfu) dans FL-06. Enfin, la teneur en fluor augmente progressivement avec l'addition de cryolite, de 1,3 pds. % (0,56 F apfu) dans FL-01 à 3,5 pds. % (1,56 F apfu). Par comparaison, l'amphibole de sta14 a une teneur en F de 0,3 pds. % (0,14 F apfu). Par conséquent, le rapport F/(F+OH) des amphiboles évolue de 0,14 à 0,88 entre sta14 et FL-06.

Tableau VI.3

Compositions des liquides et minéraux dans les expériences à 1 GPa et 1050 °C, déterminées à la microsonde électronique (pds. %)

Exp.	Phase	*n*	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	NiO	F	H_2O	Mg#
FL-01	liq	10	60,0 (3)	0,41 (6)	19,27 (20)	-	1,68 (12)	-	3,58 (9)	3,84 (16)	5,49 (19)	2,22 (14)	-	0,59 (21)	3,0 (6)	0,792
	ol	2	40,38 (16)	-	-	-	11,6 (14)	0,10 (2)	47,2 (4)	0,11 (2)	-	-	0,53 (3)	-	-	0,879
	opx	5	55,7 (5)	0,12 (4)	3,95 (14)	0,32 (6)	6,28 (21)	0,13 (4)	32,6 (4)	0,86 (6)	0,07 (3)	-	-	-	-	0,902
	phl	12	41,13 (22)	1,09 (12)	14,94 (27)	0,48 (7)	1,80 (10)	-	25,07 (24)	-	1,63 (11)	8,34 (26)	-	2,38 (28)	3,1 (5)	0,961
	amph	5	44,4 (3)	0,69 (12)	14,84 (27)	0,59 (13)	3,59 (16)	-	19,1 (3)	10,34 (25)	2,91 (13)	0,74 (9)	-	-	1,5 (7)	0,905
FL-03	liq	10	58,9 (4)	0,44 (7)	18,64 (17)	-	2,22 (13)	-	3,94 (10)	3,96 (16)	5,94 (21)	1,82 (13)	-	0,92 (5)	3,2 (4)	0,760
	ol	5	40,43 (24)	-	-	-	11,85 (22)	0,10 (4)	47,0 (4)	0,10 (3)	-	-	0,51 (7)	-	-	0,876
	opx	5	55,1 (7)	0,14 (4)	4,5 (4)	0,25 (5)	6,9 (5)	0,14 (4)	32,1 (3)	0,75 (9)	0,9 (4)	-	0,11 (5)	-	-	0,892
	phl	6	41,31 (6)	0,79 (9)	14,10 (17)	0,41 (7)	2,29 (14)	-	25,16 (26)	-	2,03 (22)	7,7 (3)	0,17 (7)	3,40 (9)	2,6 (5)	0,951
	amph	5	45,8 (3)	0,64 (11)	12,80 (20)	0,67 (15)	3,70 (17)	-	20,18 (23)	9,40 (26)	3,15 (15)	0,49 (10)	0,16 (7)	1,79 (8)	1,3 (4)	0,907
FL-05	liq	10	60,9 (4)	0,35 (7)	18,89 (17)	-	1,33 (11)	-	2,24 (9)	2,63 (14)	7,10 (23)	1,99 (14)	-	1,05 (6)	3,49 (22)	0,751
	ol	3	41,00 (24)	-	0,18 (17)	-	11,31 (21)	0,12 (4)	46,70 (26)	0,20 (14)	-	-	0,51 (8)	-	-	0,880
	opx	3	55,4 (3)	0,14 (4)	3,79 (9)	0,27 (5)	6,97 (25)	0,15 (4)	32,1 (4)	0,91 (23)	0,15 (3)	0,09 (7)	0,13 (5)	-	-	0,891
	phl	5	41,2 (6)	0,82 (9)	13,88 (24)	0,36 (7)	2,14 (14)	-	25,3 (5)	-	2,65 (14)	6,93 (27)	-	4,78 (12)	2,0 (11)	0,955
	amph	6	47,2 (4)	0,42 (13)	10,86 (29)	0,32 (10)	4,0 (4)	-	21,7 (4)	8,2 (4)	3,28 (16)	0,42 (18)	0,13 (8)	2,5 (3)	0,9 (4)	0,907
FL-06	liq	10	57,7 (4)	0,46 (7)	18,88 (17)	-	1,72 (12)	-	3,05 (9)	4,10 (17)	6,81 (23)	1,42 (12)	-	2,74 (10)	3,1 (4)	0,760
	ol	2	41,2 (9)	-	0,29 (25)	-	11,57 (22)	0,13 (4)	46,2 (11)	0,13 (3)	-	-	0,48 (7)	-	-	0,877
	opx	4	54,9 (7)	0,14 (4)	4,2 (6)	0,32 (5)	7,03 (17)	0,13 (4)	31,4 (6)	1,3 (3)	0,31 (16)	-	0,14 (5)	-	-	0,888
	phl	4	42,2 (6)	0,41 (7)	12,7 (3)	0,39 (11)	1,96 (13)	-	25,8 (4)	-	2,72 (28)	6,4 (4)	-	6,18 (14)	1,3 (7)	0,959
	amph	6	48,9 (7)	0,38 (7)	8,0 (6)	0,44 (8)	4,31 (19)	0,12 (8)	23,3 (5)	6,49 (29)	3,39 (18)	0,52 (8)	0,17 (7)	3,48 (12)	0,46 (25)	0,906

Toutes les compositions de minéraux sont normalisées à 100 %. Les compositions de liquides sont normalisées à 100 % sur une base anhydre. La teneur en H_2O des phlogopites et amphibole a été déterminée par calcul des formules structurales (Rieder et al. 1998 ; Leake et al. 1997). Les nombres entre parenthèses sont les écarts-types (2σ) donnés en utilisant la dernière unité citée. *n* correspond au nombre d'analyses par phase. La teneur en H_2O des liquides a été estimée à l'aide de la relation établie dans la sous-partie II.2 : $H_2O_{(mesurée)} = 0{,}68.H_2O_{(par\ différence)} - 0{,}26$.

VI.2.4.3. Coefficients de partage du fluor

a. Coefficients de partage phlogopite / amphibole $D^{F}_{phl/amph}$

La présence commune de phlogopite et d'amphibole dans la série d'expériences enrichies en fluor permet dans un premier temps d'étudier le partage du fluor entre ces deux phases hydratées. Les coefficients de partage du fluor entre phlogopite et amphibole sont présentés dans le **Tableau VI.4** et illustrés sur la Figure V.10. Les teneurs en fluor des phlogopites issus de la série d'expériences réalisées ici varient entre 2,4 pds. % (FL-01) et 6,2 pds. % (FL-06). Conjointement, la teneur en fluor des amphiboles augmente de 1,3 pds. % (FL-01) à 3,5 pds. % (FL-06). Les expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite (III.2) entre 1000 et 1050 °C montrent que le phlogopite contient 0,3 – 0,5 pds. % F contre 0,2 – 0,3 pds. % F pour l'amphibole. Ces données expérimentales permettent d'établir une relation linéaire d'évolution des teneurs en F dans le phlogopite et l'amphibole (Figure V.10) qui détermine le coefficient de partage $D^{F}_{phl/amph}$ = 1,79 ± 0,04.

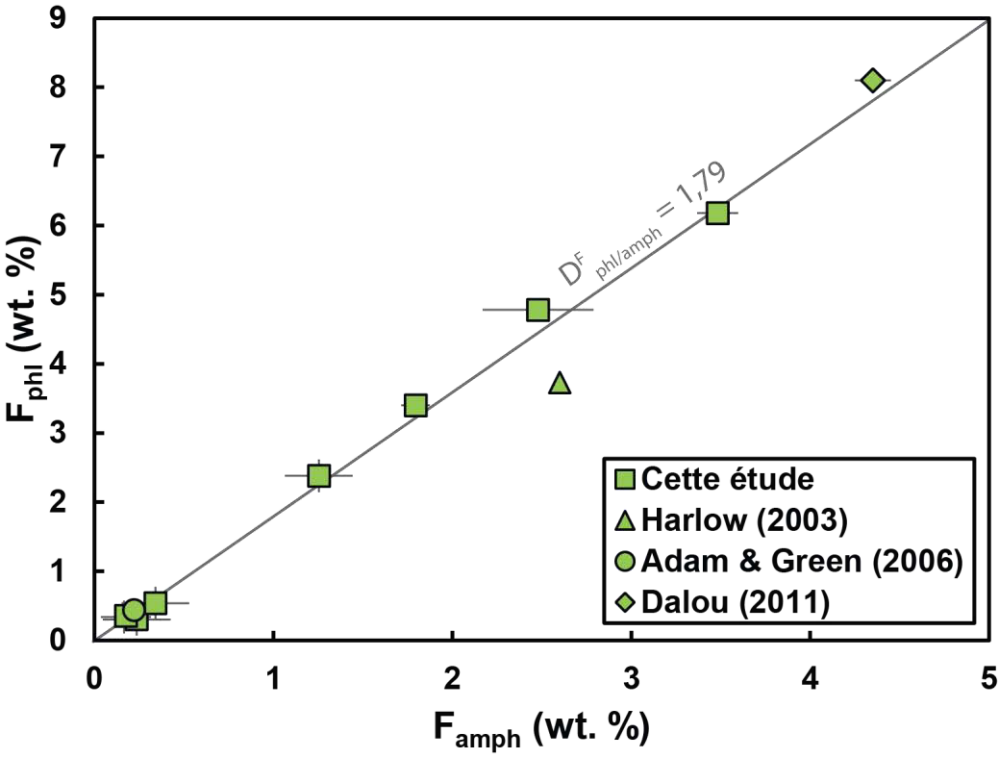

Figure V.10. Evolution de la teneur en fluor dans une même expérience des phlogopites et amphiboles. La droite de corrélation définit un coefficient de partage $D^{F}_{phl/amph}$ = 1,79 ± 0,04 constant sur l'intervalle de concentrations en fluor étudié.

b. Coefficients de partage phlogopite / liquide $D^{F}_{phl/liq}$ et amphibole / liquide $D^{F}_{amph/liq}$

Les teneurs en F des liquides, phlogopites et amphiboles des expériences dopées en fluor, sur la fusion de péridotite à phlogopite (III.2) et sur la fusion de phlogopite pur (VI.1) sont reportées dans le **Tableau VI.4**. La Figure V.11 illustre l'évolution de la teneur en fluor des minéraux hydratés

(phlogopite, amphibole) en fonction de la teneur en fluor du liquide silicaté des expériences réalisées durant cette thèse. Les expériences dopées en fluor réalisées ici (série FL) et les expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite (voir III.2), toutes à l'équilibre avec un liquide trachytique montrent qu'il existe une corrélation entre teneurs en F dans le liquide et dans le phlogopite. Ceci indique que le coefficient de partage $D^F_{phl/liq}$ est constant quelle que soit la concentration en fluor du système étudié. En effet, excepté les expériences FL-06 ($D^F_{phl/liq}$ = 2,3) et sta25 ($D^F_{phl/liq}$ = 2,5) qui ne sont plus dans le domaine d'application de la loi de Henry, les coefficients de partage $D^F_{phl/liq}$ déterminés pour des liquides trachytiques issus de la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa sont identiques dans l'erreur (Tableau VI.4) et $D^F_{phl/liq}$ = 4,25 ± 0,09. Pour une teneur donnée en F dans le liquide, les expériences réalisées sur la fusion de phlogopite pur (voir VI.1) à 1 et 3 GPa en équilibre avec des liquides silicatés globalement foïditiques, les teneurs en F des phlogopites sont plus faibles que dans les expériences sur la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa (Figure V.11). Ces expériences montrent que le coefficient de partage du fluor entre phlogopite et liquide foïditique est de

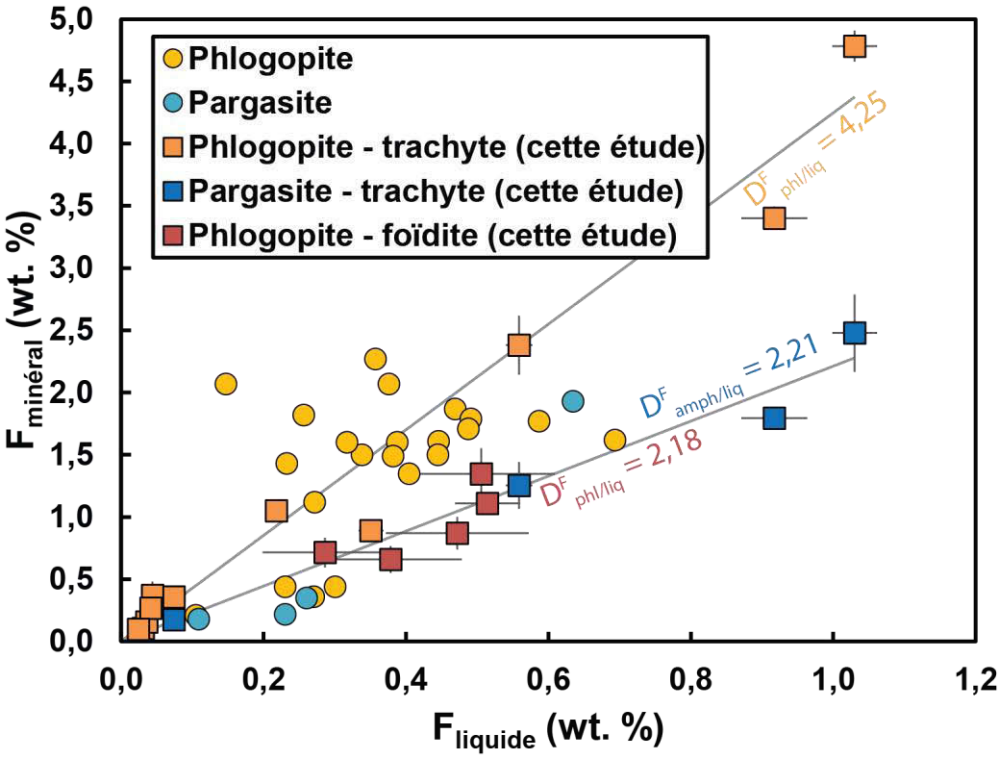

Figure V.11. Concentrations en fluor dans les phlogopites et amphiboles des expériences en fonction des concentrations en fluor des liquides en équilibre. Les droites de régression construites pour les expériences réalisées durant cette thèse matérialisent les coefficients de partage du fluor entre minéraux et liquides. Les systèmes phlogopite – trachyte et pargasite – trachyte correspondent aux expériences réalisées à 1 GPa avec des compositions de liquide globalement trachytiques (III.2 et V.2). Le système phlogopite – foïdite correspond aux expériences réalisées à 1 et 3 GPa sur la fusion de phlogopite pur et pour lequel les compositions de liquide sont globalement foïditiques (V.1). Les autres données sont issues de Vukadinovic et Edgar (1993), LaTourette et al. (1995), Righter et Carmichael (1996), Scaillet et MacDonald (2003) et Adam et Green (2006). L'expérience FL-06, en dehors du domaine d'application de la loi de Henry n'a pas été prise en compte pour le calcul du coefficient de partage phlogopite – trachyte.

$D^F_{phl/liq}$ = 2,18 ± 0,07. La série d'expériences dopées en fluor et l'expérience sta12 (1050 °C) permettent également de déterminer le coefficient de partage du fluor entre amphibole et liquide trachytique à 1 GPa (Tableau VI.4). Excepté l'expérience FL-06 qui montre que $D^F_{amph/liq}$ = 1,3 (mais qui n'est plus dans le domaine d'application de la loi de Henry), les coefficients de partage $D^F_{amph/liq}$ déterminés dans les autres expériences sont identiques dans l'erreur et $D^F_{amph/liq}$ = 2,21 ± 0,09.

