



# Propriétés élastiques des minéraux hydratés : applications à l'anisotropie sismique dans les zones de subduction

Lucile Bezacier

► **To cite this version:**

Lucile Bezacier. Propriétés élastiques des minéraux hydratés : applications à l'anisotropie sismique dans les zones de subduction. Sciences de la Terre. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2011. Français. <NNT : 2011ENSL0620>. <tel-00660769>

**HAL Id: tel-00660769**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00660769>**

Submitted on 17 Jan 2012

**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 : 620

N° attribué par la bibliothèque : ENSL620

## **THESE**

en vue d'obtenir le grade de

**Docteur de l'Université de Lyon - Ecole Normale Supérieure de  
Lyon**

**spécialité : Sciences de la Terre**

**Laboratoire de Géologie de Lyon : Terre, Planètes,  
Environnement - UMR 5276**

**Ecole Doctorale des Matériaux**

présentée et soutenue publiquement le 01/04/2011

par Mademoiselle **Lucile BEZACIER**

**Propriétés élastiques des minéraux hydratés :**

**Applications à l'anisotropie sismique dans les zones de subduction**

<i>Examineur</i>	JAY BASS	University of Illinois (Urbana-Champaign, Etats-Unis)
<i>Co-directeur</i>	RAZVAN CARACAS	Ecole Normale Supérieure - Université Lyon 1 (Lyon)
<i>Examineur</i>	ERIC DEBAYLE	Université Lyon 1 - Ecole Normale Supérieure (Lyon)
<i>Directeur</i>	BRUNO REYNARD	Ecole Normale Supérieure - Université Lyon 1 (Lyon)
<i>Rapporteur</i>	STÉPHANE RONDENAY	Massachusetts Institute of Technology (Cambridge, Etats-Unis)
<i>Examineur</i>	SERGIO SPEZIALE	Geo-Forschungs Zentrum (Potsdam - Allemagne)
<i>Rapporteur</i>	ANDRÉA TOMMASI	Université de Montpellier (Montpellier)



## Table des matières

Introduction . . . . .	7
<b>1 Les zones de subduction</b>	<b>11</b>
1.1 Historique . . . . .	14
1.2 Structure d'une zone de subduction . . . . .	16
1.3 Approche métamorphique . . . . .	17
1.4 Température et magmatisme . . . . .	19
1.5 Approche sismique . . . . .	22
1.5.1 La tomographie sismique . . . . .	24
1.5.2 La technique des fonctions récepteurs . . . . .	25
1.5.3 Les guides d'ondes . . . . .	29
1.5.4 Conclusion . . . . .	30
<b>2 Les techniques expérimentales et numériques</b>	<b>31</b>
2.1 La diffusion Brillouin . . . . .	33
2.1.1 Le spectromètre Brillouin . . . . .	33
2.1.2 Principe . . . . .	35
2.1.3 Géométrie symétrique - la géométrie plaquette dite « platelet » . . .	37
2.1.4 Géométries non symétriques . . . . .	39
2.1.5 Le traitement des données . . . . .	41

---

2.2	Le dispositif haute pression - haute température : la cellule à enclumes de diamant . . . . .	44
2.2.1	Principe . . . . .	44
2.2.2	Milieu transmetteur de pression, mesure de pression et température	46
2.3	L'EBSD ou Electron Back-Scattering Diffraction . . . . .	48
2.4	Le calcul <i>ab initio</i> . . . . .	50
2.4.1	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité . . . . .	51
2.4.2	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité Perturbée (DFPT) . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Mesures et modélisation de l'élasticité</b>	<b>55</b>
3.1	Propriétés sismiques de la croûte océanique . . . . .	59
3.1.1	Le glaucophane : caractéristiques . . . . .	59
3.1.2	Article 1 : « Elasticity of glaucophane and seismic properties of high-pressure low-temperature oceanic rocks in subduction zones » .	60
3.2	Propriétés du coin de manteau . . . . .	72
3.2.1	Les serpentines . . . . .	72
3.2.2	Article 2 : « Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites and anisotropy in subduction zones » . . . . .	73
3.3	Effet de la pression et de la température, effet sur l'élasticité . . . . .	90
3.3.1	Article 3 « High-pressure elasticity of serpentine and seismic properties of the hydrated mantle wedge » . . . . .	90
3.3.2	Prédiction de l'effet de la température . . . . .	113
3.4	Prédiction par la DFT des propriétés élastiques : applications au modèle lizardite . . . . .	116
3.4.1	Elasticité . . . . .	119
3.4.2	Données de spectroscopie Raman et de Diffraction des Rayons X . .	121
3.5	Prédiction du rôle du fer dans les serpentines par le calcul <i>ab initio</i> . . . . .	125
3.5.1	La lizardite ferreuse et son équation d'état . . . . .	125
3.5.2	Elasticité . . . . .	126

<b>4 Discussion des résultats et implications pour la sismicité des zones de subduction</b>	<b>129</b>
4.1 Le rapport $V_P/V_S$ et les vitesses $V_P$ et $V_S$ dans les zones de subduction . .	130
4.1.1 Les serpentines . . . . .	131
4.1.2 Les schistes bleus et éclogites à glaucophane . . . . .	134
4.2 Anisotropie du coin de manteau . . . . .	138
4.2.1 Les orientations préférentielles de l'antigorite . . . . .	140
4.2.2 Les serpentinites hydro-fracturées (« fluid-filled cracks ») . . . . .	143
4.2.3 Le rôle de l'olivine . . . . .	146
4.3 Le couplage sismique et les zones de faibles vitesses . . . . .	149
4.3.1 Lien entre la serpentine et le couplage sismique . . . . .	149
4.3.2 Les serpentines et l'origine des zones de faibles vitesses . . . . .	152
4.4 Les tremors non volcaniques . . . . .	154
Conclusion . . . . .	159
<b>Annexes</b>	<b>163</b>
A. Article Microscopie EBSD . . . . .	164
B. Spectroscopie Raman . . . . .	165
<b>Table des figures</b>	<b>169</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>179</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>181</b>



## Introduction

*« Sachez vous éloigner car, lorsque vous reviendrez à votre travail, votre jugement sera  
plus sûr »*

Léonard de Vinci

La Terre est le théâtre d'une activité intense en surface qui se concentre en grande partie au niveau des dorsales océaniques avec création du plancher océanique et au niveau des zones de subduction avec destruction de ce plancher. Ce travail s'intéresse à la sismicité des zones de subduction et en particulier à certains minéraux (serpentine et amphiboles) qui y jouent un rôle important. Ces zones de subduction sont bien étudiées par la sismologie mais les séismes y restent encore dévastateurs, tout comme les tsunamis associés, eux aussi ravageurs, avec par exemple, en 2004, le séisme au large de Sumatra ou plus récemment en 2010, à Concepcion au Chili ou en mars 2011, à Sendai au Japon. La majeure partie de ces séismes se situe le long de la ceinture de feu autour du Pacifique et ils sont associés en général au volcanisme de subduction caractérisé par de violentes éruptions (Mont Unzen, Pinatubo), elles aussi très destructrices. En effet, ces zones côtières attirent les populations qui s'y installent de plus en plus malgré les risques sismiques et volcaniques importants. Les dernières catastrophes géologiques ont motivé de nombreuses recherches afin de comprendre la géodynamique de la subduction et les processus géophysiques et géochimiques s'y déroulant et à long terme de pouvoir prédire les séismes. Cette prédiction s'appuie sur la détection des vitesses sismiques et des matériaux rencontrés dans les zones de subduction. Sismologues et géologues combinent leurs études afin de dresser une

carte détaillée de ces zones de convergence. En effet, la sismologie apporte des informations sur les vitesses des ondes dans ces zones et les géologues apportent les mesures et observations de terrain sur d'anciennes zones de subduction. Dans cette thèse, les mesures sur des échantillons naturels et la modélisation *ab initio* seront présentées et nous tenterons d'expliquer les observations et l'anisotropie sismiques (propagation différentielle des ondes sismiques selon leur direction de propagation et de polarisation), et en particulier de donner des réponses géologiques aux observations sismiques. Les mesures ont été réalisées sur deux des principales phases hydratées présentes dans les zones de subduction : le glaucophane et la serpentine antigorite. Ces minéraux sont des composants essentiels des roches mafiques et ultramafiques hydratées des conditions de haute pression et relativement basse température. Connaître leurs propriétés sismiques est important pour tester leur détectabilité par des méthodes sismologiques. Les données obtenues dans cette thèse permettent d'apporter des contraintes sur le cycle de l'eau dans les zones de subduction. De plus, ces minéraux étant fortement anisotropes, l'évaluation de leur contribution à l'anisotropie sismique mesurée dans les zones de subduction est fondamentale pour déterminer les processus de déformation dans le coin mantellique. Le but de cette thèse est donc de mettre en relation les mesures sur cristal à l'échelle micrométrique et les observations sismiques du manteau sur plusieurs centaines de kilomètres. Il s'agit aussi de comprendre comment généraliser des propriétés à l'échelle du minéral à l'échelle de l'agrégat et de la Terre (l'anisotropie est un paramètre intensif : non proportionnel à la taille du système). Ceci sera détaillé en quatre parties. La figure 1 est une coupe schématique d'une zone de subduction et sera un appui pour tout le cheminement de cette thèse. Chaque nouveau résultat sera représenté sur cette figure afin d'en obtenir une version propre à cette thèse en conclusion.

Le chapitre 1 rassemble les caractéristiques des zones de subduction avec un bref historique de l'évolution des concepts depuis la prise de conscience de la dynamique terrestre. La structure thermique, le métamorphisme (la minéralogie) et le magmatisme y sont présentés. Puis, l'accent est mis sur la sismicité des zones de subduction avec une explication des techniques employées pour la détection (avantages/inconvénients).

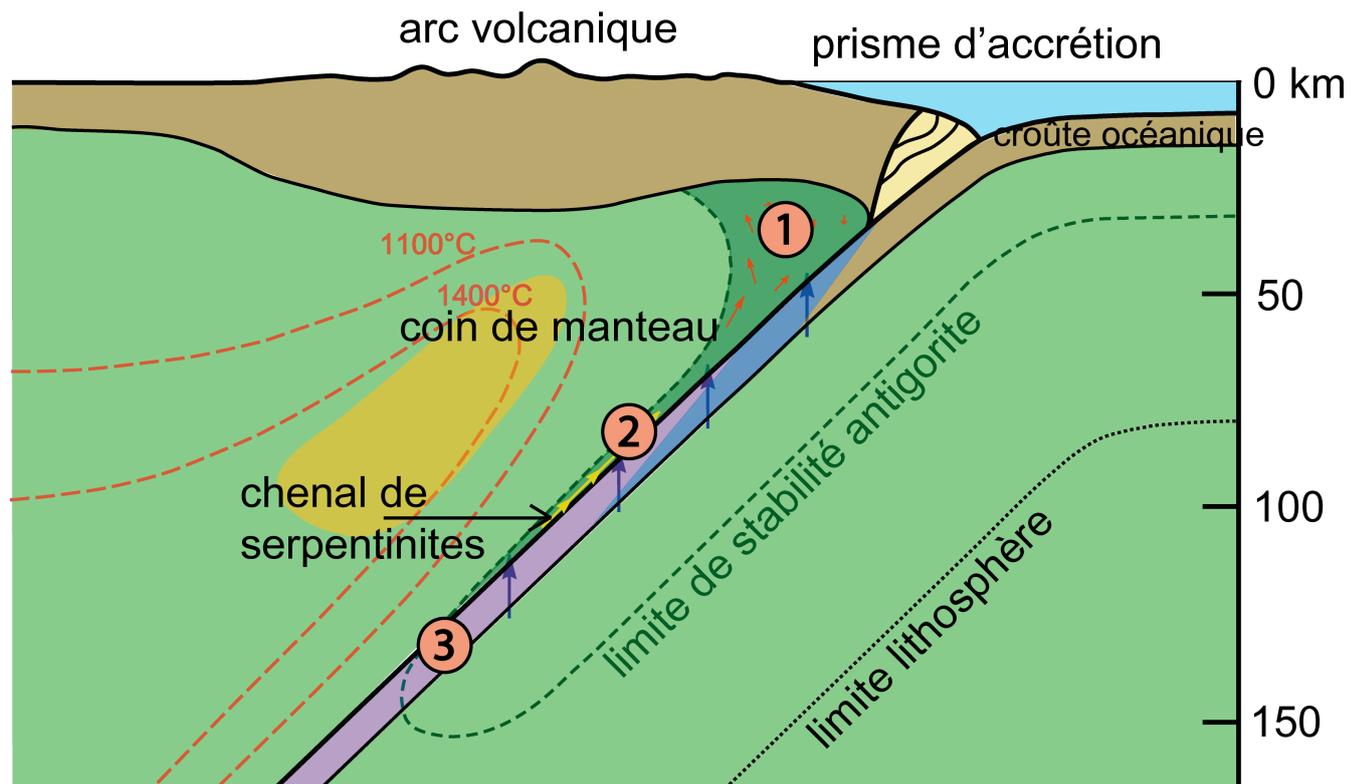


FIGURE 1 – Coupe schématique d'une zone de subduction. Les numéros 1 (coin de manteau serpentinisé), 2 (plaque plongeante et serpentinites) et 3 (croûte océanique métamorphosée) correspondent aux zones étudiées dans cette thèse. Les fluides éjectés de la croûte océanique métamorphosée (flèches bleues verticales) réagissent avec les roches du manteau, produisant ainsi de la serpentine (vert foncé). Les flux de serpentines sont représentés par des flèches jaunes dans le chenal et rouges dans le coin de manteau. La ligne en tiretés verts représente la limite du champ de stabilité de l'antigorite. Le prisme d'accrétion superficiel (20 premiers kilomètres), les isothermes et la région de fusion partielle sont représentés sur la figure (figure modifiée d'après Schmidt et Poli (1998) et Hilairt et Reynard (2009)).

Les techniques expérimentales et numériques utilisées dans cette étude seront présentées dans le chapitre 2. Les mesures de vitesses sismiques ont été réalisées sur des échantillons naturels de serpentine et de glaucophane. La spectroscopie Brillouin a été utilisée pour mesurer les vitesses acoustiques dans les minéraux. Cette technique est détaillée plus spécifiquement car elle fut utilisée dans le cadre de la collaboration avec le Professeur Jay Bass (Université d'Urbana-Champaign, Illinois, USA) et diverses configurations ont été mises en place pour obtenir les premières mesures sur serpentine naturelle (antigorite). Le dispositif de haute-pression (la cellule à enclumes de diamants) a été couplé avec la spectroscopie Brillouin pour réaliser des mesures d'élasticité à haute pression et avec la spectroscopie Raman pour réaliser des mesures de structures à haute pression et à haute

température. Afin de déterminer les vitesses sismiques dans l'agrégat et de prendre l'anisotropie sismique en compte, l'EBS (Electron Back-Scattering Diffraction) a été utilisée pour mesurer les orientations préférentielles dans les roches. Enfin, la technique de calculs *ab initio* sera présentée succinctement. Ceci représente un travail épisodique pendant cette thèse afin de comprendre l'élasticité par un moyen numérique. Cette technique a permis aussi de comparer les approches expérimentales et numériques et d'effectuer des calculs sur la serpentine lizardite dont la qualité naturelle n'est pas utilisable pour les mesures Brillouin.

Le chapitre 3 présente les résultats de cette thèse sous forme d'articles. Il se décompose en quatre parties qui définissent les divers axes d'études : les propriétés sismiques de la croûte océanique (élasticité du glaucophane et des schistes bleus et éclogites, publié dans *Tectonophysics*, point numéro 3 (Fig.1)), les propriétés du coin de manteau (deux articles sur l'élasticité de l'antigorite et ses orientations préférentielles, *Earth and Planetary Science Letters* et *Journal of Microscopy*, points 1 et 2 (Fig.1)), l'effet de la pression sur l'élasticité (article sur les mesures d'élasticité de l'antigorite à haute pression qui sera soumis à la revue *Journal of Geophysical Research*) et enfin les propriétés élastiques d'un matériau modèle (calculs *ab initio* sur la lizardite purement magnésienne et ferreuse).