Tableau VI.4

Teneurs en F et coefficients de partage des phases hydratées

Exp.	P (GPa)	T (°C)	F_{liq}	F_{phl}	F_{amph}	$D^F_{phl/liq}$	$D^F_{amph/liq}$
Péridotite à phlogopite (III.2 et V.2)							
sta 01	1	1075	0,218 (10)	1,05 (5)	-	4,8 (4)	-
sta 10	1	1000	-	0,33 (9)	0,22 (11)	-	-
sta 12	1	1050	0,074 (9)	0,36 (8)	0,176 (29)	4,8 (16)	2,4 (7)
sta 14	1	1050	-	0,52 (17)	0,31 (11)	-	-
sta 25	1	1150	0,351 (17)	0,89 (3)	-	2,54 (21)	-
sta 28	1	1025	0,031 (8)	0,106 (5)	-	3,4 (11)	-
sta 32	1	1025	0,036 (9)	0,157 (8)	-	4,4 (13)	-
sta 34	1	1050	0,042 (9)	0,267 (18)	-	6,4 (18)	-
hzb 05	1	1100	0,024 (9)	0,098 (13)	-	4,1 (20)	-
FL-01	1	1050	0,559 (19)	2,38 (24)	1,25 (19)	4,3 (6)	2,2 (4)
FL-03	1	1050	0,92 (5)	3,40 (9)	1,79 (8)	3,71 (29)	1,96 (19)
FL-05	1	1050	1,03 (3)	4,78 (12)	2,5 (3)	4,65 (26)	2,4 (4)
FL-06	1	1050	2,68 (10)	6,18 (14)	3,48 (12)	2,31 (14)	1,30 (9)
Phlogopite pur (VI.1)							
sta 31ext	1	1300	0,51 (5)	1,11 (8)	-	2,2 (4)	-
hzb 04ext	1	1300	0,51 (10)	1,35 (21)	-	2,7 (9)	-
3LP-02ext	3	1400	0,47 (10)	0,87 (13)	-	1,8 (7)	-
HL3-01ext	3	1350	0,29 (9)	0,71 (12)	-	2,5 (12)	-
3LP-04ext	3	1300	0,38 (10)	0,66 (11)	-	1,7 (7)	-

VI.2.5. Discussion

VI.2.5.1. Rôle de la composition du liquide sur le partage du fluor

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées afin d'étudier le partage du fluor entre minéraux hydratés et liquides silicatés/fluides. Les teneurs en F mesurées dans les minéraux hydratés et liquides silicatés de ces études expérimentales sont reportées sur la Figure V.12. Cette figure illustre tout d'abord qu'au-delà d'environ 2 pds. % de F dans le liquide, l'évolution du fluor dans le minéral n'est plus linéaire et n'obéit plus à la loi de Henry. Vukadinovic et Edgar (1993) ont par exemple étudié les relations de phases du système phlogopite – apatite à 2 GPa et ont montré que $D^F_{phl/liq}$ = 1,6 ± 0,3 pour des liquides ultracalciques et ultrapotassiques très sous-saturés en silice. Pour des liquides

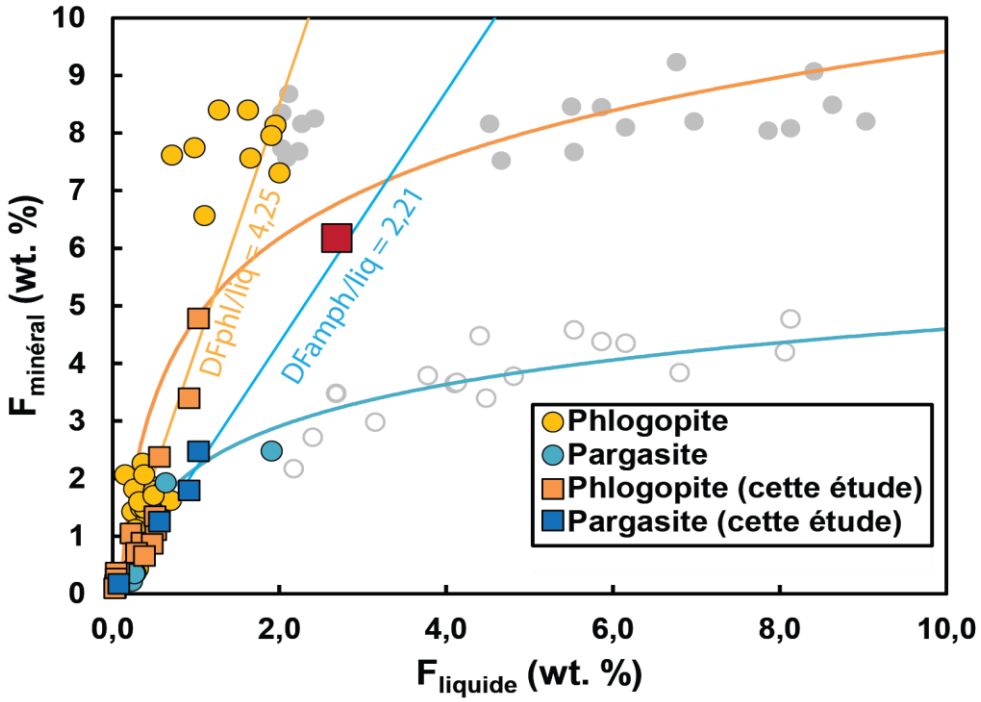

Figure V.12. Concentrations en fluor dans les phlogopites et amphiboles des expériences en fonction des concentrations en fluor des liquides en équilibre. Les données expérimentales sont issues de Vukadinovic et Edgar (1993) ; LaTourette et al. (1995) ; Edgar et Pizzolato (1995) ; Righter et Carmichael (1996) ; Dooley et Patiño Douce (1996) ; Harlow (2003) ; Adam et Green (2006) et Dalou (2011). Les ronds pleins et vides correspondent aux données expérimentales pour le phlogopite et l'amphibole (respectivement) pour lesquels le liquide a une teneur en F > 2 pds. %. Le carré rouge correspond à l'expérience FL-06, pour laquelle la loi de Henry ne s'applique plus.

ultrapotassiques à plus fortes affinités lamproïtiques, Edgar et Pizzolato (1995) ont obtenu à 2 GPa des coefficients de partage $D^F_{phl/liq}$ diminue de 1,8 à 0,9 lorsque la proportion de phlogopite dans le système augmente (20 – 90 pds. %). De plus, ces auteurs ont montré que $D^F_{amph/liq}$ augmente avec l'ajout de richtérite potassique dans le système (50 – 90 pds. %), de 0,6 à 1,4. L'apatite a des coefficients de partage de F $D^F_{ap/liq}$ qui augmentent également avec l'addition de phlogopite dans la source de 0,7 à 1,8. Cependant, Edgar et Pizzolato (1995) ne fournissent pas la composition des liquides silicatés associés. Adam et al. (1993) et Adam et Green (2006) ont étudié le partage du fluor à 1 – 2,7 GPa avec des liquides basanitiques et ont déterminé que le fluor était globalement incompatible dans l'amphibole ($D^F_{amph/liq}$ = 0,4 – 1,4) et compatible dans le phlogopite ($D^F_{phl/liq}$ = 1,3 – 1,9). Ces résultats sont en bon accord ($D^F_{phl/liq}$ = 1,3 ; $D^F_{amph/liq}$ = 0,6) avec les expériences de Dalou (2011) sur des liquides foïditiques et basaltiques à 1,2 GPa. Pour des compositions trachy-basaltiques, LaTourette et al. (1995) ont obtenu à 1,5 – 2 GPa des coefficients $D^F_{phl/liq}$ = 2,0 et $D^F_{amph/liq}$ = 1,7. Pour des compositions de liquide plus riches en SiO_2 (minettes), Righter et Carmichael (1996) ont déterminé, entre 1 bar et 0,2 GPa, des coefficients de partage du fluor avec le phlogopite $D^F_{phl/liq}$ beaucoup plus élevés, variant de 2,3 à 7,1. Dooley et Patiño Douce (1996) et Scaillet et MacDonald (2003) ont obtenu (à 0,15 – 1,5 GPa) des coefficients de partage du fluor entre

liquides trachytiques – rhyolitiques et phases hydratées. Les coefficients de partage de F montrent que $D^F_{phl/liq}$ varie entre 3,4 et 10,7 et que $D^F_{amph/liq}$ varie entre 0,9 et 3,0.

Les expériences réalisées par Dooley et Patiño Douce (1996) sont très enrichies en fluor, avec des phlogopites ayant des teneurs en F de 5,5 – 8,7 pds. %. Malgré ces concentrations en F très élevées, ces auteurs ont montré que le site A des anions F^- et OH^- n'était pas saturé en fluor et atteignait, au maximum, un taux de substitution F/(F+OH) = 0,96. Cependant, les très fortes concentrations de F dans leur liquide ne permettent pas de calculer de véritables coefficients de partage. Bien qu'Edgar et Pizzolato (1995) ne fournissent pas les teneurs en H_2O des minéraux hydratés, les phlogopites issus de leurs expériences ont des teneurs comparables en F de 6,5 à 9,2 pds. %. De plus, la valeur théorique de remplissage en fluor du site A du phlogopite est illustrée sur la Figure V.12 et est estimée à 8,92 ± 0,18 pds. % F (Rieder et al. 1998). Les amphiboles des expériences d'Edgar et Pizzolato (1995) contiennent 2,6 – 4,7 pds. % F. La valeur théorique de remplissage en fluor du site anionique de l'amphibole est visible sur la Figure V.12 et est estimée à 4,46 ± 0,04 pds. % F (Leake et al. 1997).

Les études expérimentales réalisées montrent qu'il existe une grande variabilité de teneurs en fluor dans les minéraux hydratés en fonction de la teneur en fluor dans les liquides silicatés associés (Figure V.12). Cette grande variabilité aboutit à des coefficients de partage du fluor entre minéraux hydratés et liquides silicatés : $D^F_{phl/liq}$ = 0,2 – 10,7 et $D^F_{amph/liq}$= 0,2 – 3,0. La Figure V.13 montre qu'il existe une corrélation positive entre coefficients de partage du fluor $D^F_{phl/liq}$ et $D^F_{amph/liq}$ et la composition chimique des liquides silicatés, en particulier SiO_2. Cependant, la teneur en SiO2 ne permet pas, seule, d'expliquer cette variabilité des coefficients de partage du fluor. En effet, le liquide de l'expérience sta34 a une teneur en SiO_2 de 60,7 pds. % pour $D^F_{phl/liq}$ = 6,4. Pour une teneur en SiO_2 dans le liquide similaire (61,8 pds. %), le coefficient $D^F_{phl/liq}$ est égal à 3,4 dans l'expérience sta28. Le rapport NBO/T (Mysen 1988) permet de quantifier le degré de polymérisation d'un verre, par bilan des oxygènes non pontants (NBO) et des oxygènes pontants (T). La Figure V.13 montre que les coefficients de partage $D^F_{phl/liq}$ et $D^F_{amph/liq}$ sont très sensibles et augmentent avec la polymérisation du liquide. En effet, dans le cas du phlogopite, $D^F_{phl/liq}$ = 2,2 et $D^F_{amph/liq}$ = 0,9 pour NBO/T = 0,5 (e.g. basalte) alors que $D^F_{phl/liq}$ = 5 et $D^F_{amph/liq}$ = 2,5 pour NBO/T = 0,1 (e.g. rhyolite). Par conséquent, le fluor devient incompatible avec le phlogopite pour des liquides à NBO/T > 2 et avec l'amphibole pour des liquides à NBO/T > 0,4.

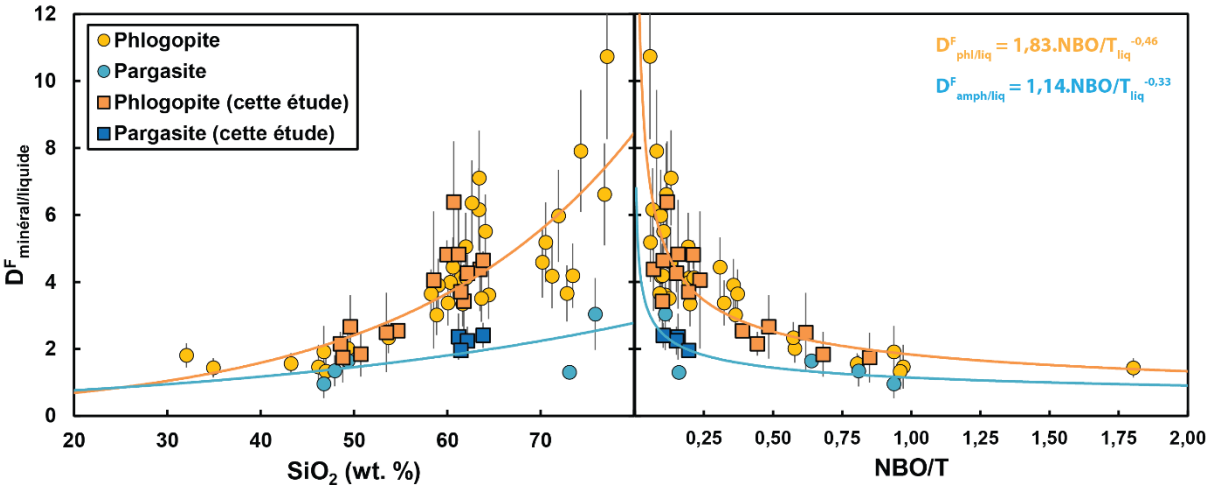

Figure V.13. Evolution du coefficient de partage du fluor entre phases hydratées (phlogopite et amphibole) et liquides en fonction de la teneur en SiO_2 (gauche) et de la polymérisation exprimée par le rapport NBO/T (droite) des liquides. Les données expérimentales sont issues de Vukadinovic et Edgar (1993) ; LaTourette et al. (1995) ; Edgar et Pizzolato (1995) ; Righter et Carmichael (1996) ; Dooley et Patiño Douce (1996) ; Harlow (2003) ; Adam et Green (2006) et Dalou (2011). Seuls les coefficients de partage déterminés pour des teneurs en F < 2 pds. % dans le liquide sont représentés.

VI.2.5.2. Rôle du fluor sur la composition des minéraux hydratés

Les expériences réalisées et les expériences analysées montrent également que la composition chimique des minéraux hdyratés est affectée par l'addition de cryolite dans le matériel de départ. Il est cependant difficile d'estimer le rôle particulier du fluor sur le changement de composition des minéraux hydratés car l'addition de cryolite (Na_3AlF_6) modifie également les teneurs en Na_2O et Al_2O_3 des matériaux de départ. Par exemple, la diminution de la teneur en K_2O du phlogopite et de l'amphibole (Tableau VI.3) lorsque la proportion de cryolite augmente dans le matériel de départ peut s'expliquer par l'augmentation conjointe de Na_2O, ces deux éléments partageant le même site structural (sites I et A pour le phlogopite et l'amphibole, respectivement ; Rieder et al. 1998 ; Leake et al. 1997). De plus, Foley et al. (1986b) ont montré que l'addition de fluor augmentait légèrement la teneur en K_2O du phlogopite. Au contraire de K_2O, la teneur en SiO_2 des phlogopites et amphiboles augmente avec l'addition de cryolite dans le matériel de départ. Cette augmentation est uniquement liée à la teneur en F car la cryolite ne contient pas de SiO_2. Foley et al. (1986b) ont également observé que la teneur en SiO_2 est accrue lorsque F augmente. Enfin, la Figure V.14 montre que la teneur en Al par unité de formule du phlogopite et de l'amphibole diminue avec la teneur en F. Les données expérimentales disponibles (Vukadinovic et Edgar 1993 ; LaTourette et al. 1995 ; Edgar et Pizzolato 1995 ; Righter et Carmichael 1996 ; Dooley et Patiño Douce 1996 ; Harlow 2003 ; Adam et Green 2006 et Dalou 2011) sont en bon accord avec les expériences enrichies en fluor réalisées ici, en particulier pour le phlogopite. Dans le cas de l'amphibole, l'addition de F sous forme de cryolite a un impact plus important sur la teneur en Al par unité de formule.

La modification de la composition des minéraux hydratés sous l'effet du fluor est importante afin de mieux comprendre la formation de magmas très riches en K_2O (Aoki et al. 1981 ; Foley et al. 1986a), en particulier les lamproïtes à phlogopite. Afin d'expliquer les teneurs en Al_2O_3 très faibles des lamproïtes naturels, de nombreux auteurs (Foley et al. 1986a ; Foley 1989 ; Foley 1992a ; Mitchell et Bergman 1991) ont proposé que la source mantellique des lamproïtes à phlogopite est réduite (entre les tampons IW – NNO) et enrichie en phlogopite (Mitchell et Bergman 1991 ; Foley 1992b ; Sato 1997). Ces hypothèses sont discutées dans la sous-partie VI.1. En effet, les expériences conduites par Foley et al. (1986a) et Foley (1989) montrent que des conditions de fugacité en oxygène réduite permettent la cristallisation de phlogopite perpotassique, appauvri en Al_2O_3. Les expériences réalisées ici et les données des études expérimentales antérieures (Figure V.14) montrent que le fluor a un impact similaire à la fugacité en oxygène sur la composition chimique du phlogopite.

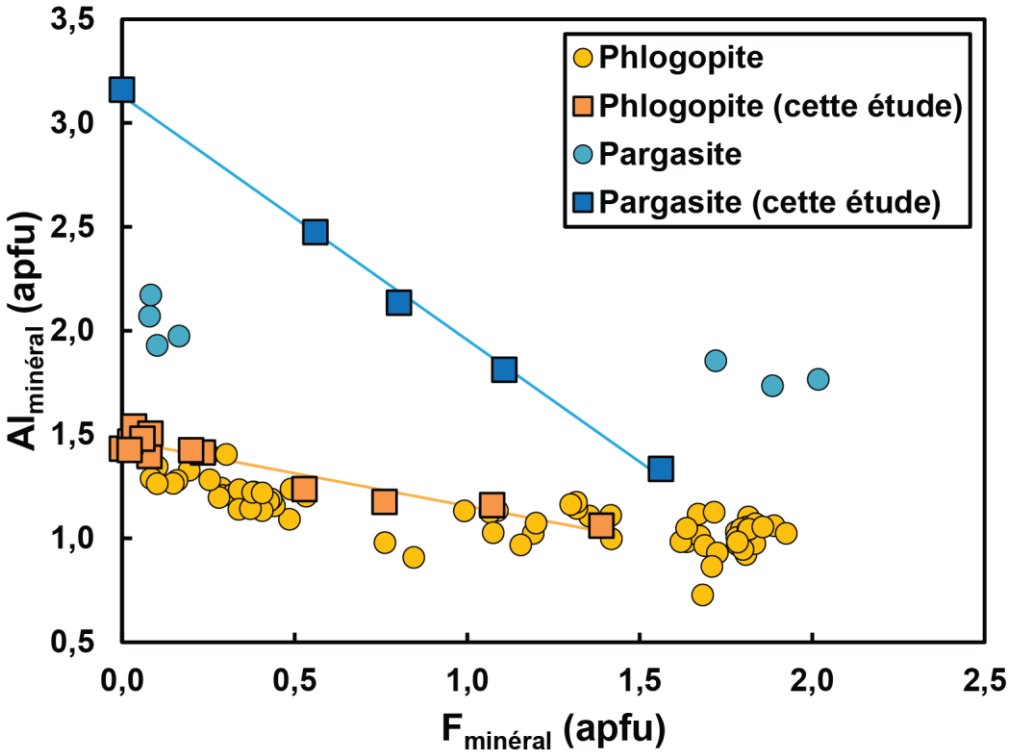

Figure V.14. Evolution de la teneur en Al (atome par unité de formule) en fonction de la teneur en F du phlogopite et de la pargasite dans les expériences réalisées. Les autres données sont issues de : Vukadinovic et Edgar 1993 ; LaTourette et al. 1995 ; Edgar et Pizzolato 1995 ; Righter et Carmichael 1996 ; Dooley et Patiño Douce 1996 ; Harlow 2003 ; Adam et Green 2006 et Dalou 2011.

VI.2.5.3. Application à la formation des lamproïtes

Les lamproïtes sont des roches ultrapotassiques (MgO > 3 pds. % ; K_2O/Na_2O > 2) sous-saturées à sur-saturées en silice et principalement caractérisées par leur pauvreté en Al_2O_3 (< 11 pds. %), Na_2O (< 2 pds. %) et CaO (< 7 pds. %). Les lamproïtes à phlogopite (~ 60 pds. % SiO_2), en particulier, ont des teneurs en K_2O très élevées (6 – 12 pds. %) et sont par conséquent perpotassiques

(rapport molaire K_2O/Al_2O_3 > 0,8 – 1) (Mitchell et Bergman 1991 ; Woolley et al. 1996). La fusion de veines riches en phlogopite a été évoquée comme une source possible des lamproïtes à phlogopite (e.g. Foley 1992b ; Sato 1997). Cette hypothèse est discutée en détails dans la sous-partie V.1.

Afin de d'estimer la quantité de fluor présente dans la source des lamproïtes à phlogopite, un modèle de fusion de veines de phlogopite a été construit à l'aide de l'équation déterminée à 3 GPa (V.1). Selon l'équation de fusion à l'équilibre (Shaw 1970), il est possible d'écrire :

$$F_0 = F_{liq} . (\Phi + \overline{D}^F - \Phi . \overline{D}^F)$$

où F_0 est la teneur en fluor dans la source, F_{liq} la teneur en fluor des liquides lamproïtiques, Φ le taux de fusion et $\overline{D}^F$ le coefficient de partage global du fluor entre résidu et liquide. La teneur en fluor F_{liq} des liquides lamproïtiques est issue des concentrations en F analysées (7000 – 8000 ppm) dans les lamproïtes naturels (Aoki et al. 1981) et corrigée des effets du fractionnement de 0 – 20 pds. % d'olivine (5600 – 8000 ppm ; voir V.1). Le coefficent de partage global du fluor $\overline{D}^F$ est majoritairement contrôlé par le phlogopite. La Figure V.13 montre que le coefficient de partage $D^F_{phl/liq}$ est très sensible à la polymérisation (i.e. la composition chimique) du liquide. Pour la gamme de compositions lamproïtiques étudiées (Mitchell et Bergman 1991), le rapport NBO/T varie entre 0,5 et 0,7. Pour de tels rapports NBO/T, la Figure V.13 indique que $D^F_{phl/liq}$ = 1,8 – 2,2. La fusion de

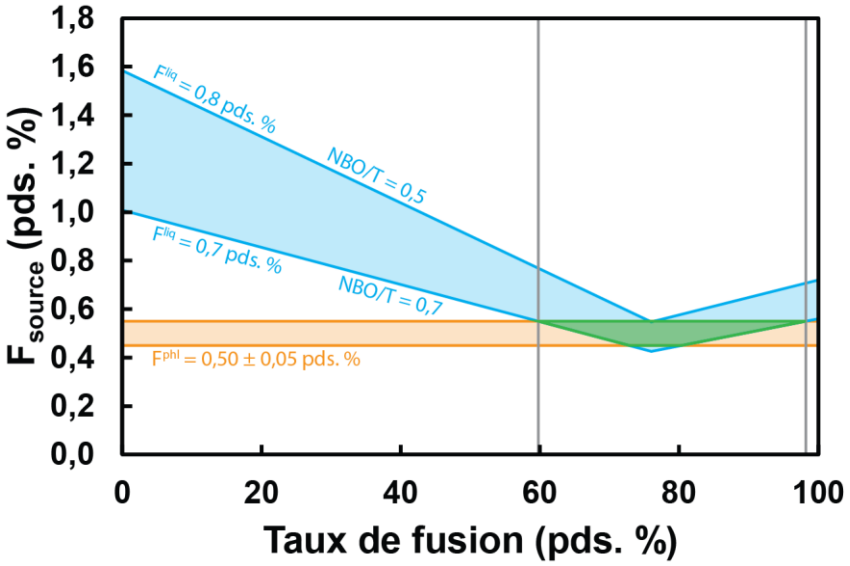

Figure V.15. Modélisation de la teneur en fluor nécessaire dans la source de type phlogopite pur des lamproïtes à phlogopite (voir V.1 pour cette hypothèse) en fonction du taux de fusion. La zone bleue est bordée par les deux modélisations extrêmes réalisées, avec les teneurs en F minimales et maximales observées dans les lamproïtes naturels (7000 – 8000 ppm F ; Aoki et al. 1981) et avec des coefficients de partage de F représentatifs des compositions naturelles (NBO/T = 0,5 – 0,7 ; $D^F_{phl/liq}$ = 2,2 – 1,8). La zone orange correspond à la teneur en F des phlogopites de xénolithes mantelliques (Aoki et Kanisawa 1979 ; Smith 1981 ; Edgar et al. 1996). Le recouvrement de ces deux zones (en vert) indique qu'il faut des taux de fusion ≥ 60 pds. % d'une source type phlogopite pur afin d'expliquer les teneurs en F analysées dans les lamproïtes à phlogopite naturels.

phlogopite pur produit de l'olivine et du spinelle mais les coefficients de partage $D^F_{ol/liq}$ et $D^F_{sp/liq}$ sont extrêmement faibles (Dalou 2011 ; Beyer et al. 2012) et sont ici considérés commes nuls.

Les résultats de cette modélisation sont illustrés sur la Figure V.15 et montrent que si les lamproïtes à phlogopite sont formés par fusion de veines de phlogopite, la source doit contenir entre 0,4 et 1,6 pds. % de fluor en fonction du taux de fusion que représentent les lamproïtes naturels. De plus, l'analyse du fluor dans de nombreux xénolithes mantelliques de roches ultrapotassiques (Aoki et Kanisawa 1979 ; Smith 1981 ; Edgar et al. 1996) montre que le phlogopite de ces échantillons contient ~ 0,5 pds. % F. Si ces teneurs en fluor déterminées dans des échantillons naturels sont représentatives du phlogopite source des lamproïtes, ceci implique qu'il faut un taux de fusion de 60 – 95 pds. % des veines de phlogopite. Ces résultats sont en bon accord avec les compositions en éléments majeurs (en particulier Na_2O et K_2O) déterminées pour la fusion de phlogopite à 3 GPa et discutées en détails dans la sous-partie V.1.

VI.2.6. Conclusion

Les expériences réalisées durant cette thèse et les données expérimentales disponibles dans la littérature montrent que le partage du fluor entre phases hydratées du manteau (phlogopite et amphibole) est très dépendant de la structure du liquide. Dans le cas du phlogopite et d'un liquide silicaté issu de la fusion de péridotite à phlogopite à 1 GPa (trachyte à trachy-andésite basaltique ; voir III.2), $D^F_{phl/liq}$ = 4,25 ± 0,09. Pour ces mêmes liquides, le coefficient de partage pour l'amphibole $D^F_{amph/liq}$ = 2,21 ± 0,09. Pour des liquides moins polymérisés issus de la fusion de phlogopite pur (foïdites à phonotéphrites ; V.1), $D^F_{phl/liq}$ = 2,18 ± 0,07. La comparaison aux coefficients de partage minéraux hydratés – liquides déterminés dans les études expérimentales antérieures montre que la composition et la polymérisation du liquide modifie drastiquement le partage du fluor. De plus, la présence du fluor va modifier la composition des minéraux hydratés à l'équilibre, en particulier en augmentant la teneur en SiO_2 et en diminuant fortement la teneur en Al_2O_3. Le fluor a un rôle similaire à la fugacité en oxygène sur la composition des minéraux hydratés. L'omniprésence du fluor dans les laves naturelles les plus riches en K_2O (lamproïtes à phlogopite) et la composition perpotassique des phlogopites qu'elles contiennent montre que ces deux paramètres (teneur en fluor, fugacité en oxygène de l'environnement) ont par conséquent un rôle important sur la formation de magmas riches en K_2O.

Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était de déterminer la capacité du manteau péridotitique métasomatisé à produire des liquides riches en K_2O. L'approche expérimentale utilisée dans cette thèse a permis de caractériser la nature des liquides silicatés produits par de telles sources dans les domaines de stabilité du spinelle et du grenat, mais également d'étudier la fusion de sources plus exotiques telles que des veines de phlogopite pour comprendre la pétrogenèse des laves les plus riches en K_2O observées sur Terre. Les éléments en traces enrichis dans la majorité des liquides riches en K_2O tels que les éléments lithophiles à large rayon ionique (en particulier Rb, Ba, K) ou F ont également fait l'objet d'expérimentation en vue de comprendre leur partage lors de la fusion partielle.

Production de liquides riches en K_2O dans le manteau péridotitique

L'objectif principal de cette thèse était dans un premier temps de caractériser la nature des liquides silicatés issus de la fusion de péridotite métasomatisée dans le domaine de stabilité du spinelle et du grenat (1 – 3 GPa) en conditions sous-saturées en eau :

- Dans le domaine de stabilité du spinelle (1 GPa), l'étude des relations de phases a permis de réévaluer la **stabilité du phlogopite** dans le manteau et d'estimer les températures de solidus. Les résultats montrent que la présence de faibles quantités de fluor permet de stabiliser le phlogopite à des températures bien supérieures à celles estimées auparavant. A 1 GPa, le phlogopite se déstabilise au-delà du solidus à une température de 1150 – 1200 °C. A plus haute pression (3 GPa), le phlogopite est stable jusqu'à des températures de 1300 – 1350 °C. Ces températures de disparition du phlogopite du résidu de fusion sont environ 150 °C au-dessus des températures de solidus estimées. Ces résultats montrent que le phlogopite va être en équilibre avec des degrés de fusion intermédiaires et drastiquement influencer leur composition et leur signature en éléments en traces (notamment les LILE et les éléments volatils).
- L'étude des proportions de phases à différentes températures a permis de quantifier les **réactions de fusion-déshydratation** qui interviennent. Ces réactions sont continues et incongruentes, produisant un liquide silicaté associé à de l'olivine à 1 GPa et à de l'olivine et de l'orthopyroxène à 3 GPa, traduisant un changement dans la réaction depuis : phlogopite +

orthopyroxène + clinopyroxène + spinelle = olivine + liquide à 1 GPa vers une réaction de type : phlogopite + clinopyroxène + grenat = olivine + orthopyroxène + liquide à 3 GPa.

- Les liquides formés dans le domaine du spinelle sont sur-saturés en silice et normativement comparables aux liquides issus de la fusion partielle du manteau anhydre. Les liquides sont principalement caractérisés par des teneurs en K_2O constantes sur l'intervalle de fusion dans lequel le phlogopite est stable : le **phlogopite tamponne la teneur en K_2O** des magmas en équilibre. Par conséquent, les teneurs en K_2O des très faibles degrés de fusion dérivés de lherzolite à phlogopite sont comparativement moins riches en K_2O que des liquides dérivés de péridotites anhydres enrichies en potassium (Laporte et al. 2014) mais ils ont des rapports K_2O/Na_2O beaucoup plus élevés, caractéristiques de liquide potassiques à ultrapotassiques.
- Les deux séries d'expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite ont également permis d'étudier l'**influence de la pression** sur la composition des liquides. La pression apparaît comme un paramètre clé pour la production de liquides potassiques à ultrapotassiques. La modification de composition du clinopyroxène à haute pression se traduit en effet par une compatibilité de Na_2O plus grande avec le résidu. De plus, les réactions de fusion-déshydration quantifiées montrent qu'à haute pression (3 GPa), le phlogopite intervient en plus grande proportion lors de la fusion. Par conséquent, l'augmentation de pression est un paramètre clé pour la formation de liquides à forts rapports K_2O/Na_2O.
- A 1 et 3 GPa, des séries d'expériences ont été menées en parallèles sur des compositions de péridotites enrichie (lherzolite) et réfractaire (harzburgite) en vue de comprendre le rôle de la **fertilité** de la source sur la composition des liquides dérivés. L'augmentation du coefficient de réaction du phlogopite dans la péridotite réfractaire se traduit par une teneur en K_2O plus élevée dans les magmas dérivés. Par conséquent, les sources péridotitiques appauvries (type harzburgites) sont favorables à la formation de liquides riches en K_2O et à forts rapports K_2O/Na_2O.
- L'adsorption de faibles quantités d'eau dans le matériel de départ a également permis d'étudier le **rôle de l'amphibole** pargasitique. Ces résultats, complétés par une modélisation des coefficients de partage de K_2O et Na_2O, montrent que la présence d'amphibole est défavorable à la formation de liquides riches en K_2O et caractérisés par des rapports K_2O/Na_2O élevés.
- Une des plus grandes inconnues en vue d'étudier la formation de liquides riches en K_2O par fusion d'assemblages contenant du phlogopite reste la **proportion de phlogopite** présente dans la source. Quelques expériences ont été associées à des modélisations numériques (pMELTS) et des coefficients de partage de K_2O et Na_2O et montrent que la proportion de phlogopite ne va pas influencer la teneur en K_2O des liquides dérivés. Par contre, l'augmentation de la proportion de phlogopite augmente le rapport K_2O/Na_2O des liquides présents à la disparition du phlogopite dans le résidu.