Enfin, une discussion générale des problématiques sismiques des zones de subduction fait l'objet du chapitre 4. Certains résultats majeurs du chapitre 3 sont discutés ou étoffés mais cette discussion s'appuie essentiellement sur les implications sur la sismicité des zones de subduction. Le rapport  $V_P/V_S$  est discuté pour les serpentines, les schistes bleus et les éclogites puis mis en lien avec les dernières images sismiques. Le potentiel sismogène des zones à serpentinites est discuté grâce aux résultats de mesures de déformation sur l'antigorite (Hilaret *et al.*, 2007). Enfin, les récentes observations sismiques sont présentées : le couplage sismique, les zones de faibles vitesses et les tremors non volcaniques, ainsi que leur association avec la serpentine et les travaux de cette thèse.

## Les zones de subduction

### Sommaire

---

1.1	Historique . . . . .	14
1.2	Structure d'une zone de subduction . . . . .	16
1.3	Approche métamorphique . . . . .	17
1.4	Température et magmatisme . . . . .	19
1.5	Approche sismique . . . . .	22
1.5.1	La tomographie sismique . . . . .	24
1.5.2	La technique des fonctions récepteurs . . . . .	25
1.5.3	Les guides d'ondes . . . . .	29
1.5.4	Conclusion . . . . .	30

---

Les zones de forte sismicité, appelées marges actives, sont le reflet d'une activité interne non maîtrisée qu'il faut étudier. Ces marges actives sont les régions où la lithosphère océanique créée à l'axe des dorsales retourne dans le manteau. Lorsque ce retour s'effectue en s'enfonçant sous la lithosphère continentale, on parle de subduction océan-continent (Andes, les Rocheuses, le Japon et l'Indonésie). L'enfoncement peut aussi se faire sous de la lithosphère océanique d'âge variable (Iles Mariannes, Iles Bonin). On parle dans ce cas de subduction océan-océan. Les zones de subduction correspondent aux zones où de la matière disparaît et sont donc antagonistes des zones d'accrétion océanique au niveau des dorsales où de la lithosphère est créée. Elles sont le lieu d'un recyclage important de matériel hydraté (sédiments, croûte océanique hydratée et manteau supérieur) qui est transformé par des processus métamorphiques en minéraux de haute pression à grande profondeur. La subduction est ainsi une gigantesque machinerie permettant le recyclage de la lithosphère, (« the subduction factory », Tatsumi, 2005). Ces zones sont aussi marquées par une activité sismique et magmatique plus ou moins forte en surface.

Les zones de subduction occupent environ 55 000 kilomètres de long sur Terre dont les 4/5 se situent autour de l'océan Pacifique : on appelle cet endroit « la ceinture de feu » du Pacifique (Fig. 1.1). Une carte de l'activité sismique terrestre (Fig.1.2) présente les zones d'activité sismique forte comme la subduction andine, le Japon et l'arc indonésien (Sumatra en particulier). Les études géophysiques et géochimiques ont permis de mieux comprendre leur structure et leur fonctionnement, même si chaque zone de subduction présente des caractères différents.

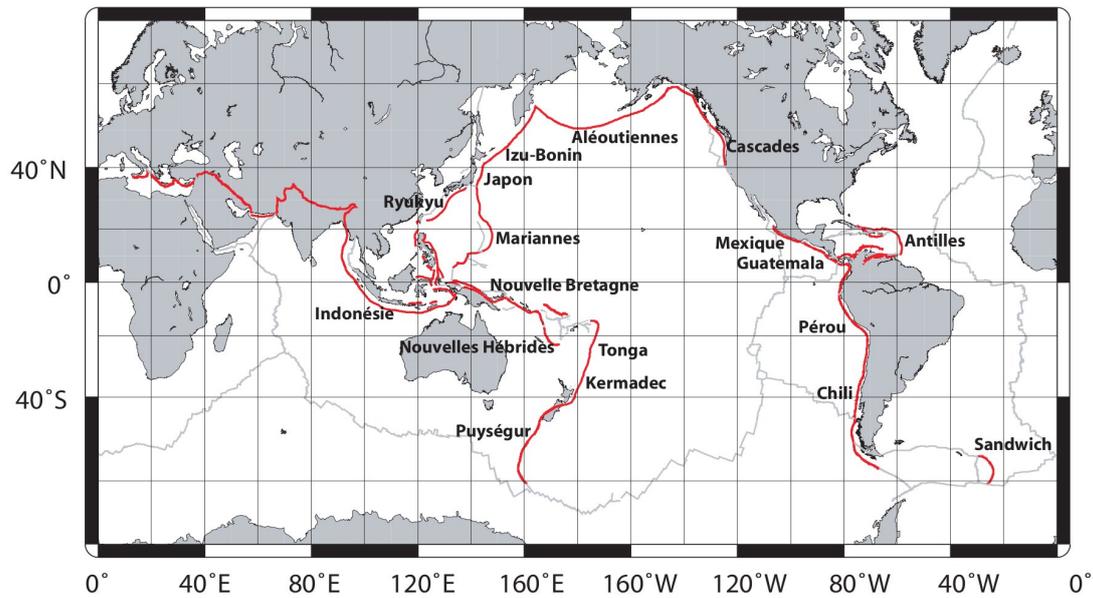


FIGURE 1.1 – Carte de localisation des zones de subduction (traits rouges) à la surface de la Terre, d'après Arrial (2009). La grande majorité se situe autour de l'océan Pacifique (ceinture de feu).

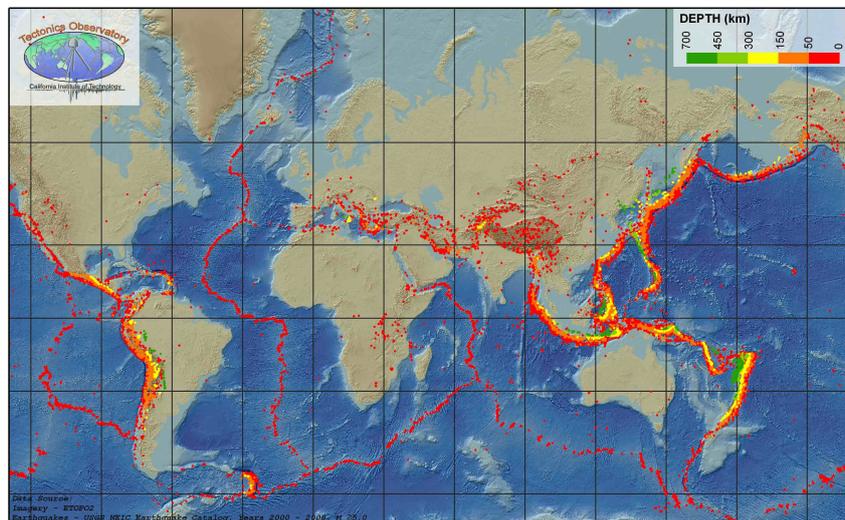


FIGURE 1.2 – Activité sismique sur la Terre de 2000 à 2009. Cette carte présente les lieux d'activité sismique importante relevés par l'USGS National Earthquake Information Center (NEIC). En particulier, au niveau des dorsales océaniques et au niveau de la ceinture du Pacifique, les séismes sont plus nombreux. On retrouve les séismes les plus profonds autour du Pacifique au niveau de la subduction andine, du Japon et de l'arc indonésien.

## 1.1 Historique

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, Eduard Suess observait l'analogie de faunes et flores fossiles entre des régions séparées aujourd'hui par des océans. Pour expliquer cette répartition, des liaisons entre les continents étaient nécessaires et seul l'isolement de ces faunes et flores aurait permis les variétés actuelles. Selon lui, les continents étaient autrefois plus étendus et se seraient effondrés en leur milieu pour former les bassins océaniques. Puis, cette idée fut développée en 1859 par l'Américain James Hall en s'appuyant sur la théorie des géosynclinaux, où les fonds océaniques se rétrécissaient plus que les continents. Cette théorie fut ensuite développée par le Français Emile Haug, en 1900, en étudiant les Alpes (Haug, 1907). Les chaînes de montagnes se formeraient uniquement le long de bandes étroites (les géosynclinaux) intercalées entre des unités continentales stables (Fig.1.3). Cette théorie tentait d'expliquer la formation des chaînes de montagnes par de vigoureux plissements en position intracontinentale. Le géosynclinal ressemblerait donc à une vaste dépression sous-marine de la croûte terrestre, longue de plusieurs centaines ou milliers de kilomètres subdivisée en sillons et en rides. Dans cette fosse, plusieurs milliers de mètres de sédiments détritiques se déposeraient avec intercalation de volcanisme sous-marin basique. Les bords du géosynclinal se resserreraient et entraîneraient le métamorphisme et la formation de plis et nappes de charriage. Cette vision concernait seulement les chaînes alpines alors que les chaînes péripacifiques actuelles n'étaient pas issues de géosynclinaux (chaînes liminaires, situées en bordure des continents).

En 1968, la théorie de la tectonique des plaques prend forme. Basée sur des arguments géophysiques, elle dépasse notamment les théories orogéniques les plus originales. Cette nouvelle théorie a été soumise à de nombreuses vérifications et est donc depuis bien acceptée. La tectonique des plaques reprend le concept de dérive des continents (Wegener, 1928) émis tout d'abord par Alfred Wegener en 1912 sur la base de critères morphologiques (emboîtement des continents), stratigraphiques (continuité de séries en plusieurs endroits de la Terre), tectoniques (raccourcissement entraînant la formation de chaînes de mon-

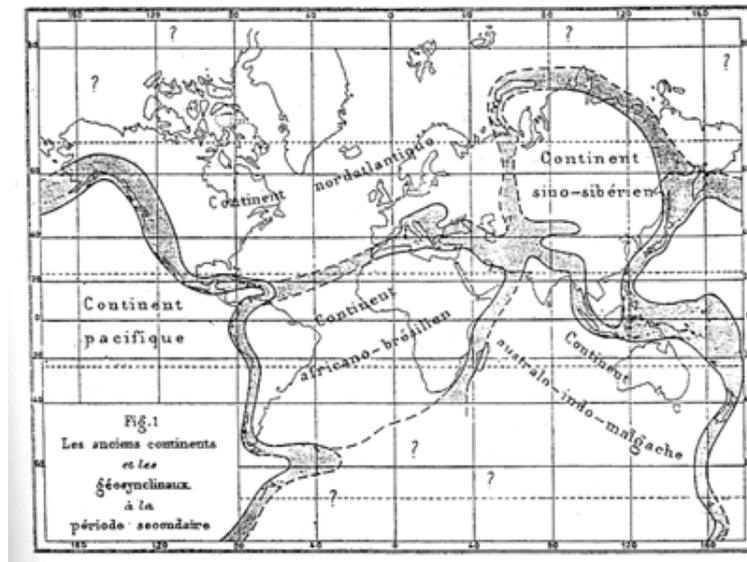


FIGURE 1.3 – Carte des aires continentales. Les bandes étroites grises correspondent aux lieux de formation des chaînes de montagnes. (Haug, 1907)

tagnes) et paléontologiques (analogie de faunes dans les divers continents). La dérive des continents fut abandonnée pendant près de cinquante ans du fait du manque d'arguments géophysiques. Toutefois, elle reprit forme grâce au paléomagnétisme qui était une preuve supplémentaire de la dérive des continents (Keith Runcorn et Ted Irving). A ceci s'ajouta l'hypothèse de l'expansion des fonds océaniques émise par Hess (1960-1962, hypothèse du « double tapis roulant ») à partir de la forme des rides médio-océaniques (extension) et de l'existence de plans sismiques (plan de Benioff, là où le manteau supérieur plonge). La théorie est enfin énoncée en 1967 par l'Américain William Jason Morgan, le Britannique Dan McKenzie et le Français Xavier Le Pichon. Toutefois, une croûte qui plonge nécessite une différence de nature entre la croûte continentale et la croûte océanique. Les mesures de vitesses sismiques ont donc été réalisées afin de montrer l'existence de vitesses différentes (et donc de matériel différent). Ces vitesses ont ensuite été comparées aux vitesses expérimentales des granites (roches caractéristiques de la croûte continentale) et basaltes (roches caractéristiques de la croûte océanique). Par conséquent, le concept « grossier » de croûte continentale granitique et de croûte océanique basaltique a été développé puis complété par les forages réalisés (IPOD puis IODP).

De plus, le concept de plaque lithosphérique est apparu avec la tectonique des plaques. Par la suite, on parlera de lithosphère océanique ou continentale. La lithosphère regroupe la croûte et une partie du manteau supérieur. L'asthénosphère correspond à la partie ductile du manteau supérieur, elle se trouve sous la lithosphère, la limite entre les deux est une zone de faible vitesse : la LVZ (Low Velocity Zone, à la profondeur de 100 km sous les océans et jusqu'à 170 km de profondeur sous les continents).

## **1.2 Structure d'une zone de subduction**

Aux bords de la zone de subduction, on observe deux dépressions sous-marines : la fosse et le fossé, en arrière de l'arc insulaire. Les fosses de subduction sont les plus profondes (-11 000 m dans la fosse des Mariannes) et on s'y intéressera plus particulièrement. La fosse se situe à l'endroit où la plaque océanique est entraînée en subduction par son propre poids et par la convection dans le manteau. La plaque subduite se densifie en se refroidissant au fur et à mesure de l'éloignement de son point de création et plonge alors dans l'asthénosphère lorsqu'elle devient plus dense que cette dernière. La largeur de la fosse dépend de la vitesse, de l'inclinaison du plan de subduction et de la sédimentation. Lorsque le remplissage sédimentaire est important et l'inclinaison du plan de subduction faible, les sédiments de la fosse se décolent et s'accumulent en écaïlles pour former un prisme d'accrétion. Sa structure est constituée du bas vers le haut de plissements faibles puis de grandes écaïlles. Par exemple, entre le front de subduction et l'arc volcanique des Petites Antilles, les profils de sismique réflexion montrent, dans la ride de la Barbade, la présence du prisme d'accrétion dont la structure a pu être établie par les forages effectués en 1981 par les missions IPOD et en 1987 par les missions ODP. Dans ce cas précis, ce prisme peut conduire à la formation d'îles émergées comme la Barbade. Au sein du prisme d'accrétion, les sédiments sont comprimés et perdent une partie de leur eau interstitielle. En profondeur, l'augmentation de température et de pression entraîne la décomposition de la matière organique incluse dans les sédiments ainsi que le dégazage de méthane. Au contraire, lorsque le remplissage est faible et l'inclinaison du plan de subduction forte, les sédiments subduisent entièrement. Du fait de la forte inclinaison et du poids des

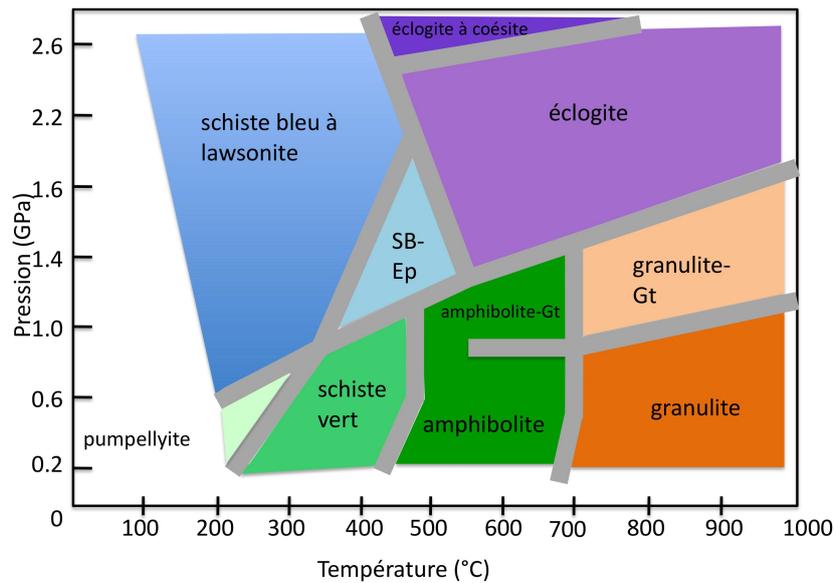


FIGURE 1.4 – Faciès métamorphiques. SB : schiste bleu, Ep : épidote, Gt : grenat, (d'après Hacker, 1996)

sédiments, la pente interne forme une série de gradins limités par des failles normales. En général, la plupart des zones de subduction se situent entre ces deux cas extrêmes.

### 1.3 Approche métamorphique

Pour caractériser le métamorphisme, il faut déterminer les faciès et gradient métamorphiques. La notion de faciès métamorphique a été proposée en 1915 par Pentti Eskola (Eskola, 1915). Elle permet de regrouper les roches soumises à différentes pressions et températures, indépendamment de leur composition chimique. Chacun des faciès correspond à un intervalle de pression et de température (Fig.1.4).

Deux types de gradients géothermiques sont à prendre en compte. Le géotherme des zones de subduction froides ( $6^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , d'après Hyndman et Peacock, 2003) caractérise par exemple la zone de subduction du Nord-Est du Japon : la température évolue peu en fonction de la profondeur. Au contraire, le géotherme des zones de subduction chaudes pour la zone des Cascades ou du Sud-Ouest du Japon a une pente plus forte de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$  (Fig.1.5).

Ainsi, dans des conditions de haute pression et basse température, les minéraux hy-

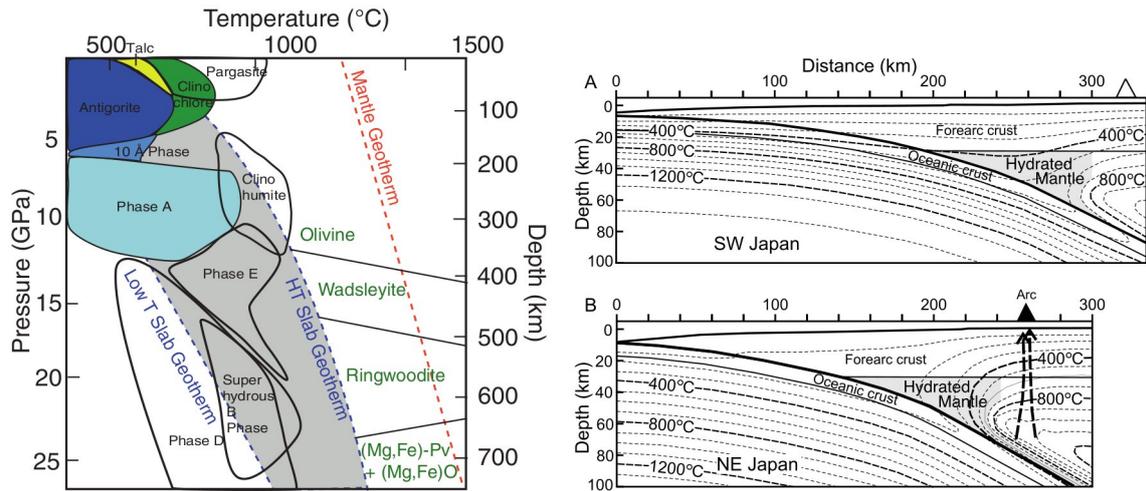


FIGURE 1.5 – Figure de gauche : géothermes des zones de subduction et géotherme du manteau. Les géothermes sont calculés avec les données de la figure juxtaposée de Hyndman et Peacock (2003). Figure de droite : en A, la subduction est chaude, on observe des isothermes très proches (gradient de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ) ; en B, la subduction est froide et les isothermes sont espacées (gradient  $6^{\circ}\text{C}/\text{km}$ ). Les domaines de stabilité des phases du manteau sont accolés à ceux des phases hydratées. On constate que les phases DHMS peuvent être stables jusqu'à plus de 600 km (Mainprice et Ildefonse, 2009).

dratés des basaltes et des gabbros de la croûte océanique (faciès « Schiste Vert ») et ceux des sédiments portés par la plaque (silice, carbonates, argiles) se transforment en assemblages plus denses et se déshydratent progressivement. Les roches recristallisent dans le faciès « Schiste Bleu » puis en profondeur dans le faciès « Eclogite » (Miyashiro, 1973 ; Spear, 1993, Fig.1.4). Les vitesses de déshydratation sont élevées jusqu'à la déstabilisation des amphiboles. Celle-ci a lieu aux pressions de 2.3-2.5GPa (65-90 km). On retrouve des témoins du métamorphisme HP-BT au sein des chaînes de collision, suite aux processus tectoniques et à l'érosion qui permettent à ces roches d'affleurer et donc d'être échantillonnées. Les études par thermo-barométrie et géochronologie permettent de retracer les chemins pression - température - temps, qui expliquent l'évolution tectonique des zones de convergence. (Spear, 1993 ; Duchêne *et al.*, 1997).

Afin de déterminer le budget en eau au sein de la plaque plongeante, le champ de stabilité des minéraux hydratés de la lithosphère océanique a été étudié (Schmidt et Poli, 1998). La déshydratation de l'amphibole (Pawley et Holloway, 1993 ; Poli et Schmidt, 1995) ne contribue que peu au budget d'eau (5-20%) et a lieu à de faibles profondeurs (65-90 km). Cependant, pour des gradients géothermiques froids, la lawsonite

[ $CaAl_2Si_2O_7(OH)_2.H_2O$ ] ou la phengite [ $K(Mg, Al)_2(OH)_2(Si, Al)_4O_{10}$ ] peuvent assurer le transport d'eau à plus de 200-300 km (Domanik et Holloway, 1996). Quand ces minéraux disparaissent, l'eau relâchée peut être incorporée dans les silicates magnésiens denses et hydratés (DHMS), ce qui assure un mécanisme de transport de l'eau jusqu'à la zone de transition (Thompson, 1992; Frost, 1999). Jusqu'à présent, les phases DHMS n'ont encore jamais été observées dans des échantillons naturels, elles ont donc été synthétisées et contiennent jusqu'à 12wt% d'eau.

La libération de fluides de la plaque plongeante est à l'origine de la fusion partielle dans le coin de manteau et du magmatisme d'arc. Hattori et Guillot (2003) proposent aussi l'implication de la serpentine comme génératrice du magmatisme d'arc de par sa grande teneur en eau. De plus, seulement une partie du fluide de la plaque est perdue et renvoyée en surface par le magmatisme, ainsi la fraction restante est entraînée vers de plus grandes profondeurs et est à l'origine du métasomatisme (modification de la composition chimique) (Massonne, 1992; Scambelluri et Philippot, 2001).

## 1.4 Température et magmatisme

A la surface de la Terre, le flux de chaleur en provenance du manteau sous les océans est de l'ordre de  $50 \text{ mW.m}^{-2}$ . Des valeurs plus élevées que  $100 \text{ mW.m}^{-2}$  ont été calculées sous la lithosphère océanique âgée de 15-25 Ma (Peacock *et al.*, 2005; Hyndman et Peacock, 2003). Lorsque le flux est supérieur à la valeur moyenne, on parle d'anomalie positive et inversement d'anomalie négative. Il existe une double anomalie thermique caractéristique des zones de subduction. En effet, les fosses et les prismes d'accrétion présentent un flux thermique faible (20 à  $40 \text{ mW.m}^{-2}$ ) alors que les arcs volcaniques présentent un flux thermique fort (entre 50 et  $60 \text{ mW.m}^{-2}$ ) (Sclater *et al.*, 1980; Pollack *et al.*, 1993, Fig.1.6). Cette anomalie thermique positive peut être reliée à l'activité magmatique des arcs, c'est à dire à la remontée de magma vers la surface. L'anomalie négative des fosses peut être expliquée par la présence d'un matériau anormalement froid en profondeur, c'est-à-dire la plaque océanique froide, véritable écran à la chaleur produite par le manteau. Ceci se traduit par une dépression des isothermes au niveau même de la subduction : la

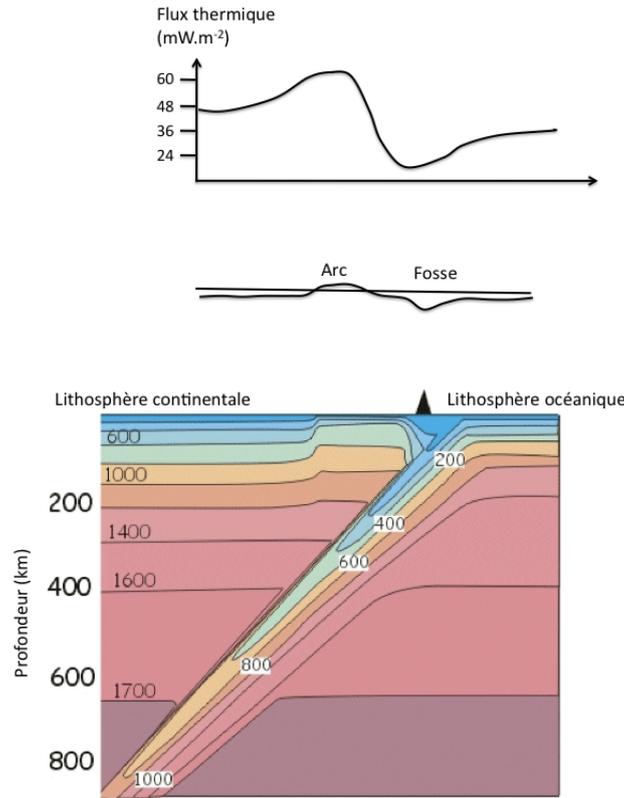


FIGURE 1.6 – Anomalie thermique et topographique modélisée au niveau des zones de subduction (D'après Caron *et al.* (2007)). Modèle numérique avec une vitesse de subduction de 6 cm/an. On observe la dépression des isothermes le long du plan de subduction. (<http://www.see.leeds.ac.uk/structure/dynamicearth/subduction/thermalbig.htm>)

plaque s'enfonce plus vite qu'elle ne s'échauffe du fait de sa faible conductivité thermique  $K \sim 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les facteurs contrôlant cette distribution de température sont : l'âge de la lithosphère océanique, la vitesse de convergence et de la conductivité thermique des matériaux lithosphériques environnants pour déterminer correctement les flux de chaleur mis en jeu.

Les modèles de plongement de la plaque supposent que les transferts de chaleur se font uniquement par conduction. Ces modèles montrent que la plaque lithosphérique peut préserver son identité thermique jusque dans le manteau inférieur. Ceci a un impact tant sur le régime thermo-mécanique de la plaque que sur les transformations minéralogiques des matériaux subductés (Caron *et al.*, 2007).

Les zones de subduction sont aussi le lieu d'un volcanisme important. C'est ici que se trouvent de nombreux volcans tristement célèbres pour leurs éruptions destructrices :

Andes (Nevado Del Ruiz, 1985), Antilles (Montagne Pelée, 1902), Nord Ouest des Etats-Unis (Mont Saint Helens, 1980) et Indonésie (Krakatoa, 1883). L'origine du magmatisme dans les zones de subduction reste problématique et motive de nombreuses études (Wilson, 1989; Eiler, 2004; Macdonald *et al.*, 2000). En effet, le volume des produits magmatiques est important, avec environ 15% de la production magmatique totale à la surface du globe, soit 3 à 9  $km^3/an$  de roches. Différentes séries sont à distinguer : les séries tholéitiques d'arc (plus pauvres en potassium et en eau), les séries calco-alcalines et la série shoshonitique (riche en potassium). Un intérêt est porté tout particulièrement à la série calco-alcaline, car on ne la retrouve dans aucun autre contexte géodynamique. Les magmas calco-alcalins contiennent entre 4 à 8% de  $Na_2O + K_2O$  et ils sont particulièrement riches en eau (jusqu'à 8%). Cette diversité vient en fait de la plaque plongeante, des péridotites du coin de manteau et de la croûte chevauchante.

Dans le modèle pétrogénétique de Wilson (1989), la température au sein de la plaque plongeante est trop faible pour permettre sa fusion, sauf de sa couverture sédimentaire (Davies et Stevenson, 1992). La plaque subduite transfère les fluides aqueux dans le manteau sus-jacent. La présence d'eau au sein des péridotites du coin mantellique abaisse la température du solidus (Green, 1973). On observe donc le processus de fusion partielle engendrant des liquides basiques relativement hydratés (O'Hara, 1965, Tatsumi *et al.*, 1983). Ainsi, ces quelques pour cents de fusion permettent aux magmas de percoler et de remonter au sein du manteau puis de la croûte. Le processus inverse se produit aussi : la cristallisation fractionnée liée à la remontée du magma dans l'encaissant mantellique puis crustal. Cette montée de magma s'accompagne d'une différenciation pour arriver à un volcanisme de type explosif résultant d'un conflit entre la richesse des magmas en eau et la viscosité des laves en opposition avec le dégazage. Mais la majorité des magmas cristallise en profondeur en formant de grands batholites qui affleurent aujourd'hui par l'érosion (Sierra Nevada, Californie).

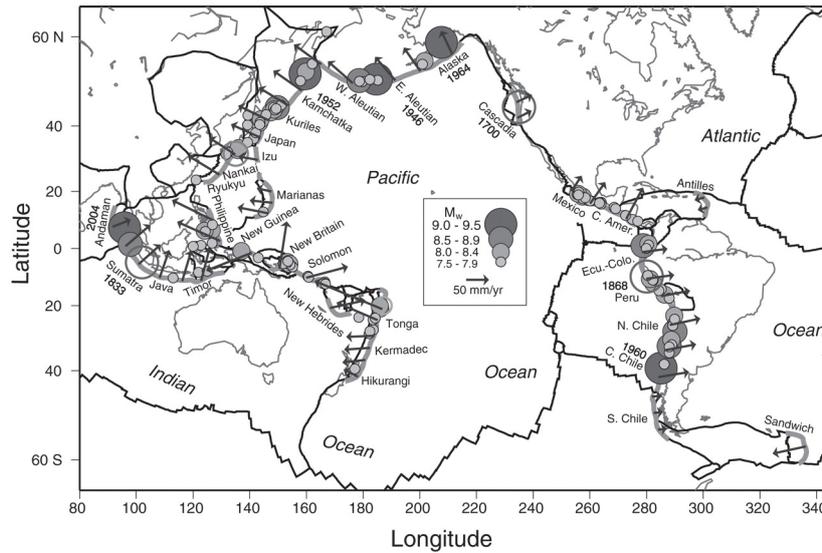


FIGURE 1.7 – Magnitude des séismes autour du Pacifique. La zone Pacifique est la plus active du monde avec des déplacements supérieurs à 5 cm/an.

## 1.5 Approche sismique

L'activité sismique de la Terre est due en grande partie aux phénomènes de convergence des plaques (subduction et collision). La plongée de la lithosphère océanique sous une autre plaque lithosphérique s'accompagne d'une forte activité sismique jusqu'à grande profondeur (foyers intermédiaires, 300 km et profonds, jusqu'à 700 km). Wadati fut le premier à montrer en 1935 que les foyers des séismes du nord-ouest du Pacifique se disposent sur un plan incliné à  $45^\circ$  vers l'Asie, avec trois types de séismes : les séismes superficiels proches de la fosse du Japon, les séismes de moyenne profondeur (300 km) sous la mer du Japon et les séismes de grande profondeur (700 km) à l'ouest sous l'Asie voisine. Après la Seconde Guerre mondiale, Benioff fit la même observation dans l'arc de Tonga et en Amérique du Sud. La notion de plan de Wadati-Benioff, lieu géométrique des foyers sismiques à la périphérie des océans du type du Pacifique fut développée à cette époque.

Les mécanismes au foyer des séismes intermédiaires et profonds des zones de subduction permettent de connaître la direction principale de la contrainte. Elle est dirigée suivant la plus grande pente de la surface de Benioff, suivant des mécanismes en traction et extension pour les séismes intermédiaires. Pour les séismes profonds, le mécanisme est en compression et la plaque en subduction rencontre vers 700 km un milieu plus rigide ou plus dense qui résiste à la poursuite de l'enfoncement.

Le géologue de terrain n'a pas accès aux couches profondes de la Terre, la sismologie (études des séismes) a donc été développée pour étudier plus précisément l'intérieur de la Terre. Les séismes sont des mouvements transitoires naturels du sol. On les attribue à la rupture de roches sous l'effet de l'accumulation de contraintes et cette rupture libère de l'énergie qui se propage dans la Terre sous la forme d'ondes sismiques. Les séismes se produisent régulièrement sur la Terre et une meilleure compréhension de la propagation des ondes s'impose afin de prédire les prochains séismes mais aussi évacuer les populations en un temps raisonnable. Les ondes émises par un séisme se propagent dans les différentes couches de la Terre et sont enregistrées aux stations sismiques réparties à la surface du globe. Deux types d'ondes se propagent : les ondes de volume et les ondes de surface.