Modèles alternatifs de fusion par veines

Les expériences réalisées sur la fusion de péridotite à phlogopite ± amphibole à 1 et 3 GPa ont permis de montrer que de telles sources ne peuvent pas reproduire les teneurs extrêmes en K_2O de certains liquides riches en potassium (jusqu'à ~ 13 pds. %). Une série d'expériences a été réalisée dans le but d'étudier la fusion du phlogopite pur à 1 et 3 GPa selon des modèles développés par Foley (1992b) et Sato (1997) :

- Contrairement aux systèmes péridotitiques, la fusion de phlogopite pur produit des liquides dont **la teneur en K_2O n'est pas tamponnée**. Cette teneur en K_2O va progressivement augmenter avec le taux de fusion jusqu'à disparition du phlogopite du résidu. De plus, quelle que soit la pression, les liquides sont fortement sous-saturés en silice (néphéline et leucite normatives) et les teneurs maximales en K_2O sont bien plus élevées (14 pds. %) que dans les liquides dérivés de péridotites à phlogopite.
- Contrairement aux assemblages péridotitiques, l'augmentation de **pression** se traduit par des teneurs plus faibles en K_2O dans les liquides formés : plus de 14 pds. % à 1 GPa contre ~ 12 pds. % à 3 GPa. Par conséquent, la fusion de veines de phlogopite doit intervenir à des pressions maximales d'environ 3 GPa pour former des liquides aussi riches en K_2O que certains lamproïtes.

Source des liquides riches en K_2O

Différents groupes de liquides riches en K_2O ont été observés dans la majorité des contextes géodynamiques et ont été étudiés durant cette thèse. L'expérimentation réalisée dans le cadre de cette thèse et les données expérimentales des études antérieures permettent de couvrir une grande variété d'assemblages mantelliques (lherzolite, harzburgite, clinopyroxénite, orthopyroxénite, veines) enrichis en phlogopite. Il en ressort que :

- La fusion partielle de cette grande variété de compositions et d'assemblages mantelliques **ne permet pas d'expliquer** la totalité de la variabilité des compositions de liquides riches en K_2O naturels, notamment pour les lamproïtes les plus perpotassiques et les leucitites les plus riches en CaO. La présence d'éléments volatils dans les laves et xénolithes mantelliques tend à montrer qu'ils jouent un rôle important sur la pétrogenèse de ces liquides riches en K_2O.
- La **présence de H_2O** en grande quantité dans un assemblage mantellique diminue la teneur en diopside normatif des liquides silicatés et pourrait permettre de reproduire la composition des shoshonites les plus primitives.

- La **présence de CO_2** dans le manteau permet de produire des liquides très sous-saturés en silice et enrichis en diopside normatif ayant de très fortes affinités avec les kamafugites et kimberlites.
- Le **fluor** modifie drastiquement les relations de phases dans le manteau et les teneurs élevées retrouvées dans les liquides les plus enrichis en K_2O montrent que le fluor a un rôle important sur la pétrogenèse de ces magmas. La présence de fluor va effectivement très fortement sous-saturer en silice les liquides produits et modifie également la chimie des minéraux mantelliques et rend les assemblages plus perpotassiques, favorables à la formation de magmas à rapports K_2O/Al_2O_3 élevés, tels que les lamproïtes.

Perspectives scientifiques

- La grande majorité des travaux expérimentaux réalisés en vue de comprendre la formation des liquides riches en K_2O se sont focalisés sur la fusion d'une grande gamme de compositions et assemblages mantelliques. Les travaux expérimentaux privilégiant les approches directes sont souvent limités à des pressions de ~ 3 GPa (Lloyd et al. 1985 ; Mengel et Green 1989 ; Thibault et al. 1992 ; Mallik et al. 2015). Cette absence de données à plus haute pression peut s'expliquer par les difficultées expérimentales rencontrées, notamment pour réussir à extraire des compositions de liquides analysables. Le développement récent d'appareils expérimentaux autorisant l'étude des compositions de liquides riches en K_2O dérivés de lithologies mantelliques métasomatisées à plus haute pression pourrait permettre d'étendre la compréhension de leur pétrogenèse.
- La majorité des liquides riches en K_2O et sous-saturés en silice (e.g. kamafugites) sont très riches en éléments traces incompatibles et présentent un spectre des terres rares très fractionné. Ces signatures couplées sont favorables à la formation des liquides riches en K_2O par la fusion de très faibles degrés d'assemblages mantelliques dans le domain de stabilité du grenat. Il convient donc de caractériser expérimentalement ces premiers degrés de fusion. Les développements récents réalisés en laboratoire pour extraire ces faibles degrés de fusion (e.g. capsules épaisses ; Sorbadère et al. 2013) permettent d'envisager l'expérimentation à haute pression (~ 3 GPa) sur des assemblages péridotitiques à phlogopite en présence de CO_2.

Références

$\mathcal{A}$

Adam, J., Green, D.H., 2003. The influence of pressure, mineral composition and water on trace element partitioning between clinopyroxene, amphibole and basanitic melts. European Journal of Mineralogy 15, 831-841.

Adam, J., Green, T., 2006. Trace element partitioning between mica- and amphibole-bearing garnet lherzolite and hydrous basanitic melt: 1. Experimental results and the investigation of controls on partitioning behaviour. Contributions to Mineralogy and Petrology 152, 1-17.

Adam, J., Green, T.H., Sie, S.H., 1993. Proton microprobe determined partitioning of Rb, Sr, Ba, Y, Nb and Ta between experimentally produced amphiboles and silicate melts with variable F content. Chemical Geology 109, 29-49.

Agranier, A., 2001. Un exemple de magmatisme ultra-potassique Syn-orogénique : les lamprophyres du Massif Central français. Approche géochimique et géochronologique. Ms Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

Akaogi, M., Navrotsky, A., 1984. The quartz-coesite-stishovite transformations: new calorimetric measurements and calculation of phase diagrams. Physics of the Earth and Planetary Interiors 36, 124-134.

Akella, J., Kennedy, G.C., 1971. Melting of Gold, Silver, and Copper - Proposal for a New High-Pressure Calibration Scale. Journal of Geophysical Research 76, 4969-4977.

Albarède, F., Provost, A., 1977. Petrological and geochemical mass-balance equations: An algorithm for least-square fitting and general error analysis. Computers & Geosciences 3, 309-326.

Allègre, C.J., Turcotte, D.L., 1986. Implications of a two-component marble-cake mantle. Nature 323, 123-127.

Angel, R.J., Frost, D.J., Ross, N.L., Hemley, R., 2001. Stabilities and equations of state of dense hydrous magnesium silicates. Physics of the Earth and Planetary Interiors 127, 181-196.

Aoki, K., 1975. Origin of Phlogopite and Potassic Richterite Bearing Peridotite Xenoliths from South Africa. Contributions to Mineralogy and Petrology 53, 145-156.

Aoki, K., Ishiwaka, K., Kanisawa, S., 1981. Fluorine geochemistry of basaltic rocks from continental and oceanic regions and petrogenetic application. Contributions to Mineralogy and Petrology 76, 53-59.

Aoki, K., Kanisawa, S., 1979. Fluorine contents of some hydrous minerals derived from upper mantle and lower crust. Lithos 12, 167-171.

Appleton, J.D., 1972. Petrogenesis of Potassium-rich Lavas from the Roccamonfina Volcano, Roman Region, Italy. Journal of Petrology 13, 425-456.

Arima, M., Edgar, A.D., 1983. High Pressure Experimental Studies on a Katungite and their Bearing on the Genesis of some Potassium-Rich Magmas of the West Branch of the African Rift. Journal of Petrology 24, 166-187.

Arnaud, N.O., Vidal, P., Tapponnier, P., Matte, P., Deng, W.M., 1992. The high K_2O volcanism of northwestern Tibet: Geochemistry and tectonic implications. Earth and Planetary Science Letters 111, 351-367.

Arredondo, E.H., Rossman, G.R., 2002. Feasibility of determining the quantitative OH content of garnets with Raman spectroscopy. American Mineralogist 87, 307-311.

Artemieva, I.M., 2006. Global 1° x 1° thermal model TC1 for the continental lithosphere: Implications for lithosphere secular evolution. Tectonophysics 416, 245-277.

Asimow, P.D., Ghiorso, M.S., 1998. Algorithmic modifications extending MELTS to calculate subsolidus phase relations. American Mineralogist 83, 1127-1132.

Avanzinelli, R., Lustrino, M., Mattei, M., Melluso, L., Conticelli, S., 2009. Potassic and ultrapotassic magmatism in the circum-Tyrrhenian region: Significance of carbonated pelitic vs. pelitic sediment recycling at destructive plate margins. Lithos 113, 213-227.

B

Baker, M.B., Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M., 1995. Compositions of near-solidus peridotite melts from experiments and thermodynamic calculations. Nature 375, 308-311.

Baker, M.B., Stolper, E.M., 1994. Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2811-2827.

Balcone-Boissard, H., Villemant, B., Boudon, G., 2010. Behavior of halogens during the degassing of felsic magmas. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 11, n/a-n/a.

Ball, M.C., Taylor, H.F.W., 1961. The dehydration of brucite. Mineralogical Magazine 32, 754-766.

Balta, J.B., Asimow, P.D., Mosenfelder, J.L., 2011. Hydrous, Low-carbon Melting of Garnet Peridotite. Journal of Petrology 52, 2079-2105.

Barr, J.A., Grove, T.L., 2010. AuPdFe ternary solution model and applications to understanding the fO_2 of hydrous, high-pressure experiments. Contributions to Mineralogy and Petrology 160, 631-643.

Barton, M., Hamilton, D.L., 1978. Water-saturated melting relations to 5 kilobars of three Leucite Hills lavas. Contributions to Mineralogy and Petrology 66, 41-49.

Benito, R., López-Ruiz, J., Cebriá, J.M., Hertogen, J., Doblas, M., Oyarzun, R., Demaiffe, D., 1999. Sr and O isotope constraints on source and crustal contamination in the high-K calc-alkaline and shoshonitic neogene volcanic rocks of SE Spain. Lithos 46, 773-802.

Bergman, S.C., 1987. Lamproites and other potassium-rich igneous rocks: a review of their occurrence, mineralogy and geochemistry. Geological Society, London, Special Publications 30, 103-190.

Beyer, C., Klemme, S., Wiedenbeck, M., Stracke, A., Vollmer, C., 2012. Fluorine in nominally fluorine-free mantle minerals: Experimental partitioning of F between olivine, orthopyroxene and silicate melts with implications for magmatic processes. Earth and Planetary Science Letters 337–338, 1-9.

Bézos, A., Humler, E., 2005. The Fe3+/ΣFe ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 711-725.

Blundy, J., Dalton, J., 2000. Experimental comparison of trace element partitioning between clinopyroxene and melt in carbonate and silicate systems, and implications for mantle metasomatism. Contributions to Mineralogy and Petrology 139, 356-371.

Blundy, J., Wood, B., 1994. Prediction of crystal-melt partition-coefficients from elastic-moduli. Nature 372, 452-454.

Blundy, J.D., Falloon, T.J., Wood, B.J., Dalton, J.A., 1995. Sodium partitioning between clinopyroxene and silicate melts. Journal of Geophysical Research 100, 15501-15515.

Blundy, J.D., Wood, B.J., Davies, A., 1996. Thermodynamics of rare earth element partitioning between clinopyroxene and melt in the system CaO-MgO-Al2O3-SiO2. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 359-364.

Bogatikov, V., Machotkin, I., Kononova, V., 1985. Lamproites and their place in the systematics of high-magnesium potassic rocks. Proceedings of the Russian Academy of Sciences 12, 3-10.

Borisov, A., Palme, H., 1996. Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts. Mineralogy and Petrology 56, 297-312.

Borom, M.P., Hanneman, R.E., 1967. Local Compositional Changes in Alkali Silicate Glasses during Electron Microprobe Analysis. Journal of Applied Physics 38, 2406-2407.

Bose, K., Ganguly, J., 1994. Thermogravimetric study of the dehydration kinetics of talc. American Mineralogist 79, 692-699.

Bose, K., Ganguly, J., 1995. Quartz-coesite transition revisited; reversed experimental determination at 500-1200 degrees C and retrieved thermochemical properties. American Mineralogist 80, 231-238.

Bottazzi, P., Tiepolo, M., Vannucci, R., Zanetti, A., Brumm, R., Foley, S.F., Oberti, R., 1999. Distinct site preferences for heavy and light REE in amphibole and the prediction of Amph/LDREE. Contributions to Mineralogy and Petrology 137, 36-45.

Bottinga, Y., Weill, D.F., 1970. Densities of liquid silicate systems calculated from partial molar volumes of oxide components. American Journal of Science 269, 169-182.

Boyd, F.R., England, J.L., 1960. Apparatus for Phase-Equilibrium Measurements at Pressures up to 50 Kilobars and Temperatures up to 1750°C. Journal of Geophysical Research 65, 741-748.

Brady, J.B., Cherniak, D.J., 2010. Diffusion in Minerals: An Overview of Published Experimental Diffusion Data. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 72, 899-920.

Bravo, M.S., O'Hara, M.J., 1975. Partial melting of phlogopite-bearing synthetic spinel- and garnet-lherzolites. Physics and Chemistry of the Earth 9, 845-854.

Brenan, J.M., Shaw, H.F., Ryerson, F.J., Phinney, D.L., 1995. Experimental determination of trace-element partitioning between pargasite and a synthetic hydrous andesitic melt. Earth and Planetary Science Letters 135, 1-11.

Brey, G., Green, D.H., 1977. Systematic study of liquidus phase relations in olivine melilitite + H_2O + CO_2 at high pressures and petrogenesis of an olivine melilitite magma. Contributions to Mineralogy and Petrology 61, 141-162.

C

Carman, J.H., 1974. Synthetic sodium phlogopite and its two hydrates: stabilities, properties, and mineralogic implications. American Mineralogist 59, 261-273.

Carmichael, I.S., Turner, F.J., Verhoogen, J., 1974. Igneous petrology. McGraw-Hill, New York.

Carmichael, I.S.E., Lange, R.A., Luhr, J.F., 1996. Minettes and related lavas in the Mascota volcanic field, Jalisco, Mexico. Contrib Mineral Petrol 124, 304-323.

Carroll, M.R., Webster, J.D., 1994. Solubilities of sulfur, noble gases, nitrogen, chlorine, and fluorine in magmas. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 30, 231-279.

Carswell, D.A., Gibb, F.G.F., 1987. Garnet lherzolite xenoliths in the kimberlites of northern Lesotho: revised P-T equilibration conditions and upper mantle Palaeogeotherm. Contributions to Mineralogy and Petrology 97, 473-487.

Cashman, K.V., 2013. Volatile Controls on Magma Ascent and Eruption, The State of the Planet: Frontiers and Challenges in Geophysics. American Geophysical Union, pp. 109-124.

Chemenda, A.I., Burg, J.-P., Mattauer, M., 2000. Evolutionary model of the Himalaya–Tibet system: geopoem based on new modelling, geological and geophysical data. Earth and Planetary Science Letters 174, 397-409.

Chou, I.M., 1986. Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures. American Journal of Science 286, 638-658.

Chung, S.-L., Chu, M.-F., Zhang, Y., Xie, Y., Lo, C.-H., Lee, T.-Y., Lan, C.-Y., Li, X., Zhang, Q., Wang, Y., 2005. Tibetan tectonic evolution inferred from spatial and temporal variations in post-collisional magmatism. Earth-Science Reviews 68, 173-196.

Chung, S.-L., Wang, K.-L., Crawford, A.J., Kamenetsky, V.S., Chen, C.-H., Lan, C.-Y., Chen, C.-H., 2001. High-Mg potassic rocks from Taiwan: implications for the genesis of orogenic potassic lavas. Lithos 59, 153-170.

Chung, S.-L., Yang, T.F., Lee, C.-Y., Chen, C.-H., 1995. The igneous provinciality in Taiwan: consequence of continental rifting superimposed by Luzon and Ryukyu subduction systems. Journal of Southeast Asian Earth Sciences 11, 73-80.

Conceição, R.V., Green, D.H., 2004. Derivation of potassic (shoshonitic) magmas by decompression melting of phlogopite+pargasite lherzolite. Lithos 72, 209-229.

Condamine, P., Médard, E., 2014. Experimental melting of phlogopite-bearing mantle at 1 GPa: Implications for potassic magmatism. Earth and Planetary Science Letters 397, 80-92.

Conticelli, S., D'Antonio, M., Pinarelli, L., Civetta, L., 2002. Source contamination and mantle heterogeneity in the genesis of Italian potassic and ultrapotassic volcanic rocks: Sr-Nd-Pb isotope data from Roman Province and Southern Tuscany. Mineralogy and Petrology 74, 189-222.

Conticelli, S., Peccerillo, A., 1992. Petrology and geochemistry of potassic and ultrapotassic volcanism in central Italy: petrogenesis and inferences on the evolution of the mantle sources. Lithos 28, 221-240.

Cooper, K.M., Reid, M.R., Dunbar, N.W., McIntosh, W.C., 2002. Origin of mafic magmas beneath northwestern Tibet: Constraints from ^{230}Th-^{238}U disequilibria. Geochemistry Geophysics Geosystems 3, 23.