Les ondes de volume ( $P$  et  $S$ ) apportent des informations sur la structure en 3 dimensions du manteau (Dziewonski et Anderson, 1984). A l'échelle du globe, les ondes de volume échantillonnent bien le manteau inférieur. Ces ondes de volume sont moins efficaces pour échantillonner le manteau supérieur, en particulier en domaine océanique où peu de stations sismiques sont présentes. Il existe deux sortes d'études tomographiques utilisant les ondes de volume : la première correspond à la tomographie locale/régionale qui utilise les temps d'arrivée des séismes locaux/régionaux qui ont eu lieu dans la zone étudiée (Aki et Lee, 1976; Thurber, 1983; Zhao *et al.*, 1992); la seconde correspond à la tomographie télé-sismique qui utilise les temps de parcours des télé-séismes qui sont localisés loin de la zone étudiée (Aki *et al.*, 1977).

Les ondes de surface se propagent parallèlement à la surface de la Terre et permettent l'étude du manteau supérieur à très grande échelle. Depuis les premiers modèles tomographiques d'ondes de surface des années 80 (Woodhouse et Dziewonski, 1984), de larges progrès ont été réalisés dans ce domaine. La résolution latérale des régions les mieux contraintes est passée de plusieurs milliers de kilomètres à environ 500 km dans les modèles développés aujourd'hui (Debayle *et al.*, 2005). Aujourd'hui, le but recherché est avant tout d'accroître la résolution des modèles issus de l'inversion des ondes de surface jusqu'au sommet du manteau inférieur.

Plusieurs études récentes ont apporté des informations nouvelles sur la structure de

la zone de transition entre le manteau supérieur et inférieur (voir par exemple Houser et Williams, 2010; Tauzin *et al.*, 2008). Ces études sont généralement basées sur des ondes de volume réfléchies ou converties aux discontinuités à 410 et 660 km qui bordent la zone de transition. La zone de transition reste en effet mal contrainte dans les études tomographiques globales. Elle correspond à un intervalle de profondeur qui est mal échantillonné pour les ondes de volume et où les ondes de surface perdent généralement de leur sensibilité. Les modes harmoniques des ondes de surface sont les données les mieux à même de fournir une connaissance « globale » des hétérogénéités d'ondes de surface mais restent difficiles à mesurer (Debayle, 1999).

Pour ce qui concerne cette thèse, l'attention est donc portée aux zones de subduction, largement étudiées en particulier au Japon où le réseau de sismomètres est le plus grand du monde (quelques milliers de sismomètres dont des sismomètres sous-marins installés au large, au plus près des failles menaçantes, permettant des alertes une dizaine de secondes avant l'arrivée des ondes destructrices). Trois méthodes de détection seront décrites ci-dessous : la tomographie sismique, la méthode des fonctions récepteurs et celle des guides d'ondes.

### 1.5.1 La tomographie sismique

La tomographie est l'étude en coupe ou en tranche, du grec *tomos*, la coupe et *graphos*, l'écriture. Le but est de scanner l'intérieur de la Terre et donc de réaliser des modèles physiques tridimensionnels de la structure interne de la Terre. La tomographie sismique s'appuie sur les théories d'inversion : l'idée est de trouver le modèle physique de Terre (le plus souvent un modèle élastique) qui prédit des données « synthétiques » (il peut s'agir de temps d'arrivées ou de sismogrammes synthétiques) en accord avec les données réelles enregistrées. Ce type de technique peut être utilisé à l'échelle régionale ou locale, pour imager des structures de tailles variables (Fig. 1.8). C'est grâce à la tomographie sismique que des découvertes essentielles ont été faites, en particulier la discontinuité de *Mohorovičić* (interface croûte-manteau) ou la discontinuité de *Gutenberg* (interface manteau-noyau à 2900 km).

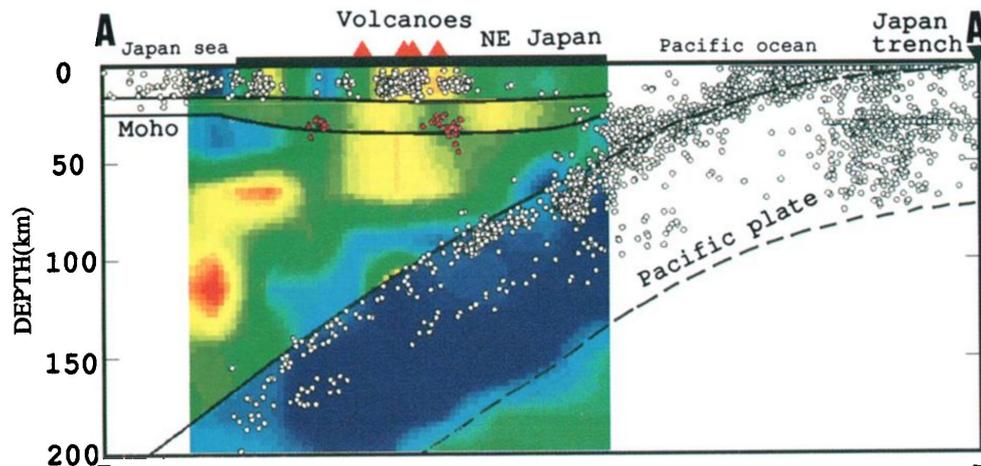


FIGURE 1.8 – Image de tomographie sismique du coin de manteau le long de l’île d’Honshu au Japon. Les foyers des séismes sont représentés par des cercles. Les vitesses des ondes P sont représentées en couleur avec en rouge les vitesses lentes et en bleu les vitesses rapides. On observe aussi deux zones parallèles de tremblements de terre et dont la partie supérieure définit la partie supérieure de la plaque en subduction. (Zhao *et al.*, 1992)

Une méthode de tomographie basée sur des séismes locaux a été introduite par Thurber (1993) et s’est révélée plutôt performante pour l’imagerie des zones de subduction et des formations présentes au-dessus de la zone de Wadati-Benioff (Rietbrock *et al.*, 1996; Rietbrock, 2001; Schurr, 2001). Les tomographies locales ou régionales se sont développées et permettent l’accès aux variations 3D de vitesse sismique.

L’application aux zones de subduction s’est faite par D. Zhao en inversant les données locales et télésismiques (Zhao *et al.*, 1990). Zhao *et al.* (1992) ont utilisé une technique de tomographie nouvelle pour détecter la structure profonde de la zone de subduction du Japon. L’utilisation d’un grand nombre de temps d’arrivée d’ondes P de différents séismes en surface et en profondeur et d’une technique 3D de tracé de rais ont permis de calculer les temps de parcours. Cette technique a été ensuite approfondie par Zhao *et al.* (1994) pour être applicable à la fois aux données des évènements locaux, régionaux et télésismiques.

### 1.5.2 La technique des fonctions récepteurs

La méthode des fonctions récepteurs ou théorie des interfaces planes est un outil complémentaire de la tomographie sismique qui s’est développé dans les années 80 (Langston,

1979). Cette méthode est bien connue et largement utilisée pour étudier les discontinuités de la croûte et du manteau supérieur (Vinnik, 1977; Langston, 1979). Cette technique s'intéresse uniquement à la partie du signal sismologique généré directement sous la station qui l'enregistre. Cette méthode permet de détecter les discontinuités sous les stations sismiques en identifiant les ondes converties P en Sv. Il existe également une technique des fonctions récepteurs en S-SP (Vinnik et Farra, 1992). Elle est surtout utilisée pour rechercher la limite lithosphère/asthénosphère.

La figure 1.9 permet de mieux comprendre le principe de cette méthode.

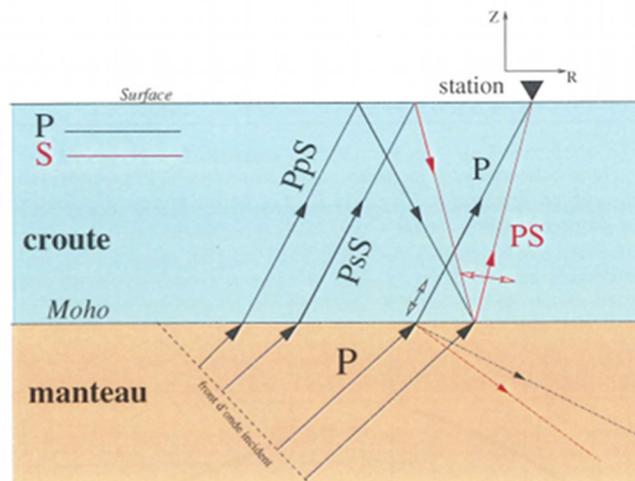


FIGURE 1.9 – Trajets des principaux rais associés aux ondes transmises et converties au Moho lors de l'arrivée d'une onde P (Vergne, 2002). L'onde P transmise en une onde P sera nommée P, une onde P transmise en une onde S sera nommée PS. Les lettres minuscules sont utilisées pour indiquer une propagation vers le « bas ». Il faut ajouter aussi l'ensemble des réflexions/conversions multiples se produisant à l'intérieur de chaque couche ainsi qu'à la surface libre. La surface réfléchit l'ensemble de l'énergie reçue. Elle engendre donc des réflexions multiples d'amplitude significative. En pratique, toutes les réflexions multiples internes aux couches (hormis à la surface libre) sont considérées comme négligeables pour cette technique.

Quand une onde P incidente rencontre une interface plane entre deux milieux d'impédances différentes (l'impédance est le produit de la vitesse des ondes sismiques par la densité), quatre types d'ondes sont produites :

- une onde P transmise (onde P directe)
- une onde Sv transmise (notée PS)
- une onde P réfléchie

- une onde Sv réfléchi.

Les ondes S converties se déplacent moins vite que les ondes P originelles et vont donc être enregistrées après l'onde directe P dans la coda de l'onde P. L'amplitude de l'onde S convertie est plutôt faible ( $S \leq 15\%P$  au Moho,  $S \leq 3\%P$  à 410 km et  $S \leq 6\%P$  à 660 km) et peut être isolée de l'onde P à l'aide de diverses techniques de traitement du signal (Yuan *et al.*, 1997). En mesurant le décalage temporel entre l'onde S convertie et l'onde directe P, on peut remonter à la profondeur de la discontinuité. Kawakatsu et Niu (1994) ont utilisé les ondes converties SP (technique de conversion S à P) pour contraindre la profondeur des discontinuités (celle à 920 km par exemple<sup>1</sup>). Plus récemment, l'utilisation de la même technique a permis de mettre en évidence la présence d'eau dans le manteau (Kawakatsu et Watada, 2007, Fig. 1.10).

Les multiples<sup>2</sup> créent du bruit dans le manteau supérieur particulièrement gênant pour étudier la discontinuité entre le Moho et la limite à 410 km. On cherche donc à les éliminer. Pour ceci, deux solutions sont possibles :

- Travailler en S-P (fonctions récepteurs en S) ; l'onde convertie Sp arrive avant la S directe (la P étant plus rapide). Ainsi, le problème des multiples de l'onde S est éliminé car ils arrivent après l'onde S.
- Travailler en Ps mais un traitement du signal plus lourd est demandé, comme par exemple les diagrammes slant-stack (transformation de l'axe de l'offset), stack (somme de tous les signaux et moyenne) etc...

La difficulté est ensuite d'extraire la position et la profondeur des interfaces engendrant les conversions observées. Pour ceci, la migration permet de replacer dans l'espace et en trois dimensions les conversions observées en temps sur un capteur sismique. Afin d'estimer correctement la profondeur, il faut migrer dans le bon modèle, il faut donc bien connaître

---

1. Kawakatsu et Niu (1994) ont identifié une nouvelle discontinuité dans le manteau inférieur, à 920 km, sous la zone de subduction de Tonga. Cette discontinuité a depuis été détectée aussi sous les zones de subduction du Japon (Izu-Bonin) et en Indonésie à une profondeur de 920 à 1080 km. Du fait d'un contraste d'impédance acoustique assez variable, trois hypothèses ont été envisagées pour caractériser cette discontinuité : un nouveau changement de phase, une hétérogénéité chimique dans le manteau inférieur ou plus probablement, la base de la plaque subductée, stockée à une profondeur de l'ordre de 800 à 1000 km).

2. Un multiple est un rai sismique traversant plus de deux fois une couche au cours de son trajet entre la source et le récepteur

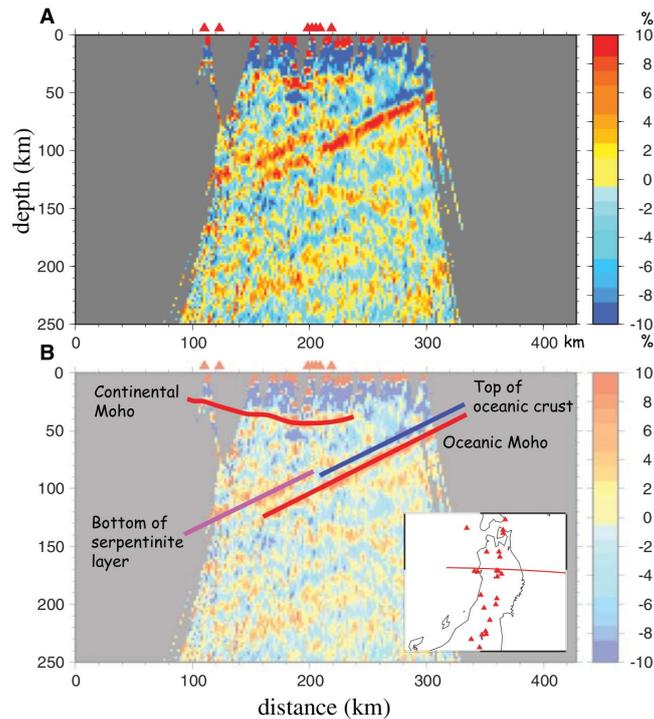


FIGURE 1.10 – Profil de réflectivité obtenu avec la technique fonction récepteur sous le Japon Nord Est. Les réflecteurs donnés par les mesures fonction récepteur des sauts de vitesse des ondes S locales sont présentés en A. La conversion P-S est sensible au changement de vitesse des ondes S. Les couleurs rouge et bleu correspondent respectivement à une augmentation de vitesse et une diminution. En B, une interprétation du profil est proposée. La limite croûte océanique - serpentine est visible entre les lignes bleue et rose.

la distribution 3D de vitesse.

Une dernière possibilité est de tirer l'information nécessaire de la coda. Ceci permet de localiser les zones de diffraction dans la croûte et le manteau supérieur. En effet, un signal sismique peut être décomposé en une succession de trains d'onde. Les ondes téléseismiques P sont suivies par une série d'ondes diffusées, en particulier les phases converties P en S, ce qu'on appelle la coda. La séquence des ondes diffusées sur la composante horizontale peut être représentée par la fonction récepteur pour la station et elle peut varier avec l'angle d'approche et l'azimuth de l'onde P arrivant. Park et Levin (2000) ont développé un algorithme d'inversion pour un domaine de fréquence des fonctions récepteurs. Cette technique a été appliquée par Rondenay *et al.* (2001) pour la zone de subduction des Cascades afin d'imager en détail des structures lithosphériques à partir des ondes de volume téléseismiques de la coda. Cette méthode peut être utilisée pour révéler des structures complexes associées à la dynamique des zones de subduction. Ainsi, pour la plaque subduite

Juan de Fuca, le changement du signal avec la profondeur a été associé à la déshydratation et à la densification qui accompagnent les réactions métamorphiques progrades de la croûte océanique (Fig. 1.11).