D

Dalou, C., 2011. Fluorine and Chlorine fractionation in the sub-arc mantle: An experimental investigation. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand 664, 354.

Dalou, C., Koga, K.T., Shimizu, N., Boulon, J., Devidal, J.-L., 2011. Experimental determination of F and Cl partitioning between lherzolite and basaltic melt. Contributions to Mineralogy and Petrology.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. Nature 440, 659-662.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2007. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. Contributions to Mineralogy and Petrology 154, 647-661.

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., 2007. Partial Melting Experiments of Peridotite + CO_2 at 3 GPa and Genesis of Alkalic Ocean Island Basalts. Journal of Petrology 48, 2093-2124.

Davis, F.A., 2011. Determination of small melt fraction peridotite partial melts using Re foil melt traps. Ms Thesis, University of Minnesota, Minneapolis, 40.

Davis, F.A., Hirschmann, M.M., 2013. The effects of K_2O on the compositions of near-solidus melts of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of basalts from enriched mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology 166, 1029-1046.

Davis, F.A., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2011. The composition of the incipient partial melt of garnet peridotite at 3 GPa and the origin of OIB. Earth and Planetary Science Letters 308, 380-390.

Devine, J.D., Gardner, J.E., Brack, H.P., Layne, G.D., Rutherford, M.J., 1995. Comparison of microanalytical methods for estimating H_2O contents of silicic volcanic glasses. American Mineralogist 80, 319-328.

Di Matteo, V., Carroll, M.R., Behrens, H., Vetere, F., Brooker, R.A., 2004. Water solubility in trachytic melts. Chemical Geology 213, 187-196.

Di Muro, A., Villemant, B., Montagnac, G., Scaillet, B., Reynard, B., 2006. Quantification of water content and speciation in natural silicic glasses (phonolite, dacite, rhyolite) by confocal micro-Raman spectroscopy. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 2868-2884.

Dixon, J.E., Clague, D.A., Wallace, P., Poreda, R., 1997. Volatiles in Alkalic Basalts form the North Arch Volcanic Field, Hawaii: Extensive Degassing of Deep Submarine-erupted Alkalic Series Lavas. Journal of Petrology 38, 911-939.

Dixon, J.E., Stolper, E.M., Holloway, J.R., 1995. An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part I: Calibration and Solubility Models. Journal of Petrology 36, 1607-1631.

Dooley, D.F., Patino Douce, A.E., 1996. Fluid-absent melting of F-rich phlogopite+rutile+quartz. American Mineralogist 81, 202-212.

Duggen, S., Hoernle, K., van Den Bogaard, P., Garbe-Schönberg, D., 2005. Post-Collisional Transition from Subduction-to Intraplate-type Magmatism in the Westernmost Mediterranean: Evidence for Continental-Edge Delamination of Subcontinental Lithosphere. Journal of Petrology 46, 1155-1201.

Dungan, M.A., Long, P.E., Rhodes, J.M., 1978. Magma mixing at mid-ocean ridges: Evidence from legs 45 and 46-DSDP. Geophysical Research Letters 5, 423-425.

E

Edgar, A.D., 1980. Role of subduction in the genesis of leucite-bearing rocks: Discussion. Contributions to Mineralogy and Petrology 73, 429-431.

Edgar, A.D., Arima, M., 1985. Fluorine and chlorine contents of phlogopites crystallized from ultrapotassic rock compositions in high pressure experiments; implication for halogen reservoirs in source regions. American Mineralogist 70, 529-536.

Edgar, A.D., Green, D.H., Hibberson, W.O., 1976. Experimental Petrology of a Highly Potassic Magma. Journal of Petrology 17, 339-356.

Edgar, A.D., Pizzolato, L.A., 1995. An experimental study of partitioning of fluorine between K-richterite, apatite, phlogopite, and melt at 20 kbar. Contributions to Mineralogy and Petrology 121, 247-257.

Edgar, A.D., Pizzolato, L.A., Sheen, J., 1996. Fluorine in igneous rocks and minerals with emphasis on ultrapotassic mafic and ultramafic magmas and their mantle source regions. Mineralogical Magazine 60, 243-257.

Edgar, A.D., Vukadinovic, D., 1992. Implications of experimental petrology to the evolution of ultrapotassic rocks. Lithos 28, 205-220.

Edwards, C., Menzies, M., Thirwall, M., 1991. Evidence from Muriah, Indonesia, for the Interplay of Supra-Subduction Zone and Intraplate Processes in the Genesis of Potassic Alkaline Magmas. Journal of Petrology 32, 555-592.

Edwards, C.M.H., Menzies, M.A., Thirlwall, M.F., Morris, J.D., Leeman, W.P., Harmon, R.S., 1994. The Transition to Potassic Alkaline Volcanism in Island Arcs: The Ringgit—Beser Complex, East Java, Indonesia. Journal of Petrology 35, 1557-1595.

Egorov, K.N., Solov'eva, L.V., Kovach, V.P., Men'shagin, Y.V., Maslovskaya, M.N., Sekerin, A.P., Bankovskaya, E.V., 2006. Petrological features of olivine-phlogopite lamproites of the Sayan region: Evidence from Sr-Nd isotope and ICP-MS trace-element data. Geochemistry International 44, 729-735.

Ekström, T.K., 1972. The distribution of fluorine among some coexisting minerals. Contributions to Mineralogy and Petrology 34, 192-200.

Elkins-Tanton, L.T., Grove, T.L., 2003. Evidence for deep melting of hydrous metasomatized mantle: Pliocene high-potassium magmas from the Sierra Nevadas. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 108, 2350.

Erlank, A.J., Waters, F.G., Hawkesworth, C.J., Haggerty, S.E., Allsopp, H.L., Rickard, R.S., Menzies, M.A., 1987. Evidence for Mantle Metasomatism in Peridotite Nodules from the Kimberley Pipes, South Africa, in: Menzies, A.H., Hawkesworth, C.J. (Eds.), Mantle Metasomatism. Academic Press, pp. 221-311.

Ersoy, Y.E., Palmer, M.R., Uysal, İ., Gündoğan, İ., 2014. Geochemistry and petrology of the Early Miocene lamproites and related volcanic rocks in the Thrace Basin, NW Anatolia. Journal of Volcanology and Geothermal Research 283, 143-158.

F

Fabbrizio, A., Schmidt, M.W., Günther, D., Eikenberg, J., 2010. Ra-partitioning between phlogopite and silicate melt and $^{226}Ra/Ba$–$^{230}Th/Ba$ isochrons. Lithos 114, 121-131.

Falloon, T.J., Danyushevsky, L.V., 2000. Melting of Refractory Mantle at 1·5, 2 and 2·5 GPa under Anhydrous and H2O-undersaturated Conditions: Implications for the Petrogenesis of High-Ca Boninites and the Influence of Subduction Components on Mantle Melting. Journal of Petrology 41, 257-283.

Falloon, T.J., Danyushevsky, L.V., Green, D.H., 2001. Peridotite Melting at 1 GPa: Reversal Experiments on Partial Melt Compositions Produced by Peridotite-Basalt Sandwich Experiments. Journal of Petrology 42, 2363-2390.

Falloon, T.J., Green, D.H., 1986. Glass inclusions in magnesian olivine phenocrysts from Tonga: evidence for highly refractory parental magmas in the Tongan arc. Earth and Planetary Science Letters 81, 95-103.

Falloon, T.J., Green, D.H., 1987. Anhydrous Partial Melting of MORB Pyrolite and Other Peridotite Compositions at 10 kbar: Implications for the Origin of Primitive MORB Glasses. Mineralogy and Petrology 37, 181-219.
Falloon, T.J., Green, D.H., 1988. Anhydrous Partial Melting of Peridotite from 8 to 35 kb and the Petrogenesis of MORB. Journal of Petrology Special Volume, 379-414.
Falloon, T.J., Green, D.H., 1989. The solidus of carbonated, fertile peridotite. Earth and Planetary Science Letters 94, 364-370.
Falloon, T.J., Green, D.H., Danyushevsky, L.V., Faul, U.H., 1999. Peridotite Melting at 1·0 and 1·5 GPa: an Experimental Evaluation of Techniques using Diamond Aggregates and Mineral Mixes for Determination of Near-solidus Melts. Journal of Petrology 40, 1343-1375.
Falloon, T.J., Green, D.H., Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., 2008. The Composition of Near-solidus Partial Melts of Fertile Peridotite at 1 and 1·5 GPa: Implications for the Petrogenesis of MORB. Journal of Petrology 49, 591-613.
Falloon, T.J., Green, D.H., Hatton, C.J., Harris, K.L., 1988. Anhydrous Partial Melting of a Fertile and Depleted Peridotite from 2 to 30 kb and Application to Basalt Petrogenesis. Journal of Petrology 29, 1257-1282.
Falloon, T.J., Green, D.H., O'Neill, H.S.C., Ballhaus, C.G., 1996. Quests for low-degree mantle melts. Nature 381, 285-285.
Feldstein, S.N., Lange, R.A., 1999. Pliocene Potassic Magmas from the Kings River Region, Sierra Nevada, California: Evidence for Melting of a Subduction-Modified Mantle. Journal of Petrology 40, 1301-1320.
Filiberto, J., Wood, J., Dasgupta, R., Shimizu, N., Le, L., Treiman, A.H., 2012. Effect of fluorine on near-liquidus phase equilibria of an Fe–Mg rich basalt. Chemical Geology 312–313, 118-126.
Flanagan, F.J., 1984. Three USGS mafic rock reference samples, W-2, DNC-1, and BIR-1. US Government Printing Office.
Flower, M.F.J., 1971. Evidence for the Role of Phlogopite in the Genesis of Alkali Basalts. Contributions to Mineralogy and Petrology 32, 126-137.
Foley, S., 1991. High-pressure stability of the fluor- and hydroxy-endmembers of pargasite and K-richterite. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 2689-2694.
Foley, S., 1992. Petrological characterization of the source components of potassic magmas: geochemical and experimental constraints. Lithos 28, 187-204.
Foley, S., 1992. Vein-plus-wall-rock melting mechanisms in the lithosphere and the origin of potassic alkaline magmas. Lithos 28, 435-453.
Foley, S., Peccerillo, A., 1992. Potassic and ultrapotassic magmas and their origin. Lithos 28, 181-185.
Foley, S.F., 1989. Experimental constraints on phlogopite chemistry in lamproites : 1. The effect of water activity and oxygen fugacity. European Journal of Mineralogy 1, 411-426.
Foley, S.F., Taylor, W.R., Green, D.H., 1986. The effect of fluorine on phase relationships in the system $KAlSiO_4$-Mg_2SiO_4-SiO_2 at 28 kbar and the solution mechanism of fluorine in silicate melts. Contributions to Mineralogy and Petrology 93, 46-55.
Foley, S.F., Taylor, W.R., Green, D.H., 1986. The role of fluorine and oxygen fugacity in the genesis of the ultrapotassic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology 94, 183-192.
Foley, S.F., Venturelli, G., Green, D.H., Toscani, L., 1987. The ultrapotassic rocks: Characteristics, classification, and constraints for petrogenetic models. Earth-Science Reviews 24, 81-134.
Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E., 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO2 and H2O between 40 and 60 kbar. Lithos 112, 274-283.
Francomme, J., 2013. Rôle du Fluor dans la Fusion du Manteau métasomatisé. Ma Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 25.
Fraser, K.J., Hawkesworth, C.J., 1992. The petrogenesis of group 2 ultrapotassic kimberlites from Finsch Mine, South Africa. Lithos 28, 327-345.
Freda, C., Baker, D.R., Ottolini, L., 2001. Reduction of water loss from gold-palladium capsules during piston-cylinder experiments by use of pyrophyllite powder. American Mineralogist 86, 234-237.
Frost, D.J., 2006. The Stability of Hydrous Mantle Phases. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 62, 243-271.

Frost, D.J., McCammon, C.A., 2008. The Redox State of Earth's Mantle. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 36, 389-420.
Fujii, T., Scarfe, C.M., 1985. Composition of liquids coexisting with spinel lherzolite at 10 kbar and the genesis of MORBs. Contributions to Mineralogy and Petrology 90, 18-28.
Fumagalli, P., Zanchetta, S., Poli, S., 2009. Alkali in phlogopite and amphibole and their effects on phase relations in metasomatized peridotites: a high-pressure study. Contributions to Mineralogy and Petrology 158, 723-737.
Funk, S.P., Luth, R.W., 2012. An experimental study of a minette from the Milk River area, southern Alberta, Canada. Contributions to Mineralogy and Petrology 164, 999-1009.
Funk, S.P., Luth, R.W., 2013. Melting phase relations of a mica–clinopyroxenite from the Milk River area, southern Alberta, Canada. Contributions to Mineralogy and Petrology, 1-17.

G

Gaeta, M., Freda, C., Marra, F., Di Rocco, T., Gozzi, F., Arienzo, I., Giaccio, B., Scarlato, P., 2011. Petrology of the most recent ultrapotassic magmas from the Roman Province (Central Italy). Lithos 127, 298-308.
Gaetani, G.A., 2004. The influence of melt structure on trace element partitioning near the peridotite solidus. Contributions to Mineralogy and Petrology 147.
Gaetani, G.A., Grove, T.L., 1995. Partitioning of rare earth elements between clinopyroxene and silicate melt Crystal-chemical controls. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 1951-1962.
Gaetani, G.A., Grove, T.L., 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. Contributions to Mineralogy and Petrology 131, 323-346.
Gagnon, J.E., Fryer, B.J., Samson, I.M., Williams-Jones, A.E., 2008. Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 23, 1529-1537.
Gamberini, F., Valdrè, G., 1995. Preparative Method and Analysis by OM, SEM and EPMA of Porous, Brittle and Low Permeability Rocks and Materials: The Case of Pumices. Microscopy Microanalysis Microstructures 6, 573-586.
Gao, S., Liu, X., Yuan, H., Hattenford, B., Günther, D., Chen, L., Hu, S., 2002. Determination of forty two major and trace elements in USGS and NIST SRM glasses by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. Geostandards Newsletter 26, 181-196.
Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., Kress III, V.C., 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, 36.
Ghiorso, M.S., Sack, R.O., 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology 119, 197-212.
Giannetti, B., Luhr, J.F., 1990. Phlogopite-clinopyroxenite nodules from high-K magmas, Roccamonfina Volcano, Italy: evidence for a low-pressure metasomatic origin. Earth and Planetary Science Letters 101, 404-424.
Gilbert, M.C., 1969. Reconnaissance study of the stability of amphiboles at high pressure. Carnegie Inst. Washington Yearb 67, 167-170.
Gilbert, M.C., Helz, R.T., Popp, R.K., Spear, F.S., 1982. Experimental studies of amphibole stability. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 9B, 229-354.
Giordano, D., Romano, C., Dingwell, D.B., Poe, B., Behrens, H., 2004. The combined effects of water and fluorine on the viscosity of silicic magmas. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 5159-5168.
Giordano, D., Russell, J.K., Dingwell, D.B., 2008. Viscosity of magmatic liquids: A model. Earth and Planetary Science Letters 271, 123-134.
Goncharov, A., Ionov, D., 2012. Redox state of deep off-craton lithospheric mantle: new data from garnet and spinel peridotites from Vitim, southern Siberia. Contributions to Mineralogy and Petrology 164, 731-745.

Green, D.H., 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. Earth and Planetary Science Letters 19, 37-53.
Green, T.H., Blundy, J.D., Adam, J., Yaxley, G.M., 2000. SIMS determination of trace element partition coefficients between garnet, clinopyroxene and hydrous basaltic liquids at 2-7.5 GPa and 1080-1200°C. Lithos 53, 165-187.
Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W., Médard, E., 2006. The influence of H_2O on mantle wedge melting. Earth and Planetary Science Letters 249, 74-89.
Grove, T.L., Holbig, E.S., Barr, J.A., Till, C.B., Krawczynski, M.J., 2013. Melts of garnet lherzolite: experiments, models and comparison to melts of pyroxenite and carbonated lherzolite. Contributions to Mineralogy and Petrology 166, 887-910.
Grove, T.L., Kinzler, R.J., Bryan, W.B., 1990. Natural and experimental phase relations of lavas from Serocki volcano. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 106/109, 9-17.
Grove, T.L., Till, C.B., Lev, E., Chatterjee, N., Médard, E., 2009. Kinematic variables and water transport control the formation and location of arc volcanoes. Nature 459, 694-697.
Guo, J., Green, T.H., 1990. Experimental study of barium partitioning between phlogopite and silicate liquid at upper-mantle pressure and temperature. Lithos 24, 83-95.
Guo, Z., Hertogen, J., Liu, J., Pasteels, P., Boven, A., Punzalan, L., He, H., Luo, X., Zhang, W., 2005. Potassic Magmatism in Western Sichuan and Yunnan Provinces, SE Tibet, China: Petrological and Geochemical Constraints on Petrogenesis. Journal of Petrology 46, 33-78.
Guo, Z., Wilson, M., Liu, J., Mao, Q., 2006. Post-collisional, Potassic and Ultrapotassic Magmatism of the Northern Tibetan Plateau: Constraints on Characteristics of the Mantle Source, Geodynamic Setting and Uplift Mechanisms. Journal of Petrology 47, 1177-1220.
Gupta, A.K., 2015. Origin of Potassium-rich Silica-deficient Igneous Rocks. Springer India, New Delhi.