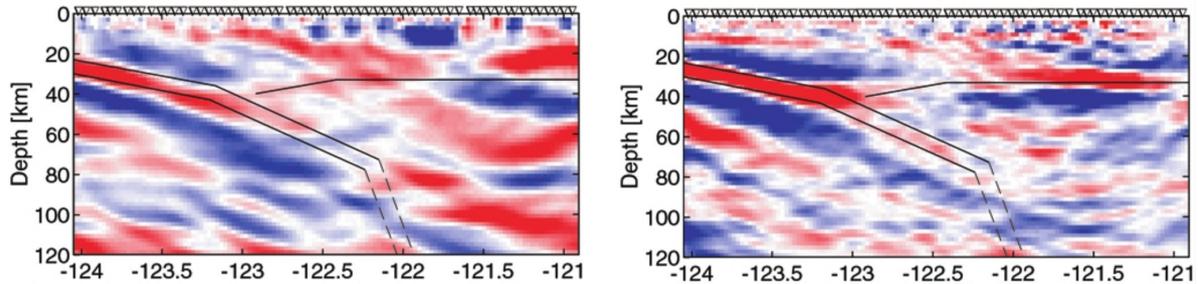


FIGURE 1.11 – Deux modèles de perturbation de vitesses P (à gauche) et de vitesses S (à droite) à partir de l'information de la coda pour la zone de subduction des Cascades. Les perturbations de vitesses ( $\Delta v/v$ ) lentes sont rouges et les rapides bleues. Une augmentation de la pente du plan de subduction est visible à partir de 40 km de profondeur ainsi qu'un signal plus faible et un épaississement de la croûte océanique. Ceci est interprété comme une délamination de la croûte subductante sous forme de couches entraînant un enfermement des fluides aqueux libérés par les réactions métamorphiques et donc un signal plus faible. (Rondenay *et al.*, 2001)

### 1.5.3 Les guides d'ondes

Toute structure en couche qui montre une vitesse lente comparée au milieu environnant peut se comporter comme un guide d'onde, si les hétérogénéités ne sont pas trop larges. Cette structure crée (pour certaines configurations source-récepteur) des ondes internes réfléchies qui produisent des interférences appelées ondes guidées. Les paramètres étudiés sont la géométrie de la plaque plongeante, la position du récepteur, la longueur de propagation du signal le long de la plaque et la position de la source par rapport à la couche.

Helfrich et Abers (1997) ont employé la théorie des ondes converties pour étudier une couche de faible vitesse dans la zone de subduction des Aléoutiennes. Ce même type de recherche a été développé au Nord-Est du Japon, révélant aussi des contrastes ondulants de vitesse entre le coin d'accrétion et la croûte subduite à diverses profondeurs. Ces contrastes de vitesses sont interprétés comme des changements de phase dans la croûte subduite gabbroïque (Snoke *et al.*, 1977; Helfrich, 1996). Bock *et al.* (2000) et Martin

*et al.* (2003) ont développé cette technique récemment pour détecter les couches de faibles vitesses le long de la plaque.

#### 1.5.4 Conclusion

En résumé, la sismologie est un outil en évolution qui permet d'obtenir des informations de plus en plus précises sur la structure des zones de subduction. En particulier, avec les divers outils disponibles, les sismologues sont capables de déterminer la profondeur des discontinuités (avec une barre d'erreur de quelques kilomètres), de détecter des zones de faibles vitesses et de détecter la présence de fluides et de fusion.

A l'avenir, il faut continuer de développer la théorie et l'imagerie de la structure de la Terre. En particulier, le nombre de données doit être augmenté pour améliorer la résolution spatiale des modèles tomographiques à la fois à des échelles locales et régionales. De plus, l'anisotropie reste encore un point délicat qu'il faudra encore mieux étudier en utilisant les temps d'arrivée, les décalages temporels des ondes S et la dispersion des ondes de surface.

D'un point de vue expérimental, les zones de subduction sont bien pourvues de stations sismiques mais surtout sur les îles ou aux marges continentales. Pour pouvoir étudier l'avant-arc et l'arrière arc, il est nécessaire d'installer des stations sismiques au fond des océans. Des images précises de ces lieux pourraient ainsi permettre de clarifier l'initiation de la subduction et la fréquence des séismes intra-plaques, tout comme le magmatisme et le volcanisme.

Afin de comprendre les images sismiques acquises, nous devons déterminer les propriétés élastiques et acoustiques de minéraux hydratés par la spectroscopie Brillouin et par le calcul *ab initio*. Avant de présenter les données obtenues, les techniques expérimentales employées seront présentées au chapitre suivant.

## Les techniques expérimentales et numériques

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>La diffusion Brillouin</b>	<b>33</b>
2.1.1	Le spectromètre Brillouin	33
2.1.2	Principe	35
2.1.3	Géométrie symétrique - la géométrie plaquette dite « platelet »	37
2.1.4	Géométries non symétriques	39
2.1.4.1	Géométrie « in and out same face »	39
2.1.4.2	Géométrie de coin, dite « the edge »	39
2.1.4.3	Géométrie de rétrodiffusion dite « backscattering »	40
2.1.5	Le traitement des données	41
2.1.5.1	Elasticité	41
2.1.5.2	Equation de Christoffel	43
<b>2.2</b>	<b>Le dispositif haute pression - haute température : la cellule à enclumes de diamant</b>	<b>44</b>
2.2.1	Principe	44
2.2.2	Milieu transmetteur de pression, mesure de pression et température	46
<b>2.3</b>	<b>L'EBSD ou Electron Back-Scattering Diffraction</b>	<b>48</b>
<b>2.4</b>	<b>Le calcul <i>ab initio</i></b>	<b>50</b>
2.4.1	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité	51
2.4.2	La Théorie de la Fonctionnelle de Densité Perturbée (DFPT)	52

---

Plusieurs techniques ont été utilisées pendant cette thèse mais je détaille ici surtout la spectroscopie Brillouin, partie intégrante de la collaboration avec le Professeur Jay D. Bass à l'université de l'Illinois à Urbana-Champaign, ainsi que l'Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD) réalisé avec l'aide de Bertrand Van de Moortèle. L'accent est mis sur les différentes géométries utilisées en spectroscopie Brillouin qui n'apparaissent que peu dans la littérature mais restent toutefois très utilisées lorsque l'échantillon n'est pas polissable ou lorsqu'une seule orientation est utilisable. Le dispositif de haute pression - haute température utilisé, la cellule à enclumes de diamants, sera aussi présenté puisqu'il est associable aussi bien à la spectroscopie Raman que Brillouin. Enfin, d'un point de vue numérique, le calcul *ab initio* et les principes de bases de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité seront présentés. Ces calculs ont été réalisés avec Razvan Caracas.

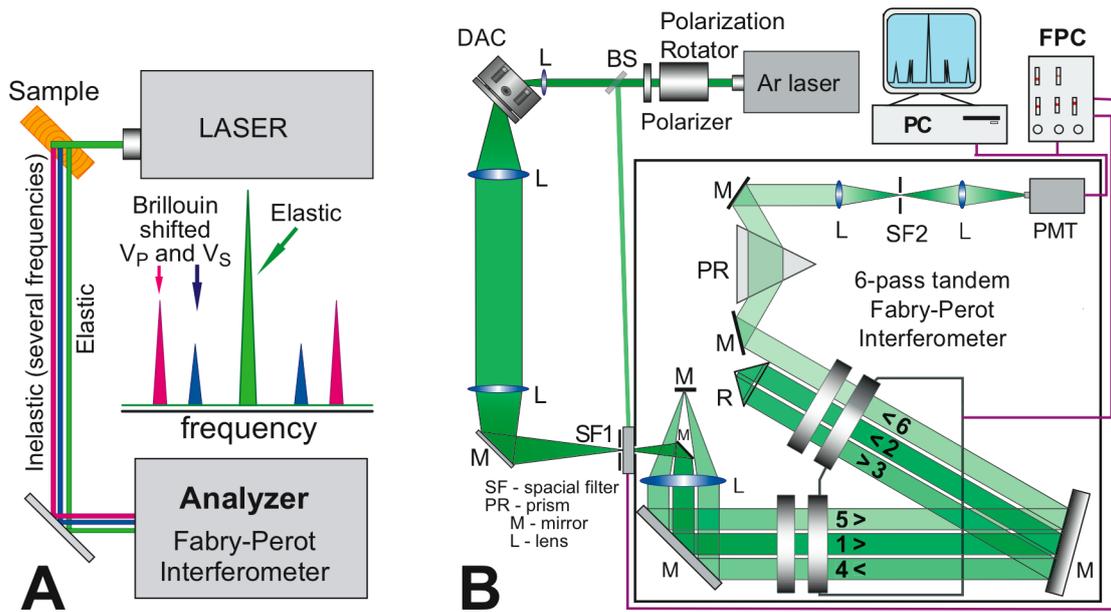
## 2.1 La diffusion Brillouin

Il existe plusieurs techniques pour mesurer l'élasticité à haute pression et/ou haute température d'un matériau, c'est-à-dire les constantes élastiques ( $c_{ij}$ ). Plusieurs techniques sont utilisées comme par exemple les techniques de compression statiques, ultrasoniques, de diffusion de la lumière et de diffusion inélastique de rayons X, ou chocs. L'une d'entre elle, la spectroscopie Brillouin a été utilisée pour déterminer le tenseur des constantes élastiques des monocristaux suivants : l'antigorite et le glaucophane. Cette technique de diffusion inélastique peut aussi être appliquée aux polycristaux (Sinogeikin *et al.*, 2004). Cette technique a été appliquée ces dernières décennies pour la géophysique, par exemple pour des phases stables à haute pression par Weidner *et al.* (1975).

### 2.1.1 Le spectromètre Brillouin

D'un point de vue expérimental, la spectroscopie Brillouin (Fig. 2.1) met en jeu des énergies plus faibles que celles utilisées en spectroscopie Raman. Les nombres d'ondes des phonons optiques intervenant dans la diffusion Raman sont de l'ordre de 10 à 1000  $\text{cm}^{-1}$  alors que ceux mis en jeu pour la diffusion Brillouin sont de l'ordre de 0.1 à 6  $\text{cm}^{-1}$ . Par conséquent, la diffusion Brillouin se place près de la raie élastique Rayleigh. C'est pourquoi il faut un appareil de plus grande résolution pour pouvoir détecter la lumière diffusée par effet Brillouin. Il s'agit de l'interféromètre de Fabry-Pérot. L'interféromètre de Fabry-Pérot permet de mesurer le décalage en fréquence ( $\Delta\omega$  ou  $\Delta\nu$ ) de l'équation (2.5). On l'utilise pour sélectionner très finement une longueur d'onde et avoir la meilleure résolution possible. L'interféromètre se compose de deux lames épaisses en verre (semi-réfléchissantes) dont la distance est réglable. Le principe est simple : le rayon lumineux qui circule entre les miroirs se réfléchit successivement sur les deux miroirs. Ce rayon peut être vu comme une onde dont les différents passages interfèrent. La plupart du temps, les maxima et minima de l'onde tombent à des endroits différents et leur superposition tend à les affaiblir. Mais si la distance entre les miroirs est un multiple ou un demi-multiple de la longueur d'onde, les passages successifs de l'onde coïncident exactement et l'onde est préservée. Ces mesures nécessitent une parfaite connaissance de l'espace entre les plans.

## Brillouin Light Scattering

FIGURE 2.1 – Spectromètre Brillouin. (Bass *et al.* 2008)

De plus, Sandercock a montré qu'un interféromètre ne permet pas d'obtenir une résolution suffisante, il a donc proposé d'utiliser deux interféromètres de Fabry-Pérot synchronisés pour améliorer le contraste et atteindre la résolution nécessaire. L'interféromètre est couplé à une source monochromatique intense issue d'un laser  $Ar^+$  continu, réglé à 514.5 nm, dont la puissance peut être réglée (de 30 à 300 milliwatts). Plus la puissance du laser est élevée, plus le temps d'acquisition est rapide, mais il faut toutefois ne pas excéder une certaine puissance (qui varie avec l'échantillon) pour ne pas brûler l'échantillon. Il est nécessaire de contrôler la polarisation des rayons incidents et diffusés pour permettre une meilleure acquisition. Le rayon laser passe ensuite dans l'échantillon (en cellule à enclumes de diamant pour des mesures in-situ à haute pression et haute température par exemple). Il est focalisé sur l'échantillon par une lentille de distance focale 50 mm. La lentille qui collecte la lumière diffusée est une lentille double de distance focale 90mm. Le rayon suit ensuite un chemin composé de divers miroirs (M) et lentilles (L : focalisation du faisceau) pour entrer dans l'interféromètre (Fig. 2.1). Un spectre Brillouin est présenté dans la même figure.

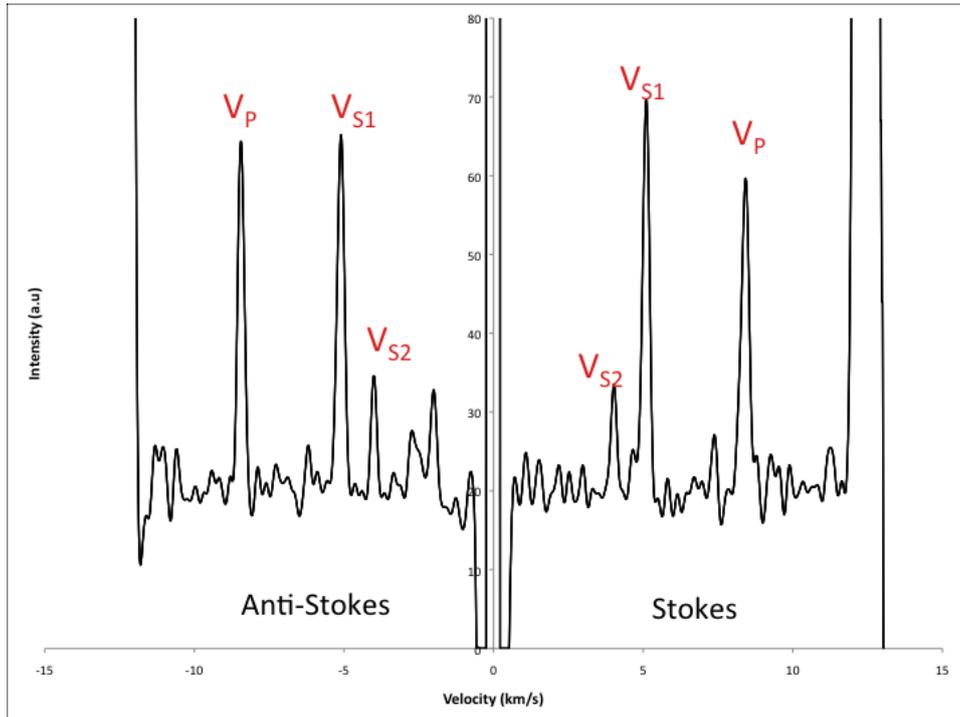


FIGURE 2.2 – Spectre Brillouin acquis pour un échantillon de glaucophane. Les pics correspondent aux vitesses acoustiques  $V_P$ ,  $V_{S1}$  et  $V_{S2}$ . Le spectre est symétrique de part et d'autre de la raie Rayleigh (au centre).

### 2.1.2 Principe

La mesure se fait sur des échantillons petits et transparents (moins de 100 microns en dimensions latérales) et peut aussi être faite à haute pression et à haute température. C'est l'avantage de cette technique qui permet de travailler sur de petits échantillons qui peuvent être ensuite insérés dans une cellule à enclumes de diamants. La diffusion Brillouin est la diffusion inélastique de la lumière (photons) par les ondes acoustiques générées thermiquement (phonons : quantum d'énergie représentant l'onde vibrationnelle) dans un matériau. La lumière incidente (laser  $\lambda = 514.5$  nm) est diffusée par les vibrations du réseau qui résultent d'un mouvement thermique des atomes dans un matériau. Une onde acoustique dans un matériau produit une modulation périodique de l'indice de réfraction, ce qui diffuse la lumière. Comme la modulation se propage à la vitesse du son, la lumière diffusée est décalée en fréquence par effet Doppler. On peut aussi voir la diffusion inélastique comme la création ou l'absorption d'un phonon par un photon. Si on considère le vecteur d'onde de la lumière incidente  $k_i$  transformé en un vecteur d'onde d'un photon

$k_s$  et en vecteur d'onde d'un phonon  $q$ , ces vecteurs d'onde sont reliés par la conservation du moment :

$$k_s - k_i = \pm q \quad (2.1)$$

avec un signe + pour l'annihilation d'un phonon (diffusion anti-Stokes) et un signe - pour la création d'un phonon (diffusion Stokes). En raison de la conservation de l'énergie, les pulsations sont reliées comme suit :

$$\Delta\omega = \omega_s - \omega_i = \pm\Omega \quad (2.2)$$

où  $\Omega$  est la fréquence du phonon. On rappelle que  $\omega = 2\pi\nu$ , où  $\nu$  est une fréquence ( $s^{-1}$  ou Hz).