H

Hall, L., 1999. The effect of water on mantle melting. PhD Thesis, University of Bristol, Bristol, 159.
Hall, L.J., Brodie, J., Wood, B.J., Carroll, M.R., 2004. Iron and water losses from hydrous basalts contained in $Au_{80}Pd_{20}$ capsules at high pressure and temperature. Mineralogical Magazine 68, 75-81.
Hammouda, T., Laporte, D., 2000. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. Geology 28, 283-285.
Harlow, G.E., 2003. Diopside+ F-rich phlogopite at high P and T: Systematics, crystal chemistry and the stability of KMgF3, clinohumite and chondrodite. American Mineralogist 88, 1625-1625.
Harlow, G.E., Davies, R., 2004. Status report on stability of K-rich phases at mantle conditions. Lithos 77, 647-653.
Harris, N.B.W., Kelley, S., Okay, A.I., 1994. Post-collision magmatism and tectonics in northwest Anatolia. Contributions to Mineralogy and Petrology 117, 241-252.
Hart, S.R., Dunn, T., 1993. Experimental cpx/melt partitioning of 24 trace elements. Contributions to Mineralogy and Petrology 113, 1-8.
Hirose, K., 1997. Melting experiments on lherzolite KLB-1 under hydrous conditions and generation of high-magnesian andesitic melts. Geology 25, 42-44.
Hirose, K., 1997. Partial melt compositions of carbonated peridotite at 3 GPa and role of CO_2 in alkali-basalt magma generation. Geophysical Research Letters 24, 2837-2840.
Hirose, K., Kawamoto, T., 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H_2O on the genesis of basaltic magmas Earth and Planetary Science Letters 133, 463-473.
Hirose, K., Kushiro, I., 1993. Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. Earth and Planetary Science Letters 114, 477-489.
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, M.M., 2000. Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition. Geochemistry Geophysics Geosystems 1.
Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper, E.M., 1998. The effect of alkalis on the silica content of mantle-derived melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 883-902.
Hirschmann, M.M., Dasgupta, R., 2007. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. I. Theoretical considerations. Contributions to Mineralogy and Petrology 154, 635-645.
Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Davis, F.A., Gordon, S.M., Mukherjee, S., Grove, T.L., Krawczynski, M., Medard, E., Till, C.B., 2008. Library of Experimental Phase Relations (LEPR): A database and Web portal for experimental magmatic phase equilibria data. Geochemistry Geophysics Geosystems 9, Q03011.
Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Wasylenki, L.E., Asimow, P.D., Stolper, E.M., 1998. Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. I. Review of Methods and Comparison with Experiments. Journal of Petrology 39, 1091-1115.
Hirschmann, M.M., Kogiso, T., Baker, M.B., Stolper, E.M., 2003. Alkalic magmas generated by partial melting of garnet pyroxenite. Geology 31, 481-484.
Hirschmann, M.M., Stolper, E.M., 1996. A possible role for garnet pyroxenite in the origin of the "garnet signature" in MORB. Contributions to Mineralogy and Petrology 124, 185-208.
Hoffer, G., 2008. Fusion partielle d'un manteau métasomatisé par un liquide adakitique : Approches géochimique et expérimentale de la genèse et de l'évolution des magmas de l'arrière-arc équatorien. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 334.
Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. Earth and Planetary Science Letters 90, 297-314.
Holbig, E.S., Grove, T.L., 2008. Mantle melting beneath the Tibetan Plateau: Experimental constraints on ultrapotassic magmatism. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 113, B04210.
Holloway, J.R., 1973. The system pargasite-H_2O-CO_2: a model for melting of a hydrous mineral with a mixed-volatile fluid—I. Experimental results to 8 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta 37, 651-666.
Holloway, J.R., Ford, C.E., 1975. Fluid-absent melting of the fluoro-hydroxy amphibole pargasite to 35 kilobars. Earth and Planetary Science Letters 25, 44-48.
Holloway, J.R., Wood, B.J., 1988. Simulating the Earth, Experimental Geochemistry. Unwin Hyman, Boston, p. 196.
Holmes, A., 1937. The petrology of katungite. Geological Magazine 74, 200-219.
Holmes, A., 1950. Petrogenesis of katungite and its associates. American Mineralogist 35, 772-792.
Huang, F., Lundstrom, C., McDonough, W., 2006. Effect of melt structure on trace-element partitioning between clinopyroxene and silicic, alkaline, aluminous melts. American Mineralogist 91, 1385-1400.
Huang, X.-L., Niu, Y., Xu, Y.G., Chen, L.-L., Yang, Q.-J., 2010. Mineralogical and Geochemical Constraints on the Petrogenesis of Post-collisional Potassic and Ultrapotassic Rocks from Western Yunnan, SW China. Journal of Petrology 51, 1617-1654.
Huckenholz, H.G., Gilbert, M.C., Kunzmann, T., 1992. Stability and phase relations of calcic amphiboles crystallized from magnesio-hastingsite compositions in the 1 to 45 kbar pressure range. Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen 164, 229-268.
Hudgins, T.R., Mukasa, S.B., Simon, A.C., Moore, G., Barifaijo, E., 2015. Melt inclusion evidence for CO_2-rich melts beneath the western branch of the East African Rift: implications for long-term storage of volatiles in the deep lithospheric mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology 169, 1-18.
Huebner, J.S., 1971. Buffering Techniques for Hydrostatic Systems at Elevated Pressures, in: Ulmer, G. (Ed.), Research Techniques for High Pressure and High Temperature. Springer Berlin Heidelberg, pp. 123-177.
Humayun, M., Davis, F.A., Hirschmann, M.M., 2010. Major element analysis of natural silicates by laser ablation ICP-MS. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25, 998-1005.
Humayun, M., Simon, S.B., Grossman, L., 2007. Tungsten and hafnium distribution in calcium–aluminum inclusions (CAIs) from Allende and Efremovka. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 4609-4627.

Hussak, E., 1890. Über Leucit-Pseudokrystalle in Phonolith (Tinguait) der Serre de Tingua, Estado Rio de Janeiro, Brazil. Neues Jahrbuch für Mineralogie 1, 166-169.

I

Iddings, J.P., 1895. Absarokite-Shoshonite-Banakite Series. The Journal of Geology 3, 935-959.

Inoue, T., Irifune, T., Yurimoto, H., Miyagi, I., 1998. Decomposition of K-amphibole at high pressures and implications for subduction zone volcanism. Physics of the Earth and Planetary Interiors 107, 221-231.

Ionov, D.A., Wood, B.J., 1992. The oxidation state of subcontinental mantle: oxygen thermobarometry of mantle xenoliths from central Asia. Contributions to Mineralogy and Petrology 111, 179-193.

J

Jakobsson, S., Oskarsson, N., 1994. The system C-O in equilibrium with graphite at high pressure and temperature: An experimental study. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 9-17.

Jaques, A.L., Green, D.H., 1980. Anhydrous melting of peridotite at 0–15 Kb pressure and the genesis of tholeiitic basalts. Contributions to Mineralogy and Petrology 73, 287-310.

Jaques, A.L., Lewis, J.D., Smith, C.B., 1986. The kimberlites and lamproites of Western Australia. GPO.

Jochum, K.P., Dingwell, D.B., Rocholl, A., Stoll, B., Hofmann, A.W., Becker, S., Besmehn, A., Bessette, D., Dietze, H.J., Dulski, P., Erzinger, J., Hellebrand, E., Hoppe, P., Horn, I., Janssens, K., Jenner, G.A., Klein, M., McDonough, W.F., Maetz, M., Mezger, K., Müker, C., Nikogosian, I.K., Pickhardt, C., Raczek, I., Rhede, D., Seufert, H.M., Simakin, S.G., Sobolev, A.V., Spettel, B., Straub, S., Vincze, L., Wallianos, A., Weckwerth, G., Weyer, S., Wolf, D., Zimmer, M., 2000. The Preparation and Preliminary Characterisation of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. Geostandards Newsletter 24, 87-133.

Johannes, W., Bell, P.M., Mao, H.K., Boettche.Al, Chipman, D.W., Hays, J.F., Newton, R.C., Seifert, F., 1971. Interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using albite breakdown reaction. Contributions to Mineralogy and Petrology 32, 24-&.

Johannsen, A., 1939. A Descriptive Petrography of the Igneous Rocks: Volume 1. Introduction, Textures, Classifications and Glossary. University of Chicago Press.

Johnson, K.T.M., Kushiro, I., 1992. Segregation of high pressure partial melts from peridotite using aggregates of diamond: A New experimental approach. Geophysical Research Letters 19, 1703-1706.

Joplin, G.A., 1968. The shoshonite association: A review. Journal of the Geological Society of Australia 15, 275-294.

Judd, J., 1887. On the discovery of leucite in Australia. Mineral Mag 7, 194-195.

K

Kaeser, B., Olker, B., Kalt, A., Altherr, R., Pettke, T., 2009. Pyroxenite xenoliths from Marsabit (Northern Kenya): evidence for different magmatic events in the lithospheric mantle and interaction between peridotite and pyroxenite. Contributions to Mineralogy and Petrology 157, 453-472.

Kägi, R., Müntener, O., Ulmer, P., Ottolini, L., 2005. Piston-cylinder experiments on H_2O undersaturated Fe-bearing systems: An experimental setup approaching fO_2 conditions of natural calc-alkaline magmas. American Mineralogist 90, 708-717.

Kamenetsky, V.S., Métrich, N., Cioni, R., 1995. Potassic primary melts of Vulsini (Roman Province): evidence from mineralogy and melt inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 120, 186-196.

Katz, R.F., Spiegelman, M., Langmuir, C.H., 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting. Geochemistry Geophysics Geosystems 4, 19.
Kawamoto, T., 2004. Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H2O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions. Physics of the Earth and Planetary Interiors 143–144, 387-395.
Kawamoto, T., 2006. Hydrous phases and water transport in the subducting slab. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 62, 273-289.
Kawamoto, T., Hirose, K., 1994. Au-Pd sample containers for melting experiments on iron and water bearing systems. European Journal of Mineralogy 6, 381-385.
Kawamoto, T., Holloway, J.R., 1997. Melting Temperature and Partial Melt Chemistry of H_2O-Saturated Mantle Peridotite to 11 Gigapascals. Science 276, 240-243.
Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Sen, G., Fei, Y., 2004. High-pressure melting experiments on garnet clinopyroxenite and the alkalic to tholeiitic transition in ocean-island basalts. Earth and Planetary Science Letters 223, 365-379.
Kincaid, C., Silver, P., 1996. The role of viscous dissipation in the orogenic process. Earth and Planetary Science Letters 142, 271-288.
Kind, R., Yuan, X., Saul, J., Nelson, D., Sobolev, S.V., Mechie, J., Zhao, W., Kosarev, G., Ni, J., Achauer, U., Jiang, M., 2002. Seismic Images of Crust and Upper Mantle Beneath Tibet: Evidence for Eurasian Plate Subduction. Science 298, 1219-1221.
King, P.L., Vennemann, T.W., Holloway, J.R., Hervig, R.L., Lowenstern, J.B., Forneris, J.F., 2002. Analytical techniques for volatiles: A case study using intermediate (andesitic) glasses. American Mineralogist 87, 1077-1089.
Kinzler, R.J., 1997. Melting of mantle peridotite at pressures approaching the spinel to garnet transition: Application to mid-ocean ridge basalt petrogenesis. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 102, 853-874.
Klemme, S., Günther, D., Hametner, K., Prowatke, S., Zack, T., 2006. The partitioning of trace elements between ilmenite, ulvospinel, armalcolite and silicate melts with implications for the early differentiation of the moon. Chemical Geology 234, 251-263.
Kogiso, T., Hirschmann, M.M., 2001. Experimental study of clinopyroxenite partial melting and the origin of ultra-calcic melt inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 142, 347-360.
Konzett, J., Fei, Y., 2000. Transport and Storage of Potassium in the Earth's Upper Mantle and Transition Zone: an Experimental Study to 23 GPa in Simplified and Natural Bulk Compositions. Journal of Petrology 41, 583-603.
Konzett, J., Sweeney, R.J., Thompson, A.B., Ulmer, P., 1997. Potassium Amphibole Stability in the Upper Mantle: an Experimental Study in a Peralkaline KNCMASH System to 8.5 GPa. Journal of Petrology 38, 537-568.
Konzett, J., Ulmer, P., 1999. The Stability of Hydrous Potassic Phases in Lherzolitic Mantle—an Experimental Study to 9.5 GPa in Simplified and Natural Bulk Compositions. Journal of Petrology 40, 629-652.
Kress, V.C., Carmichael, I.S.E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe_2O_3 and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. Contributions to Mineralogy and Petrology 108, 82-92.
Kuehner, S.M., Edgar, A.D., Arima, M., 1981. Petrogenesis of the ultrapotassic rocks from the Leucite Hills, Wyoming. American Mineralogist 66, 663-677.
Kushiro, I., 1968. Compositions of Magmas Formed by Partial Zone Melting of the Earth's Upper Mantle. Journal of Geophysical Research 73, 619-634.
Kushiro, I., 1970. Stability of amphibole and phlogopite in the upper mantle. Carnegie Inst Washington Yearb 68, 245-247.
Kushiro, I., 1972. Effect of Water on the Composition of Magmas Formed at High Pressures. Journal of Petrology 13, 311-334.
Kushiro, I., 1975. On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis; regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. American Journal of Science 275, 411-431.

Kushiro, I., 1996. Partial melting of a fertile mantle peridotite at high pressures: An experimental study using aggregates of diamond, Earth Processes: Reading the Isotopic Code. AGU, Washington, DC, pp. 109-122.
Kushiro, I., Hirose, K., 1992. Experimental determination of composition of melt formed by equilibrium partial melting of peridotite at high pressures using aggregates of diamond grains. 68, 63-68.
Kushiro, I., J., W.M., 1998. Mg-Fe partitioning between olivine and mafic-ultramafic melts. Geophysical Research Letters 25, 2337-2340.
Kushiro, I., Mysen, B.O., 2002. A possible effect of melt structure on the Mg-Fe^{2+} partitioning between olivine and melt. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2267-2272.
Kushiro, I., Syono, Y., Akimoto, S., 1967. Stability of phlogopite at high pressures and possible presence of phlogopite in the Earth's upper mantle. Earth and Planetary Science Letters 3, 197-203.

L

Lambart, S., 2010. Rôle des hétérogénéités mantelliques dans la genèse des MORB : Etude expérimentale de la fusion partielle des pyroxénites et des interactions magma/roche à haute pression. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand 633.
Lambart, S., Laporte, D., Schiano, P., 2009. An experimental study of pyroxenite partial melts at 1 and 1.5 GPa: Implications for the major-element composition of Mid-Ocean Ridge Basalts. Earth and Planetary Science Letters 288, 335-347.
Landsberg, G., Mandelstam, L., 1928. Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. Naturwissenschaften 16, 557-558.
Lange, R.A., 1994. The Effect of H_2O, CO_2 and F on the Density and Viscosity of Silicate Melts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 30, 331-370.
Lange, R.A., Carmichael, I.S.E., 1987. Densities of Na_2O-K_2O-MgO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2 liquids: New measurements and derived partial molar properties. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 2931-2946.
Laporte, D., Lambart, S., Schiano, P., Ottolini, L., 2014. Experimental derivation of nepheline syenite and phonolite liquids by partial melting of upper mantle peridotites. Earth and Planetary Science Letters 404, 319-331.
Laporte, D., Toplis, M.J., 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. Contributions to Mineralogy and Petrology 146, 463-484.
Lathe, C., Koch-Müller, M., Wirth, R., Van Westrenen, W., Mueller, H.-J., Schilling, F., Lauterjung, J., 2005. The influence of OH in coesite on the kinetics of the coesite-quartz phase transition. American Mineralogist 90, 36-43.
LaTourrette, T., Hervig, R.L., Holloway, J.R., 1995. Trace element partitioning between amphibole, phlogopite, and basanite melt. Earth and Planetary Science Letters 135, 13-30.
Le Bas, M.J., Le Maitre, R.W., 1986. A chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali-silica diagram. Journal of Petrology 27, 745-750.
Le Maitre, R.W., Streckeisen, A., Zanettin, B., 2002. Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission of the Systematics of Igneous Rocks.
Le Voyer, M., Rose-Koga, E.F., Shimizu, N., Grove, T.L., Schiano, P., 2010. Two contrasting H_2O-rich components in primary melt inclusions from Mount Shasta. Journal of Petrology 51, 1571-1595.
Leake, B.E., Woolley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W., Youzhi, G., 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the subcommittee on amphiboles of the International Mineralogical Association, commission on new minerals and mineral names. The Canadian Mineralogist 35, 219-246.