Le rapport de la fréquence sur le vecteur d'onde donne la vitesse recherchée ( $c$  étant la vitesse de la lumière,  $n$  l'indice de réfraction de l'échantillon)

$$\frac{\omega}{k} = \frac{c}{n} \quad (2.3)$$

soit :

$$\frac{\Omega}{q} = V \quad (2.4)$$

Si on combine ces 4 équations, on obtient la formule générale suivante (Krishnan, 1955 ; Vaughan, 1979) :

$$\frac{\Delta\omega}{\langle \omega \rangle} = \frac{V}{c \times \sqrt{n_i^2 - n_s^2 - 2n_i n_s \cos(\theta)}} \quad (2.5)$$

$\theta$  est l'angle de diffusion entre les vecteurs d'onde incident et diffusé,  $\langle \omega \rangle = \frac{\omega_i + \omega_s}{2} = \omega_{laser}$ . L'angle de diffusion  $\theta$  représente l'angle entre la lumière incidente et la lumière diffusée dans l'échantillon, après réfraction sur les surfaces de l'échantillon. En géométrie symétrique, les indices de réfraction ( $n_i$  et  $n_s$ ) se simplifient dans la relation précédente et donc n'entrent pas en jeu. Ce n'est pas le cas de la géométrie non symétrique où il faut prendre en compte l'indice de réfraction du minéral et du milieu environnant (air ou mélange particulier d'indice connu). Cette dernière géométrie non symétrique a été

utilisée pour les mesures particulières différentes (géométrie « in and out same face », géométrie de coin, « backscattering ») de la géométrie plaquette dite « platelet ».

### 2.1.3 Géométrie symétrique - la géométrie plaquette dite « platelet »

Dans cette géométrie, pour un échantillon optiquement isotrope,  $n_i$  et  $n_s$  sont égaux. La relation (2.5) se simplifie donc :

$$V_i = \frac{\Delta\omega_i \lambda}{2n \sin(\theta/2)} \quad (2.6)$$

où  $V_i$  est une des 3 vitesses acoustiques ( $V_P$ ,  $V_{SH}$  et  $V_{SV}$ , avec  $V_P$  longitudinal,  $V_{SH}$  onde S polarisée horizontalement et  $V_{SV}$  onde S polarisée verticalement),  $\Delta\omega_i$  est le décalage Brillouin des modes acoustiques,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source excitante (source laser Argon,  $\lambda\nu = c$ ),  $n$  est l'indice de réfraction de l'échantillon pour une polarisation et une direction donnée du phonon et  $\theta$  est l'angle de diffusion à l'intérieur de l'échantillon (Fig.2.3).

Dans le cas général, si l'indice de réfraction de l'échantillon et les angles entre les normales aux faces et les rayons incident ( $\alpha_i$ ) et diffusé ( $\alpha_s$ ) sont connus, l'angle de diffusion  $\theta$  est calculé en utilisant les lois de la réfraction de Snell-Descartes. De plus, les angles internes entre les normales aux faces et les rayons incident ( $\phi_i$ ) et diffusé ( $\phi_s$ ) sont reliés aux angles externes par les relations suivantes :

$$\sin(\alpha_i)n_a = \sin(\phi_i)n_s \text{ et } \sin(\alpha_s)n_a = \sin(\phi_s)n_s$$

où  $n_a$  et  $n_s$  sont les indices de réfraction de l'air et de l'échantillon.

L'angle interne  $\theta$  est donc égal à la somme de  $\phi_i$  et  $\phi_s$ . En considérant  $n_a = 1$ , on obtient les équations suivantes :

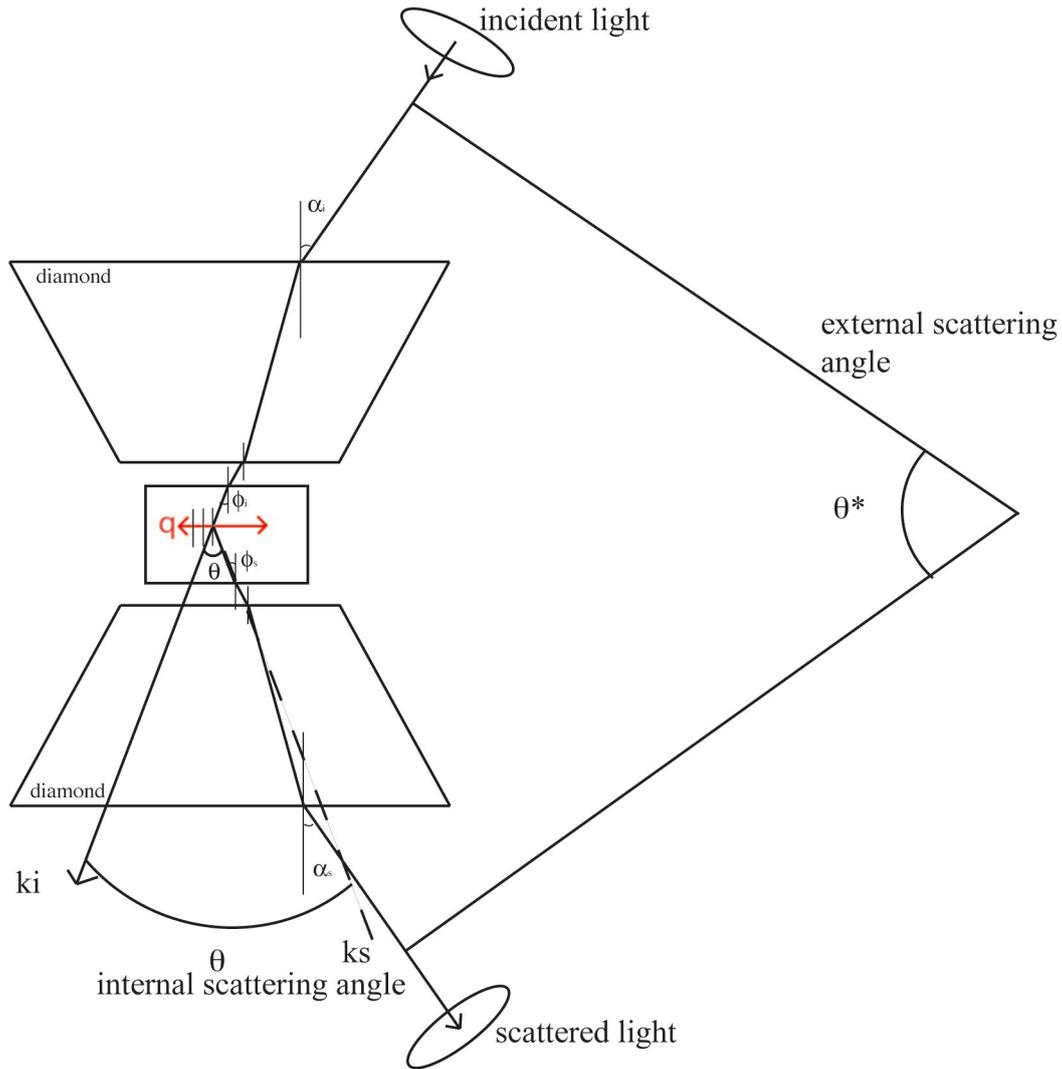


FIGURE 2.3 – Géométrie d’acquisition plaquette dite « platelet », géométrie symétrique avec application au montage de cellule à enclumes de diamants, d’après Sinogeikin et Bass, 2000.  $q$  représente le vecteur d’onde du phonon,  $\alpha$  est l’angle d’incidence entre le rayon incident et la face du diamant,  $k_i$  et  $k_s$  sont les vecteurs d’onde incident et sortant,  $\theta$  est l’angle interne de diffusion et  $\theta^*$  est l’angle de diffusion externe.

$$\theta = \phi_i + \phi_s = \arcsin(\sin(\alpha_i)/n_s) + \arcsin(\sin(\alpha_s)/n_s) \quad (2.7)$$

La direction du phonon se trouve dans le plan de diffusion et est normale à la bissectrice de l’angle  $\theta$ .

Ainsi dans la géométrie platelet ou symétrique lorsque les faces de l’échantillon sont parallèles alors  $\alpha_i = \alpha_s$  et  $\phi_i = \phi_s$ . Donc l’angle de diffusion est relié à l’angle externe entre le rayon incident externe et le rayon diffusé par l’équation suivante :

$$\theta = 2 \arcsin(\sin(\theta^*/2)/n_s) \quad (2.8)$$

L'équation pour les vitesses acoustiques se réduit donc à (Whitfield *et al.*, 1976) :

$$V_i = \frac{\Delta\omega_i\lambda}{2 \sin(\theta^*/2)} \quad (2.9)$$

On constate donc que l'indice de réfraction disparaît. Cette théorie peut être étendue dans le cas de l'utilisation combinée avec une cellule à enclumes de diamants (Sinogeikin et Bass, 2000).

## 2.1.4 Géométries non symétriques

### 2.1.4.1 Géométrie « in and out same face »

Cette géométrie est proche de la géométrie « backscattering » que nous étudierons au paragraphe 2.1.4.3 (Fig. 2.4). Les rayons incidents et diffusés sont presque parallèles. Ceci permet entre autre d'obtenir les phonons dans la direction perpendiculaire au plan, lorsqu'on n'a pas d'échantillons ayant d'autres orientations à disposition (voir section 3.2.2). Ces mesures ont été réalisées dans un fluide à indice de réfraction connu et proche de celui de l'antigorite. Le fluide permet de réduire la lumière diffusée à la surface du minéral qui est perçue comme du bruit par le détecteur et par ailleurs, les réfractions à la surface de l'échantillon altèrent la direction et la polarisation du rai incident et diffusé ; un fluide d'indice de réfraction proche de celui de l'antigorite élimine ces sources d'erreur. Ici,  $n_{ant} = 1.62$  et  $n_{fluide} = 1.542$  à 514.5 nm.

### 2.1.4.2 Géométrie de coin, dite « the edge »

Dans cette géométrie, le rayon incident entre par la face la plus grande de la plaquette mais ressort par une des faces perpendiculaire (Fig. 2.5). On peut ainsi mesurer les vitesses des phonons dans des directions différentes de celles du plan. La géométrie n'est pas symétrique et l'angle de diffusion est différent de 90°.

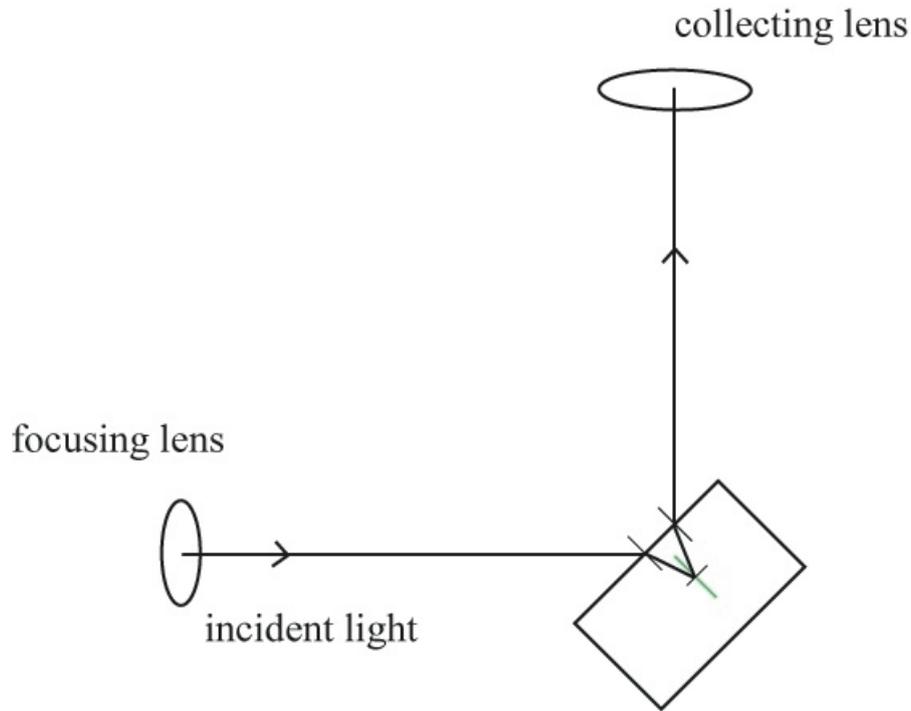


FIGURE 2.4 – Géométrie in and out same face (proche de la géométrie « backscattering »).  $q$ , le vecteur d’onde du phonon, est représenté en vert.

### 2.1.4.3 Géométrie de rétrodiffusion dite « backscattering »

Les décalages en fréquence  $\Delta\nu$ , dus aux phonons longitudinaux sont reliés aux vitesses acoustiques par la relation suivante :

$$\Delta\nu = \frac{2nV}{\lambda} \quad (2.10)$$

où  $\lambda$  est la longueur d’onde de la lumière incidente et  $n$  est l’indice de réfraction du minéral. La géométrie utilisée n’est pas exactement celle du « backscattering » puisque l’angle  $\theta$  est de  $156^\circ$  mais un dispositif est nécessaire afin de mieux focaliser le rayon laser sur l’échantillon, dans le but de minimiser la diffusion et donc le bruit (Fig. 2.6).

En conséquence, nous avons ajouté une lentille sur le trajet du laser pour focaliser au mieux le faisceau sur l’échantillon. Ensuite, un calcul simple permet d’obtenir l’angle de diffusion et donc les vitesses via la relation ((2.5)).

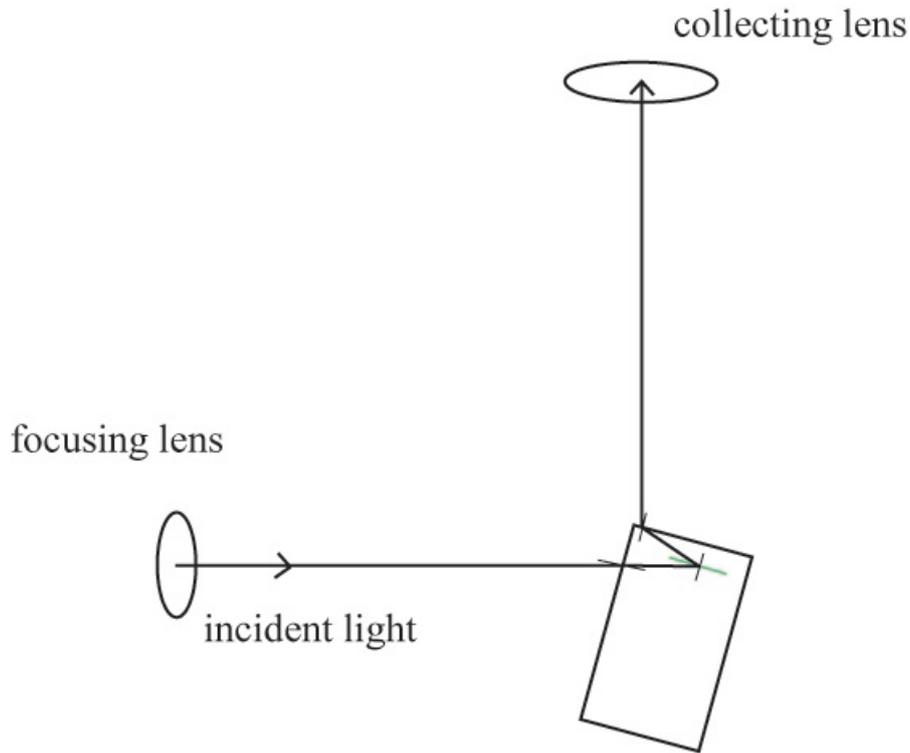


FIGURE 2.5 – Géométrie de coin, dite « the edge ».  $q$ , le vecteur d'onde du phonon, est représenté en vert.

### 2.1.5 Le traitement des données

Les mesures Brillouin sont des mesures de vitesses acoustiques, il reste à relier ces vitesses aux constantes élastiques. Avant tout, un bref rappel d'élasticité sera présenté (Nye, 1985).