Leake, B.E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Burke, E.A.J., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., C., S.J., Stephenson, N.C.N., Whittaker, E.J.W., 2004. Nomenclature of amphiboles: Additions and revisions to the International Mineralogical Association's amphibole nomenclature. American Mineralogist 89, 883-887.

Lesher, C.E., Walker, D., 1988. Cumulate maturation and melt migration in a temperature gradient. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 93, 10295-10311.

Lipman, P.W., Sisson, T.W., Ui, T., Naka, J., 2000. In search of ancestral Kilauea volcano. Geology 28, 1079-1082.

Lloyd, F.E., Arima, M., Edgar, A.D., 1985. Partial melting of a phlogopite-clinopyroxenite nodule from south-west Uganda: an experimental study bearing on the origin of highly potassic continental rift volcanics. Contributions to Mineralogy and Petrology 91, 321-329.

Lundstrom, C.C., 2003. An experimental investigation of the diffusive infiltration of alkalis into partially molten peridotite: Implications for mantle melting processes. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 4, 8614.

Lustrino, M., Wilson, M., 2007. The circum-Mediterranean anorogenic Cenozoic igneous province. Earth-Science Reviews 81, 1-65.

Luth, R.W., 1997. Experimental study of the system phlogopite-diopside from 3.5 to 17 GPa. American Mineralogist 82, 1198-1209.

M

Mallik, A., Nelson, J., Dasgupta, R., 2015. Partial melting of fertile peridotite fluxed by hydrous rhyolitic melt at 2–3 GPa: implications for mantle wedge hybridization by sediment melt and generation of ultrapotassic magmas in convergent margins. Contributions to Mineralogy and Petrology 169, 1-24.

Maria, A.H., Luhr, J.F., 2008. Lamprophyres, Basanites, and Basalts of the Western Mexican Volcanic Belt: Volatile Contents and a Vein–Wallrock Melting Relationship. Journal of Petrology 49, 2123-2156.

Marianelli, P., Métrich, N., Santacroce, R., Sbrana, A., 1995. Mafic magma batches at Vesuvius: a glass inclusion approach to the modalities of feeding stratovolcanoes. Contributions to Mineralogy and Petrology 120, 159-169.

Massonne, H.-J., 1992. Evidence for low-temperature ultrapotassic siliceous fluids in subduction zone environments from experiments in the system K2O□MgO□Al2O3□SiO2□H2O (KMASH). Lithos 28, 421-434.

Maumus, J., Laporte, D., Schiano, P., 2004. Dihedral angle measurements and infiltration property of SiO_2-rich melts in mantle peridotite assemblages. Contributions to Mineralogy and Petrology 148, 1-12.

McDade, P., Blundy, J.D., Wood, B.J., 2003. Trace element partitioning between mantle wedge peridotite and hydrous MgO-rich melt. American Mineralogist 88, 1825-1831.

McDade, P., Wood, B.J., 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., 1985. The extraction of magma from the crust and mantle. Earth and Planetary Science Letters 74, 81-91.

McKenzie, D., 1989. Some remarks on the movement of small melt fractions in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 95, 53-72.

McMillan, P.F., Hofmeister, A., 1988. Infrared and Raman spectroscopy. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 18, 99-159.

Médard, E., 2004. Genèse de magmas riches en calcium dans les zones de subduction et sous les rides médio-océaniques : approche expérimentale. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand 419, 230.

Médard, E., Schmidt, M.W., Schiano, P., 2004. Liquidus surfaces of ultracalcic primitive melts: formation conditions and sources. Contributions to Mineralogy and Petrology 148, 201-215.

Médard, E., Schmidt, M.W., Schiano, P., Ottolini, L., 2006. Melting of Amphibole-bearing Wehrlites: an Experimental Study on the Origin of Ultra-calcic Nepheline-normative Melts. Journal of Petrology 47, 481-504.

Melzer, S., Foley, S.F., 2000. Phase relations and fractionation sequences in potassic magma series modelled in the system $CaMgSi_2O_6$-$KAlSiO_4$-Mg_2SiO_4-SiO_2-F_2O_{-1} at 1 bar to 18 kbar. Contributions to Mineralogy and Petrology 138, 186-197.

Mengel, K., Green, D.H., 1989. Stability of amphibole and phlogopite in metasomatized peridotite under water-saturated and water-undersaturated conditions. Kimberlites and related rocks 1, 571-581.

Menzies, M., Rogers, N., Tindle, A., Hawkesworth, C., 1987. Metasomatic and Enrichment Processes in Lithospheric Peridotites, an Effect of Asthenosphere-Lithosphere Interaction, in: Menzies, M.A., Hawkesworth, C.J. (Eds.), Mantle Metasomatism, pp. 313-361.

Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R., Montagnac, G., 2009. Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in alumino-silicate glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 197-217.

Miller, C., Schuster, R., Klötzli, U., Frank, W., Purtscheller, F., 1999. Post-Collisional Potassic and Ultrapotassic Magmatism in SW Tibet: Geochemical and Sr–Nd–Pb–O Isotopic Constraints for Mantle Source Characteristics and Petrogenesis. Journal of Petrology 40, 1399-1424.

Millhollen, G.L., Irving, A.J., Wyllie, P.J., 1974. Melting interval of peridotite with 5.7 per cent water to 30 kilobars. The Journal of Geology 82, 575-587.

Mirnejad, H., Bell, K., 2006. Origin and Source Evolution of the Leucite Hills Lamproites: Evidence from Sr-Nd-Pb-O Isotopic Compositions. Journal of Petrology 47, 2463-2489.

Mitchell, R.H., 1986. Kimberlites: Mineralogy, Geochemistry, and Petrology. Plenum Press, New York.

Mitchell, R.H., Bergman, S.C., 1991. Petrology of Lamproites. Plenum Press, New York.

Mitchell, R.H., Edgar, A.D., 2002. Melting experiments on SiO_2-rich lamproites to 6.4 GPa and their bearing on the sources of lamproite magmas. Mineralogy and Petrology 74, 115-128.

Mitchell, R.H., Platt, R.G., Downey, M., 1987. Petrology of Lamproites from Smoky Butte, Montana. Journal of Petrology 28, 645-677.

Mitchell, R.H., Vladykin, N.V., 1996. Compositional variation of pyroxene from the Little Murun ultrapotassic Aldan Shield, Russia. Mineralogical Magazine 60, 907-925.

Modreski, P.J., Boettcher, A.L., 1972. The stability of phlogopite + enstatite at high pressures: A model for micas in the interior of the Earth. American Journal of Science 272, 852-869.

Modreski, P.J., Boettcher, A.L., 1973. Phase relationships of phlogopite in the system K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O to 35 kilobars: A better model for micas in the interior of the Earth. American Journal of Science 273, 385-414.

Morizet, Y., Brooker, R.A., Iacono-Marziano, G., Kjarsgaard, B.A., 2013. Quantification of dissolved CO_2 in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. American Mineralogist 98, 1788-1802.

Morrison, G.W., 1980. Characteristics and tectonic setting of the shoshonite rock association. Lithos 13, 97-108.

Motoyoshi, Y., Hensens, B.J., 2001. F-rich phlogopite stability in ultra-high-temperature metapelites from the Napier Complex, East Antarctica. American Mineralogist 86, 1404-1413.

Murphy, D.T., Collerson, K.D., Kamber, B.S., 2002. Lamproites from Gaussberg, Antarctica: Possible Transition Zone Melts of Archaean Subducted Sediments. Journal of Petrology 43, 981-1001.

Mysen, B.O., 1983. The Structure of Silicate Melts. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 11, 75-97.

Mysen, B.O., 1988. Structure and properties of silicate melts. Elsevier.

Mysen, B.O., 2004. Element partitioning between minerals and melt, melt composition, and melt structure. Chemical Geology 213, 1-16.

Mysen, B.O., Boettcher, A.L., 1975. Melting of a Hydrous Mantle: I. Phase Relations of Natural Peridotite at High Pressures and Temperatures with Controlled Activities of Water, Carbon Dioxide, and Hydrogen. Journal of Petrology 16, 520-548.

Mysen, B.O., Boettcher, A.L., 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. Journal of Petrology 16, 549-593.

N

Nelson, D.R., 1992. Isotopic characteristics of potassic rocks: evidence for the involvement of subducted sediments in magma genesis. Lithos 28, 403-420.

Niida, K., Green, D.H., 1999. Stability and chemical composition of pargasitic amphibole in MORB pyrolite under upper mantle conditions. Contributions to Mineralogy and Petrology 135, 18-40.

Nikogosian, I.K., van Bergen, M.J., 2010. Heterogeneous mantle sources of potassium-rich magmas in central-southern Italy: Melt inclusion evidence from Roccamonfina and Ernici (Mid Latina Valley). Journal of Volcanology and Geothermal Research 197, 279-302.

Nixon, P.H., Rogers, N.W., Gibson, I.L., Grey, A., 1981. Depleted and fertile mantle xenoliths from southern african kimberlites. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 9, 285-309.

Novella, D., Frost, D.J., 2014. The Composition of Hydrous Partial Melts of Garnet Peridotite at 6 GPa: Implications for the Origin of Group II Kimberlites. Journal of Petrology.

O

Oba, T., 1990. Experimental study on the tremolite-pargasite join at variable temperatures under 10 kbar. Proc. Indian Acad. Sci. (Earth Planet Sci.) 99, 81-90.

Ochs, F.A., Lange, R.A., 1999. The Density of Hydrous Magmatic Liquids. Science 283, 1314-1317.

O'Hara, M.J., 1968. The bearing of phase equilibria studies in synthetic and natural systems on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. Earth-Science Reviews 4, 69-133.

Ohtani, E., Litasov, K.D., 2006. The Effect of Water on Mantle Phase Transitions. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 62, 397-420.

O'Neill, H.S., Pownceby, M.I., 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 and Cu-Cu2O oxygen buffers, and new data for the W-WO2 buffer. Contributions to Mineralogy and Petrology 114, 296-314.

O'Neill, H.S.C., 1987. Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). American Mineralogist 72, 67-75.

Orlova, M.P., 1988. Recent findings on the geology of the Malyy Murun alkalic pluton. International Geology Review 30, 945-953.

Ottolini, L., Laporte, D., Raffone, N., Devidal, J.-L., Le Fèvre, B., 2008. New experimental determination of Li and B partition coefficients during upper mantle partial melting. Contributions to Mineralogy and Petrology 157, 313-325.

P

Pamato, M.G., Myhill, R., Boffa Ballaran, T., Frost, D.J., Heidelbach, F., Miyajima, N., 2015. Lower-mantle water reservoir implied by the extreme stability of a hydrous aluminosilicate. Nature Geosci 8, 75-79.

Parkinson, I.J., Arculus, R.J., Eggins, S.M., 2003. Peridotite xenoliths from Grenada, Lesser Antilles Island Arc. Contributions to Mineralogy and Petrology 146, 241-262.

Parman, S.W., Grove, T.L., 2004. Harzburgite melting with and without H2O: Experimental data and predictive modeling. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 109, B02201.

Patiño Douce, A.E., Beard, J.S., 1994. H_2O loss from hydrous melts during fluid-absent piston cylinder experiments. American Mineralogist 79, 585-588.

Pearce, J.A., 1982. Trace element characteristics of lavas from destructive plate boundaries. Andesites, 525-548.

Pearce, J.A., Houjun, M., 1988. Volcanic Rocks of the 1985 Tibet Geotraverse: Lhasa to Golmud. Philosophical Transactions of the Royal Society A 327, 169-201.
Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Neal, C.R., Chenery, S.P., 1997. A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. Geostandards Newsletter 21, 115-144.
Peccerillo, A., 1985. Roman comagmatic province (central Italy): Evidence for subduction-related magma genesis. Geology 13, 103-106.
Peccerillo, A., 1992. Potassic and ultrapotassic rocks: Compositional characteristics, petrogenesis and geologic significance. Episodes 15, 243-251.
Peccerillo, A., 2001. Geochemical similarities between the Vesuvius, Phlegraean Fields and Stromboli Volcanoes: petrogenetic, geodynamic and volcanological implications. Mineralogy and Petrology 73, 93-105.
Peccerillo, A., 2005. Plio-quaternary volcanism in Italy. Springer.
Peccerillo, A., Taylor, S.R., 1976. Geochemistry of eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. Contributions to Mineralogy and Petrology 58, 63-81.
Pertermann, M., Hirschmann, M.M., 2003. Anhydrous Partial Melting Experiments on MORB-like Eclogite: Phase Relations, Phase Compositions and Mineral–Melt Partitioning of Major Elements at 2–3 GPa. Journal of Petrology 44, 2173-2201.
Peterson, J.W., Chacko, T., Kuehner, S.M., 1991. The effects of fluorine on the vapor-absent melting of phlogopite + quartz: Implications for deep-crustal processes. American Mineralogist 76, 470-476.
Pickering-Witter, J., Johnston, A.D., 2000. The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages. Contributions to Mineralogy and Petrology 140, 190-211.
Pilet, S., Baker, M.B., Stolper, E.M., 2008. Metasomatized Lithosphere and the Origin of Alkaline Lavas. Science 320, 916-919.
Prelević, D., Akal, C., Foley, S.F., Romer, R.L., Stracke, A., van Den Bogaard, P., 2012. Ultrapotassic Mafic Rocks as Geochemical Proxies for Post-collisional Dynamics of Orogenic Lithospheric Mantle: the Case of Southwestern Anatolia, Turkey. Journal of Petrology 53, 1019-1055.
Prelević, D., Foley, S.F., Romer, R., Conticelli, S., 2008. Mediterranean Tertiary lamproites derived from multiple source components in postcollisional geodynamics. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 2125-2156.
Putirka, K.D., 2008. Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 69, 61-120.
Putirka, K.D., Johnson, M., Kinzler, R., Longhi, J., Walker, D., 1996. Thermobarometry of mafic igneous rocks based on clinopyroxene-liquid equilibria, 0-30 kbar. Contributions to Mineralogy and Petrology 123, 92-108.

R

Raman, C.V., Krishnan, K.S., 1928. A new type of secondary radiation. Nature 121, 501-502.
Rhodes, J.M., Dungan, M.A., Blanchard, D.P., Long, P.E., 1979. Magma mixing at mid-ocean ridges: Evidence from basalts drilled near 22° N on the Mid-Atlantic Ridge. Tectonophysics 55, 35-61.
Rieder, M., Cavazzini, G., D'Yakonov, Y.S., 1998. Nomenclature of the micas. The Canadian Mineralogist 36, 41-48.
Righter, K., Carmichael, I.S.E., 1996. Phase equilibria of phlogopite lamprophyres from western Mexico: biotite-liquid equilibria and P-T estimates for biotite-bearing igneous rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology 123, 1-21.
Ringwood, A.E., Kesson, S.E., Hibberson, W., Ware, N., 1992. Origin of kimberlites and related magmas. Earth and Planetary Science Letters 113, 521-538.
Robinson, J.A.C., Wood, B.J., Blundy, J.D., 1998. The beginning of melting of fertile and depleted peridotite at 1.5 GPa. Earth and Planetary Science Letters 155, 97-111.
Rock, N.M.S., Bowes, D.R., Wright, A.E., 1991. Lamprophyres. Blackie, Glasgow.

Roeder, P.L., Emslie, R.F., 1970. Olivine-Liquid Equilibrium. Contributions to Mineralogy and Petrology 29, 275-289.
Rogers, N.W., Hawkesworth, C.J., Palacz, Z.A., 1992. Phlogopite in the generation of olivine-melilitites from Namaqualand, South Africa and implications for element fractionation processes in the upper mantle. Lithos 28, 347-365.
Rogers, N.W., Hawkesworth, C.J., Parker, R.J., Marsh, J.R., 1985. The geochemistry of potassic lavas from Vulsini, Central Italy, and implications for mantle enrichment processes beneath the Roman region. Contributions to Mineralogy and Petrology 90, 244-257.
Rogers, N.W., James, D., Kelley, S.P., De Mulder, M., 1998. The Generation of Potassic Lavas from the Eastern Virunga Province, Rwanda. Journal of Petrology 39, 1223-1247.
Rossman, G.R., 2006. Analytical Methods for Measuring Water in Nominally Anhydrous Minerals. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 62, 1-28.

S

Sabatini, V., 1899. I vulcani di San Venanzo. Riv Miner Cristal It 22, 3-12.
Sack, R.O., Carmichael, I.S.E., Rivers, M., Ghiorso, M.S., 1980. Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. Contributions to Mineralogy and Petrology 75, 369-376.
Sato, K., 1997. Melting experiments on a synthetic olivine lamproite composition up to 8 GPa: Implication to its petrogenesis. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 102, 14751-14764.
Sato, K., Katsura, T., Ito, E., 1997. Phase relations of natural phlogopite with and without enstatite up to 8 GPa: implication for mantle metasomatism. Earth and Planetary Science Letters 146, 511-526.
Savelli, C., 1967. The problem of rock assimilation by Somma-Vesuvius magma. Contributions to Mineralogy and Petrology 16, 328-353.
Scaillet, B., MacDonald, R., 2003. Experimental Constraints on the Relationships between Peralkaline Rhyolites of the Kenya Rift Valley. Journal of Petrology 44, 1867-1894.
Schiano, P., Bourdon, B., 1999. On the preservation of mantle information in ultramafic nodules: glass inclusions within minerals versus interstitial glasses. Earth and Planetary Science Letters 169, 173-188.
Schiano, P., Clocchiatti, R., Bourdon, B., Burton, K.W., Thellier, B., 2000. The composition of melt inclusions in minerals at the garnet–spinel transition zone. Earth and Planetary Science Letters 174, 375-383.
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 and Planetary Science Letters 220, 121-137.
Schmidt, K.H., Bottazzi, P., Vannucci, R., Mengel, K., 1999. Trace element partitioning between phlogopite, clinopyroxene and leucite lamproite melt. Earth and Planetary Science Letters 168, 287-299.
Schmidt, M.W., 1996. Experimental Constraints on Recycling of Potassium from Subducted Oceanic Crust. Science 272, 1927-1930.
Schmidt, M.W., Connolly, J.A.D., Bogaerts, M., 2006. Element Partitioning: The Role of Melt Structure and Composition. Science 312, 1646-1650.
Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. Earth and Planetary Science Letters 163, 361-379.
Schwab, B.E., Johnston, A.D., 2001. Melting Systematics of Modally Variable, Compositionally Intermediate Peridotites and the Effects of Mineral Fertility. Journal of Petrology 42, 1789-1811.
Sekine, T., Wyllie, P.J., 1982. Phase Relationships in the System $KAlSiO_4$ - Mg_2SiO_4 - SiO_2 - H_2O as a Model for Hybridization Between Hydrous Siliceous Melts and Peridotite. Contributions to Mineralogy and Petrology 79, 368-374.
Shaw, D.M., 1970. Trace element fractionation during anatexis. Geochimica et Cosmochimica Acta 34, 237-243.
Shimizu, H., 1980. Experimental study on rare-earth element partitioning in minerals formed at 20 and 30 kb for basaltic systems. Geochemical Journal 14, 185-202.

Sisson, T.W., Kimura, J.I., Coombs, M.L., 2009. Basanite–nephelinite suite from early Kilauea: carbonated melts of phlogopite–garnet peridotite at Hawaii's leading magmatic edge. Contributions to Mineralogy and Petrology 158, 803-829.

Smith, C.B., Gurney, J., Ebrahim, N., Skinner, E., Clement, C., 1985. Geochemical character of southern African kimberlites: a new approach based on isotopic constraints. Transactions of the Geological Society of South Africa 88, 267-280.

Smith, J.V., 1981. Halogen and phosphorus storage in the Earth. Nature 289, 762-765.

Sorbadère, F., 2013. Apport des inclusions magmatiques et de la fusion expérimentale d'une source mixte péridotite – pyroxénite à l'étude des mécanismes de genèse des magmas d'arc sous-saturés en silice. PhD Thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 267.

Sorbadere, F., Médard, E., Laporte, D., Schiano, P., 2013. Experimental melting of hydrous peridotite-pyroxenite mixed sources: Constraints on the genesis of silica-undersaturated magmas beneath volcanic arcs. Earth and Planetary Science Letters 384, 42-56.

Stixrude, L., Lithgow-Bertelloni, C., 2005. Mineralogy and elasticity of the oceanic upper mantle: Origin of the low-velocity zone. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 110, B03204.

Stolper, E., 1982. Water in silicate glasses: An infrared spectroscopic study. Contributions to Mineralogy and Petrology 81, 1-17.

Stolper, E.M., 1980. A Phase Diagram for Mid-Ocean Ridge Basalts: Preliminary Results and Implications for Petrogenesis. Contributions to Mineralogy and Petrology 74, 13-27.

Stolz, A.J., Varne, R., Wheller, G.E., Foden, J.D., Abbott, M.J., 1988. The geochemistry and petrogenesis of K-rich alkaline volcanics from the Batu Tara volcano, eastern Sunda arc. Contributions to Mineralogy and Petrology 98, 374-389.

Sudo, A., Tatsumi, Y., 1990. Phlogopite and K-amphibole in the upper mantle: implication for magma genesis in subduction zones. Geophysical Research Letters 17, 29-32.

Sweeney, R.J., Green, D.H., Sie, S.H., 1992. Trace and minor element partitioning between garnet and amphibole and carbonatitic melt. Earth and Planetary Science Letters 113, 1-14.

Sweeney, R.J., Prozesky, V., Przybylowicz, W., 1995. Selected trace and minor element partitioning between peridotite minerals and carbonatite melts at 18–46 kb pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 3671-3683.

Sweeney, R.J., Thompson, A.B., Ulmer, P., 1993. Phase relations of a natural MARID composition and implications for MARID genesis, lithospheric melting and mantle metasomatism. Contributions to Mineralogy and Petrology 115, 225-241.

$\mathcal{T}$

Takahashi, E., Kushiro, I., 1983. Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis. American Mineralogist 68, 859-879.

Tareen, J.A.K., Keshava Prasad, A.V., Basavalingu, B., Ganesha, A.V., 1995. The effect of fluorine and titanium on the vapour-absent melting of phlogopite and quartz. Mineralogical Magazine 59, 566-570.

Tareen, J.A.K., Keshava Prasad, A.V., Basavalingu, B., Ganesha, A.V., 1998. Stability of F-Ti-phlogopite in the system phlogopite-sillimanite-quartz: an experimental study of dehydration melting in H_2O-saturated and undersaturated conditions. Mineralogical Magazine 62, 373-380.

Tatsumi, Y., Hamilton, D.L., Nesbitt, R.W., 1986. Chemical characteristics of fluid phase released from a subducted lithosphere and origin of arc magmas: Evidence from high-pressure experiments and natural rocks. Journal of Volcanology and Geothermal Research 29, 293-309.

Tatsumi, Y., Koyaguchi, T., 1989. An absarokite from a phlogopite lherzolite source. Contributions to Mineralogy and Petrology 102, 34-40.

Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2012. The effect of H_2O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. Geochemistry Geophysics Geosystems 13, 28.

Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E., 1992. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle. American Mineralogist 77, 784-794.

Thomas, R., 2000. Determination of water contents of granite melt inclusions by confocal laser Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist 85, 868-872.
Thompson, R.N., Leat, P.T., Dickin, A.P., Morrison, M.A., Hendry, G.L., Gibson, S.A., 1989. Strongly potassic mafic magmas from lithospheric mantle sources during continental extension and heating: evidence from Miocene minettes of northwest Colorado, U.S.A. Earth and Planetary Science Letters 98, 139-153.
Till, C., Grove, T., Withers, A., 2012. The beginnings of hydrous mantle wedge melting. Contributions to Mineralogy and Petrology 163, 669-688.
Toplis, M.J., 2005. The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. Contributions to Mineralogy and Petrology 149, 22-39.
Trønnes, R.G., 2002. Stability range and decomposition of potassic richterite and phlogopite end members at 5-15 GPa. Mineralogy and Petrology 74, 129-148.
Tuff, J., Gibson, S.A., 2007. Trace-element partitioning between garnet, clinopyroxene and Fe-rich picritic melts at 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology 153, 369-387.
Tuff, J., Takahashi, E., Gibson, S.A., 2005. Experimental Constraints on the Role of Garnet Pyroxenite in the Genesis of High-Fe Mantle Plume Derived Melts. Journal of Petrology 46, 2023-2058.
Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., Poli, S., 2013. An Experimental Study on COH-bearing Peridotite up to 3·2 GPa and Implications for Crust–Mantle Recycling. Journal of Petrology 54, 453-479.
Turner, S., Arnaud, N., Liu, J., Rogers, N., Hawkesworth, C., Harris, N., Kelley, S., van Calsteren, P., Deng, W., 1996. Post-collision, Shoshonitic Volcanism on the Tibetan Plateau: Implications for Convective Thinning of the Lithosphere and the Source of Ocean Island Basalts. Journal of Petrology 37, 45-71.

$\mathcal{U}$

Ulmer, P., 1989. The dependence of the Fe2+-Mg cation-partitioning between olivine and basaltic liquid on pressure, temperature and composition. Contributions to Mineralogy and Petrology 101, 261-273.
Ulmer, P., 2001. Partial melting in the mantle wedge - the role of H_2O in the genesis of mantle-derived 'arc-related' magmas. Physics of the Earth and Planetary Interiors 127, 215-232.
Ulmer, P., Sweeney, R.J., 2002. Generation and differentiation of group II kimberlites: constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2139-2153.

$\mathcal{V}$

van Bergen, M.J., Vroon, P.Z., Varekamp, J.C., Poorter, R.P.E., 1992. The origin of the potassic rock suite from Batu Tara volcano (East Sunda Arc, Indonesia). Lithos 28, 261-282.
Van den Bleeken, G., Müntener, O., Ulmer, P., 2011. Melt variability in percolated peridotite: an experimental study applied to reactive migration of tholeiitic basalt in the upper mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology 161, 921-945.
Van Kooten, G.K., 1980. Mineralogy, Petrology, and Geochemistry of an Ultrapotassic Basaltic Suite, Central Sierra Nevada, California, U.S.A. Journal of Petrology 21, 651-684.
Vedder, W., Wilkins, R.W.T., 1969. Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. American Mineralogist 54, 482-509.
Vielzeuf, D., Clemens, J.D., 1992. The fluid-absent melting of phlogopite + quartz: Experiments and models. American Mineralogist 77, 1206-1222.
Vukadinovic, D., Edgar, A.D., 1993. Phase relations in the phlogopite-apatite system at 20 kbar; implications for the role of fluorine in mantle melting. Contributions to Mineralogy and Petrology 114, 247-254.

W

Walker, D., Shibata, T., Delong, S.E., 1979. Abyssal tholeiites from the Oceanographer Fracture Zone II. Phase equilibria and mixing. Contributions to Mineralogy and Petrology 70, 111-125.

Wallace, M.E., Green, D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. Nature 335, 343-346.

Wallace, M.E., Green, D.H., 1991. The Effect of Bulk Rock Composition on the Stability of Amphibole in the Upper Mantle: Implications for Solidus Positions and Mantle Metasomatism. Mineralogy and Petrology 44, 1-19.

Walter, M.J., 1998. Melting of Garnet Peridotite and the Origin of Komatiite and Depleted Lithosphere. Journal of Petrology 39, 29-60.

Wang, K.-L., Chung, S.-L., O'Reilly, S.Y., Sun, S.-S., Shinjo, R., Chen, C.-H., 2004. Geochemical Constraints for the Genesis of Post-collisional Magmatism and the Geodynamic Evolution of the Northern Taiwan Region. Journal of Petrology 45, 975-1011.

Washington, H.S., 1906. The Roman comagmatic region. Carnegie Institution of Washington.

Wasylenki, L.E., 1999. Partial melting of depleted peridotite in the Earth's upper mantle and implications for generation of mid-ocean ridge basalts. PhD Thesis, California Institute of Technology, Pasadena, 158.

Wasylenki, L.E., Baker, M.B., Kent, A.J.R., Stolper, E.M., 2003. Near-solidus Melting of the Shallow Upper Mantle: Partial Melting Experiments on Depleted Peridotite. Journal of Petrology 44, 1163-1191.

Watson, E.B., Wark, D.A., Price, J.D., Van Orman, J.A., 2002. Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblies. Contributions to Mineralogy and Petrology 142, 640-652.

Wendlandt, R.F., Eggler, D.H., 1980. The origins of potassic magmas: 1. Melting relations in the systems $KAlSiO_4$-Mg_2SiO_4-SiO_2 and $KAlSiO_4$-MgO-SiO_2-CO_2 to 30 kilobars. American Journal of Science 280, 385-420.

Wendlandt, R.F., Eggler, D.H., 1980. The origins of potassic magmas: 2. Stability of phlogopite in natural spinel lherzolite and in the system $KAlSiO_4$-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2 at high pressures and high temperatures. American Journal of Science 280, 421-458.

Wendlandt, R.F., Mysen, B.O., 1980. Melting phase relations of natural peridotite + CO_2 as a function of degree of partial melting at 15 and 30 kbar. American Mineralogist 65, 37-44.

Williams, H.M., Turner, S.P., Pearce, J.A., Kelley, S.P., Harris, N.B.W., 2004. Nature of the Source Regions for Post-collisional, Potassic Magmatism in Southern and Northern Tibet from Geochemical Variations and Inverse Trace Element Modelling. Journal of Petrology 45, 555-607.

Wilshire, H.G., Trask, N.J., 1971. Structural and textural relationship of amphibole and phlogopite in peridotite inclusions. American Mineralogist 56, 240-255.

Wilson, L., 1980. Relationships between pressure, volatile content and ejecta velocity in three types of volcanic explosion. Journal of Volcanology and Geothermal Research 8, 297-313.

Wilson, S.A., 1997. Basalt, Columbia River, BCR-2. United States Geological Survey Certificate of Analysis.

Witt-Eickschen, G., Kaminsky, W., Kramm, U., Harte, B., 1998. The Nature of Young Vein Metasomatism in the Lithosphere of the West Eifel (Germany): Geochemical and Isotopic Constraints from Composite Mantle Xenoliths from the Meerfelder Maar. Journal of Petrology 39, 155-185.

Wood, B.J., Blundy, J., 1997. A predictive model for rare earth element partitioning between clinopyroxene and anhydrous silicate melt. Contributions to Mineralogy and Petrology 129, 166-181.

Woolley, A.R., Bergman, S.C., Edgar, A.D., Le Bas, M.J., Mitchell, R.H., Rock, N.M.S., Scott Smith, B.H., 1996. Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks. The Canadian Mineralogist 34, 175-186.

Workman, R.K., Hart, S.R., 2005. Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). Earth and Planetary Science Letters 231, 53-72.

Wyllie, P.J., Sekine, T., 1982. The Formation of Mantle Phlogopite in Subduction Zone Hybridization. Contributions to Mineralogy and Petrology 79, 375-380.

x

Xia, L., Li, X., Ma, Z., Xu, X., Xia, Z., 2011. Cenozoic volcanism and tectonic evolution of the Tibetan plateau. Gondwana Research 19, 850-866.

y

Yoder, H.S., Eugster, H.P., 1954. Phlogopite synthesis and stability range. Geochimica et Cosmochimica Acta 6, 157-185.

Yoder, H.S., Kushiro, I., 1969. Melting of hydrous phase: phlogopite. American Journal of Science 267, 558-582.

Yoder, H.S., Tilley, C.E., 1962. Origin of Basalt Magmas: An Experimental Study of Natural and Synthetic Rock Systems. Journal of Petrology 3, 342-532.

z

Zanetti, A., Mazzucchelli, M., Rivalenti, G., Vannucci, R., 1999. The Finero phlogopite-peridotite massif: an example of subduction-related metasomatism. Contributions to Mineralogy and Petrology 134, 107-122.

Zhang, Y., Ni, H., Chen, Y., 2010. Diffusion Data in Silicate Melts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 72, 311-408.

Zhu, B., Fang, B., Li, X., 2010. Dehydration reactions and kinetic parameters of gibbsite. Ceramics International 36, 2493-2498.