#### 2.1.5.1 Elasticité

Les mesures du module élastique sont essentielles pour comprendre la composition et la structure de la Terre, en particulier la Terre profonde qui n'est pas échantillonnable directement. Le lien entre élasticité et propriétés de la Terre profonde se fait simplement par la sismologie qui donne les vitesses acoustiques à l'intérieur de la Terre alors que les vitesses acoustiques mesurées dans les minéraux sont à leur tour déterminées par leurs modules élastiques. Le module de compressibilité élastique isotherme  $K_T = \rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$  donne la variation de la densité avec la pression (soit la profondeur). En principe, le module de compressibilité isotherme est déterminé en imposant une pression connue sur un échantillon et en mesurant la variation de volume ou de densité résultante. La difficulté majeure

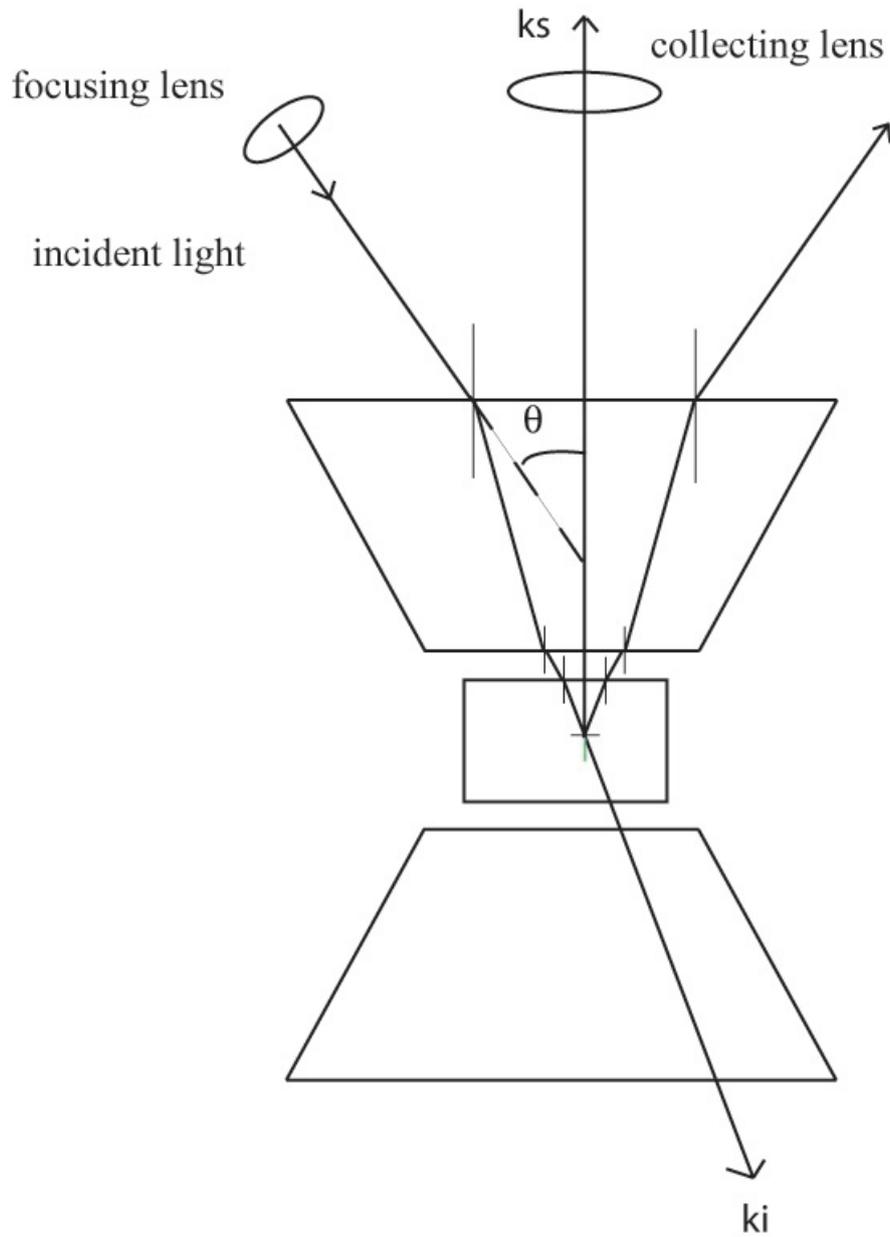


FIGURE 2.6 – Géométrie « backscattering », angle de diffusion proche de  $180^\circ$ .  $q$ , le vecteur d'onde du phonon, est représenté en vert.  $k_i$  et  $k_s$  sont les vecteurs d'onde incident et diffusé.

réside dans la mesure physique des constantes élastiques pour des minéraux relativement incompressibles, comme les phases de haute-pression. Afin d'utiliser au mieux les données sismologiques, il est nécessaire de considérer les propriétés élastiques adiabatiques qui gouvernent la propagation des ondes longitudinales et transverses aux vitesses  $V_P$  et  $V_S$ . Ces vitesses sont reliées aux modules de compressibilité et de cisaillement  $K_S = \rho \left( V_P^2 - \frac{4}{3} V_S^2 \right)$  et  $\mu = \rho V_S^2$ .

La loi de Hooke pour un cristal de symétrie arbitraire est :  $\sigma_{ij} = c_{ijkl} \varepsilon_{kl}$  où  $\sigma_{ij}$  est le tenseur des contraintes,  $\varepsilon_{kl}$  est le tenseur de déformation et  $c_{ijkl}$  le tenseur des constantes élastiques.

### 2.1.5.2 Equation de Christoffel

Les équations du mouvement pour les ondes élastiques dans un solide sont :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (2.11)$$

où  $\sigma_{ij}$  sont les variations de contrainte engendrées par l'onde et  $u_i$  les déplacements par rapport à l'état pré-comprimé d'origine. En introduisant la définition des modules élastiques ( $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (u_{ij} + u_{ji})$ ), on obtient :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} \quad (2.12)$$

où  $c_{ijkl}$  sont les modules élastiques. On peut chercher une solution à cette équation sous la forme d'onde plane harmonique :

$$u_i = A_i \exp \left[ i \omega \left( t \pm \frac{x_i n_i}{v_n} \right) \right] \quad (2.13)$$

où  $A_i$  est l'amplitude,  $\omega$  la fréquence,  $n_i$  le vecteur unité caractérisant la direction de propagation et  $v_n$  la vitesse de phase. Il faut donc résoudre :

$$(c_{ijkl} n_j n_l - \rho v_n^2 \delta_{il}) A_l = 0 \quad (2.14)$$

Ceci correspond à l'équation aux valeurs propres de Christoffel (Musgrave, 1970) :

$$\det | c_{ijkl}n_jn_l - \rho v^2 \delta_{ik} | = 0 \quad (2.15)$$

Les valeurs propres de cette matrice  $3 \times 3$  donnent les vitesses de propagation pour une direction de propagation donnée  $\mathbf{n}$ , et les vecteurs propres les directions de polarisation. En pratique, on mesure les vitesses dans le cristal dans des directions précises et ensuite on résout l'équation pour obtenir les  $c_{ijkl}$ .

## 2.2 Le dispositif haute pression - haute température : la cellule à enclumes de diamant

La cellule à enclumes de diamant est un dispositif qui permet l'étude expérimentale des matériaux du manteau et du noyau terrestre (Weir *et al.*, 1959). Les diamants étant transparents sur une large bande de longueurs d'onde, ils permettent de mesurer in-situ les propriétés des matériaux à haute pression et haute température (Tableau 2.1). Le principe physique de fonctionnement de la CED est simple : afin d'atteindre des pressions élevées, il faut appliquer une force importante sur une surface la plus petite possible. Bridgman a été le pionnier dans l'utilisation des cellules en carbure de tungstène comme enclumes dans les années 30 (Bridgman, 1931).

### 2.2.1 Principe

Un échantillon de taille variable (d'une dizaine à quelques centaines de microns) est comprimé entre les pointes (« culasses ») d'une paire d'enclumes en diamant, placées en vis-à-vis. Les diamants sont sans défaut et taillés dans une gemme (environ un tiers de carat, (1 carat=0.200g)). Les deux diamants sont collés sur des sièges : l'un est maintenu par son siège sur une pièce fixe de la cellule et l'autre est fixé sur un piston coulissant. La force exercée sur le piston est répercutée sur la culasse des diamants. Il est possible d'obtenir des pressions de 10 à 100 GPa entre les diamants en appliquant une pression de 10 à 100 bars sur le piston. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes limités à des

<b>Technique analytique</b>	<b>Source (longueur d'onde)</b>	<b>Informations apportées</b>
Diffraction	Rayons X (10 pm - 10 nm)	Structure cristalline, compressibilité
Spectroscopie d'absorption (XANES, EXAFS)	Rayons X (10 pm - 10 nm)	Structure locale, état d'oxydoréduction et environnement d'un élément
Spectroscopie d'absorption	Proche ultraviolet (300-400 nm) Proche infrarouge (0.8 - 1 $\mu$ m) Infrarouge (1 - 300 $\mu$ m)	Groupes fonctionnels
Spectroscopie Brillouin	Visible (400 - 700 nm)	Constantes élastique, vitesses acoustiques, compressibilité
Spectroscopie Raman	Proche ultraviolet (300 - 400 nm) Visible (400 - 700 nm)	Composition moléculaire et structure d'un matériau
Fluorescence	Rayons X (10 pm - 10 nm) Visible (400 - 700 nm)	Composition élémentaire qualitative et quantitative

TABLE 2.1 – Techniques analytiques utilisées en cellule à enclumes de diamant.

pressions assez basses allant jusqu'à 10 GPa, caractéristiques du domaine de stabilité de l'antigorite.

La pression appliquée par les diamants sur l'échantillon est uniaxiale, il faut donc la transformer en pression hydrostatique. On utilise un joint qui contient l'échantillon latéralement et ajoute une contrainte radiale à la contrainte uniaxiale (van Valkenburg, 1962). Nous avons utilisé des joints en acier inoxydable. Le joint, d'une épaisseur initiale de 200  $\mu$ m, est indenté entre les deux diamants pour former une zone plus fine d'environ 80  $\mu$ m d'épaisseur. Cette indentation permet d'indurer le joint mais aussi de fixer la géométrie dans laquelle on placera l'échantillon. Le joint est ensuite percé par électroérosion par un foret de la taille souhaitée, ici 250  $\mu$ m. Ce trou forme la chambre de compression de l'échantillon (Fig.2.7). Les tablettes des diamants sont planes et d'autant plus petites que la pression maximale que l'on souhaite atteindre est grande. Différentes possibilités existent pour appliquer la pression sur les enclumes : mécanique par vis (CED Merrill Bas-

sett à Urbana, Merrill et Bassett, 1974), bras de levier ou hydraulique par une membrane déformable (cellule à membrane, Letoullec *et al.*, 1988, Chervin *et al.*, 1995).

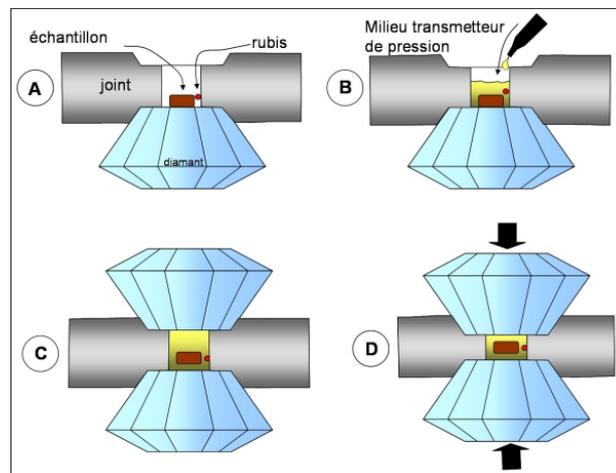


FIGURE 2.7 – Principe de chargement de la Cellule à Enclumes de diamants. A : mise en place du joint sur la tablette d'un diamants, chargement de l'échantillon et d'un ou plusieurs grains de rubis pour mesurer la pression. B : remplissage du trou avec un milieu transmetteur de pression. C : mise en place du second diamant. D : compression de la chambre entre les deux diamants (source P. Gillet).

## 2.2.2 Milieu transmetteur de pression, mesure de pression et température

On remplit la chambre de compression avec un milieu transmetteur de pression (pour obtenir une pression aussi hydrostatique que possible), car les diamants étant plus durs que le joint, la forte contrainte uniaxiale n'est que partiellement compensée latéralement par le joint. Le milieu transmetteur doit avoir une faible résistance au cisaillement, être inerte chimiquement avec le joint et l'échantillon afin de ne pas interférer lors de la mesure. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs milieux ont été utilisés : méthanol-éthanol-eau (16 :3 :1) pour les mesures Brillouin, méthanol-éthanol 4 :1 (Piermarini *et al.*, 1973, Lemos et Camargo, 1990), argon chargé cryogéniquement pour les mesures Raman à haute pression et température. Le chargement cryogénique doit toutefois être fait avec prudence, la colle des diamants n'étant pas prévue pour résister à la cryogénie suivie de hautes températures. Par ailleurs, les gaz rares offrent la meilleure pression hydrostatique. La température est imposée extérieurement par un manchon chauffant. Un thermocouple de

type K mesure directement la température au contact des diamants.

Pour déterminer la pression, des petites sphères de rubis de 5  $\mu\text{m}$  de diamètre sont placées dans la chambre de compression et excitées par un laser argon (raie à 514.5 nm). Les rubis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sont dopés au  $\text{Cr}^{3+}$  et émettent une fluorescence quand ils sont excités par un faisceau laser. Cette fluorescence est utilisée pour estimer la pression dans la chambre de compression (Forman *et al.*, 1972). La méthode repose sur le déplacement des raies de fluorescence R1 et R2 en fonction de la pression. La pression est déduite de la relation empirique (Mao *et al.*, 1986) en longueur d'onde (équation 2.16) ou en nombre d'onde (équation 2.17, plus simple, car ceci correspond directement à la mesure Raman) :

$$P(\text{GPa}) = 100 \times \frac{19.04}{7.665} \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{\Delta\lambda - \Delta\lambda(T)}{\lambda_0} \right) \right]^{7.665} - 1 \right\} \quad (2.16)$$

$$P(\text{GPa}) = 100 \times \frac{19.04}{7.665} \left\{ \left[ \frac{\nu_{laser} - \nu_0}{\nu_{laser} - \nu_{mesuré}} - \frac{\Delta\lambda(T)}{\frac{10^7}{\nu_{laser} - \nu_0}} \right]^{7.665} - 1 \right\} \quad (2.17)$$

où  $\lambda_0$  est la longueur d'onde (en nm) de la raie R1 à pression ambiante,  $\Delta\lambda = \lambda_{mesuré} - \lambda_0$  le décalage de longueur d'onde entre la raie à la pression P et à la pression ambiante,  $\nu_{laser} = \frac{10^7}{514.532} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_0$  le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la raie R1 à pression ambiante (Fig. 2.8). Dans le cas des mesures à haute température, la pression doit être corrigée (même si la variation est faible, du fait des gammes de pression et température étudiées), grâce à l'équation suivante (Datchi *et al.*, 1997) : pour  $300 < T < 600 \text{ K}$ ,  $\Delta\lambda_{R1} = 7.3 \times 10^{-3} \Delta T \pm 1 \times 10^{-4} \text{ nm/K}$ , avec  $\Delta T = T(K) - 300(K)$ . On calcule donc d'abord le décalage de la raie R1 avec la température (connue et mesurée dans la cellule), ensuite on le soustrait au décalage à l'ambiante dans la formule 2.16.

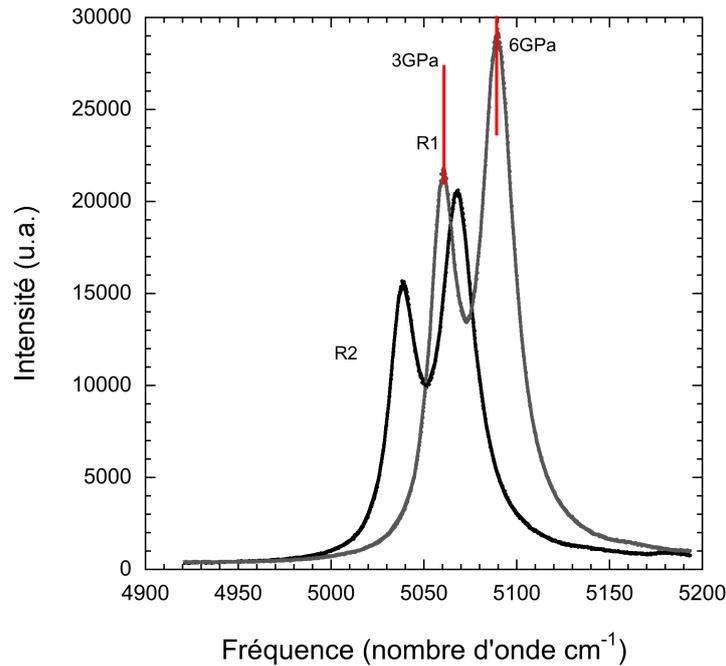


FIGURE 2.8 – Spectres de fluorescence du rubis  $Cr^{3+} : Al_2O_3$  à 3 GPa et 6 GPa, excité par la raie 514.5 nm d'un laser  $Ar^+$ .

## 2.3 L'EBS ou Electron Back-Scattering Diffraction

Les mesures d'orientations préférentielles ont été réalisées au laboratoire Géosciences Montpellier (avec A. Tommasi, D. Mainprice et B. Van de Moortèle) pour l'éclotite et le schiste bleu et en Allemagne, à Wiesbaden chez Oxford Instruments (avec G. Trullenque et B. Van de Moortèle) pour la serpentinite. L'EBS permet de mesurer les orientations cristallographiques préférentielles des minéraux dans un échantillon de roche mais aussi d'établir une cartographie d'une lame mince et de savoir quelles sont les proportions des phases et leurs orientations.

Cette technique développée dans un microscope électronique à balayage, se fonde sur l'analyse des interactions entre un faisceau vertical d'électrons et une lame mince polie inclinée à  $70^\circ$  (Randle et Engler, 2000). Les interactions inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon produisent une dispersion du faisceau d'électrons dans l'échantillon. Si les électrons déviés se trouvent en position de Bragg pour une famille de plans réticulaires (hkl) d'un cristal, ils sont diffractés. Cette diffraction (interaction élastique) donne naissance aux électrons rétrodiffusés. En trois dimensions, les trajectoires des électrons qui suivent les conditions de Bragg définissent deux cônes de Kossel (en vert

sur la figure 2.9). Les régions de forte intensité de l'électron entre les cônes produisent les bandes de Kikuchi caractéristiques des clichés d'EBSD (bande dont l'épaisseur est proportionnelle à l'angle de Bragg ou à la distance interréticulaire des plans (hkl)). Le schéma montre comment les électrons sont déviés et comment on attribue les plans pour un minéral donné (Fig.2.10). Ainsi, les angles que font les différentes bandes de Kikuchi entre elles correspondent aux angles que font les familles de plans réticulaires entre elles. Les intersections entre au moins deux bandes représentent des directions cristallographiques données. Les bandes de Kikuchi contiennent donc l'information cristallographique complète du cristal analysé.

Afin d'avoir une indexation optimale des clichés de diffraction, un bon contraste entre les bandes de Kikuchi et le bruit de fond est nécessaire. Ce bruit de fond est accentué lorsque les interactions inélastiques sont importantes, soit lorsque la profondeur de pénétration du faisceau dans l'échantillon est trop grande. On optimise ce contraste en ajustant l'énergie des électrons, ainsi une tension d'accélération de 15-20 kV donne les meilleurs contrastes.

La qualité des clichés de diffraction exige une minimisation des irrégularités à la surface de la lame mince étudiée. En effet, les irrégularités peuvent dévier le faisceau électronique, et donc entraîner des figures de diffraction résultant d'interactions du faisceau avec différents cristaux. De plus, les irrégularités ont pour effet de localiser la charge électrique issue du faisceau, rendant donc impossible la visualisation des figures de diffraction. Il est donc nécessaire que l'échantillon soit très bien poli. Le polissage commence mécaniquement puis la lame mince subit un poli chimique-mécanique avec une solution silicatée de SYTON. Les principales difficultés rencontrées et résolues dans cette thèse concernent le polissage minutieux des serpentines. Plusieurs techniques de polissage ont été mises en oeuvre et sont détaillées dans l'article de la section 4.4.

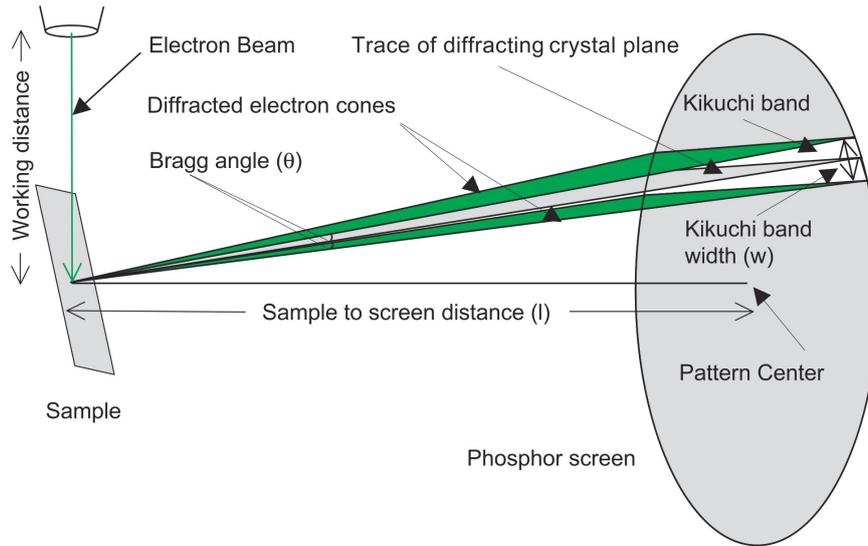


FIGURE 2.9 – Géométrie EBSD (Oxfords Instruments)

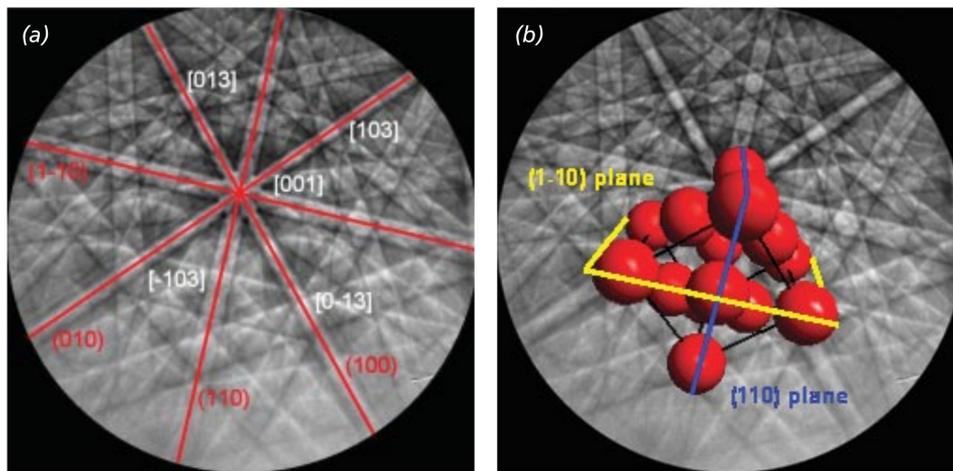


FIGURE 2.10 – Bandes de Kikuchi et indexation des plans (Oxford Instruments).

## 2.4 Le calcul *ab initio*

Une autre façon d'avoir accès aux propriétés physiques des minéraux est le calcul *ab initio*. Les calculs ont été réalisés avec R. Caracas depuis le Laboratoire de l'ENS Lyon. Cet outil est probablement le plus performant à l'heure actuelle devant les méthodes utilisant des potentiels empiriques. *ab initio* signifie « depuis le début » et ces calculs s'affranchissent du maximum d'approximations. Le calcul *ab initio* se base sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans les approches empiriques, l'interaction entre deux atomes est décrite par une fonction explicite de leurs positions (potentiel de Lennard-

Jones, 1922) :  $V(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$  où  $(\sigma, \epsilon)$  sont ajustés pour reproduire les propriétés expérimentales (distance interatomique  $r$ , fréquence vibrationnelle, etc.). La même approche existe pour les problèmes quantiques (règle de Hückel). La question de savoir si les mêmes paramètres peuvent décrire toutes sortes de matériaux, y compris ceux du centre de la Terre, subsiste. Le calcul *ab initio* permet-il de calculer toutes sortes de propriétés structurales, dynamiques, électroniques avec un seul paramètre : la charge atomique des atomes du système ? Il n'est pas possible en principe de calculer l'ensemble à partir des fondements de la mécanique quantique en utilisant l'Hamiltonien exact à N-corps (polyélectronique) et le principe variationnel, c'est-à-dire en résolvant l'équation de Schrödinger (sauf pour l'atome d'hydrogène par exemple). Cette dernière étant trop complexe à résoudre, une première simplification fut apportée par Born et Oppenheimer. Cette simplification ne sera pas détaillée car elle dépasse largement les objectifs de cette thèse.

Toutefois, à partir des fondements de la mécanique quantique, ce genre de calculs prend un temps très long (plusieurs siècles, par exemple). Il faut donc faire appel à une autre méthode : la méthode de Hartree-Fock qui approxime la fonction d'onde mais celle-ci se révèle encore trop gourmande. C'est donc pour ces raisons que la communauté s'est intéressée à la **Théorie de la Fonctionnelle de Densité** (DFT en anglais). Le code ABINIT (Gonze *et al.*, 2005) est disponible sous la Licence publique GNU. Il est utilisable sous toutes les plateformes soit Windows, Mac et Linux. Les serveurs utilisés sont ceux du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) à Montpellier.

### 2.4.1 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

L'approximation de Kohn-Sham permet de définir un hamiltonien monoélectronique et donc de résoudre analytiquement l'équation de Schrödinger. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité est représentée par l'énergie totale et la densité d'un système noyau-électrons comme fonction des fonctions d'ondes de Kohn-Sham ( $\Psi_\alpha$ ).

$$E_{el} = \sum_{\alpha, occ} \langle \Psi_\alpha | T + V | \Psi_\alpha \rangle + E_{Hxc}[\rho] \quad (2.18)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha, occ} \Psi_{\alpha}^*(\vec{r}) \Psi_{\alpha}(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Le terme  $E_{Hxc}$  (potentiel d'échange-corrélation) reste indéterminé,  $T$  et  $V$  sont la température et le volume, respectivement. Il faut donc estimer ce potentiel et ajouter de nouvelles approximations : la plus répandue est l'approximation de la densité locale (LDA) qui consiste à introduire une densité locale  $\varepsilon_{XC}(r)$  d'énergie d'échange et de corrélation qui ne dépend que de la valeur de la densité de charge  $n(r)$  en  $r$ . Cette approximation fait l'hypothèse que la variation spatiale de la densité est faible. Au-delà de la LDA, des corrections de gradient peuvent être réalisées (GGA).

### 2.4.2 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité Perturbée (DFPT)

L'énergie d'un réseau cristallin  $E$  peut s'écrire sous la forme d'un développement de Taylor avec  $u = dR$ , petit déplacement atomique autour de la position d'équilibre  $R_0$  soit (d'après Baroni *et al.*, 2001, Gonze, 2005) :

$$E = E(R_0) + \frac{\partial E}{\partial R} u + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial R^2} u^2 + \dots \quad (2.20)$$

Le premier terme correspond à l'énergie statique du cristal ou l'énergie de Born-Oppenheimer. Le second terme correspond aux forces statiques des atomes, qui disparaissent pour des structures relaxées. Enfin, le troisième terme représente la contribution harmonique du réseau vibrant. Les termes non écrits et d'ordre supérieur correspondent aux contributions anharmoniques. Dans le cadre de cette thèse, nous avons travaillé avec l'approximation quasi-harmonique donc ces termes sont négligés.

Le troisième terme est relié aux interactions atomiques liées aux constantes de forces interatomiques. On peut donc introduire la matrice des constantes de force interatomique (IFC) définie comme :

$$C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(a, b) = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\kappa\alpha}^a \partial u_{\kappa'\beta}^b} \right) \quad (2.21)$$

Il s'agit de la force exercée dans la direction  $a$  sur l'atome  $\alpha$  de la cellule  $\kappa$  due au

déplacement dans la direction  $b$  de l'atome  $\beta$  de la cellule  $\kappa'$ . Cette matrice  $C$  est liée à l'équation du mouvement des atomes de masses  $M$  (elle est gouvernée par la loi de Newton), soit :

$$M_\alpha \ddot{u}_{\kappa\alpha} = - \sum_{\kappa', \beta, b} C_{\kappa\alpha, \kappa'\beta}(a, b) u_{\kappa'\beta}^b \quad (2.22)$$

où  $\ddot{u}_{\kappa\alpha}$  est la dérivée seconde du déplacement en fonction du temps. La solution de l'équation (2.22) est une onde qui définit un phonon caractérisé par son vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et sa fréquence  $\nu$  :

$$u_{\kappa\alpha}^a = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} \sum_{\mathbf{q}} U_\alpha^a(\mathbf{q}) \exp[i(\mathbf{q}\chi(\kappa) - 2\pi\nu t)] \quad (2.23)$$

où  $t$  est le temps et  $\chi(\kappa)$  est le  $\kappa$ ème vecteur de la cellule unitaire. Pour obtenir les phonons, on insère l'équation (2.23) dans (2.22) et on définit la matrice dynamique  $\mathbf{D}$  par :

$$\mathbf{D}_{ab}(\alpha\beta | \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_\beta}} \sum_{\kappa'} C_{0\alpha\kappa'\beta}(a, b) e^{i\mathbf{q}\chi(\kappa)} \quad (2.24)$$

Les vecteurs propres de  $\mathbf{D}$  sont les déplacements atomiques des phonons et les valeurs propres sont les carrés des fréquences des phonons.



## Mesures et modélisation de l'élasticité

### Sommaire

---

<b>3.1 Propriétés sismiques de la croûte océanique . . . . .</b>	<b>59</b>
3.1.1 Le glaucophane : caractéristiques . . . . .	59
3.1.2 Article 1 : « Elasticity of glaucophane and seismic properties of high-pressure low-temperature oceanic rocks in subduction zones »	60
<b>3.2 Propriétés du coin de manteau . . . . .</b>	<b>72</b>
3.2.1 Les serpentines . . . . .	72
3.2.2 Article 2 : « Elasticity of antigorite, seismic detection of serpen- tinites and anisotropy in subduction zones » . . . . .	73
<b>3.3 Effet de la pression et de la température, effet sur l'élasticité</b>	<b>90</b>
3.3.1 Article 3 « High-pressure elasticity of serpentine and seismic pro- perties of the hydrated mantle wedge » . . . . .	90
3.3.2 Prédiction de l'effet de la température . . . . .	113
3.3.2.1 Olivine . . . . .	113
3.3.2.2 Antigorite . . . . .	115
3.3.2.3 Glaucophane . . . . .	115
<b>3.4 Prédiction par la DFT des propriétés élastiques : applications au modèle lizardite . . . . .</b>	<b>116</b>
3.4.1 Elasticité . . . . .	119
3.4.2 Données de spectroscopie Raman et de Diffraction des Rayons X	121
3.4.2.1 La transition de phase observée en spectroscopie Raman	122

3.4.2.2	La transition de phase par la diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	123
3.4.2.3	Conclusion . . . . .	125
<b>3.5</b>	<b>Prédiction du rôle du fer dans les serpentines par le calcul</b>	
	<i>ab initio</i> . . . . .	<b>125</b>
3.5.1	La lizardite ferreuse et son équation d'état . . . . .	125
3.5.2	Elasticité . . . . .	126

---

Ce chapitre présente les principaux résultats de cette thèse. Pour la partie expérimentale, les mesures ont été réalisées à Urbana-Champaign avec le Professeur Jay Bass (University of Illinois) pour la spectroscopie Brillouin, à Montpellier avec Andrea Tommasi et David Mainprice (Géosciences Montpellier) et à Wiesbaden avec Ghislain Trullenque (Oxford Instruments) pour l'EBSD, à Lyon avec Bertrand Van de Moortèle (ENS Lyon) pour la microscopie électronique. Pour la partie numérique, les calculs ont été réalisés avec Razvan Caracas (ENS Lyon) sur les clusters du CINES à Montpellier. Le travail a aussi été mené en étroite collaboration avec Carmen Sanchez-Valle à Zürich (ETH) et Jingyun Wang à Urbana-Champaign puis Zürich. Ce chapitre est axé sur les publications suivantes :

« Elasticity of glaucophane and seismic properties of high-pressure low-temperature oceanic rocks in subduction zones » par L. Bezacier, B. Reynard, J.D. Bass, J. Wang et D. Mainprice. 2010. *Tectonophysics*.

« Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites and anisotropy in subduction zones » par L. Bezacier, B. Reynard, J.D. Bass, C. Sanchez-Valle et B. Van de Moortèle. 2010. *Earth and Planetary Science Letters*, 289, 198-208. doi :10.1016/j.epsl.2009.11.009

« High-pressure elasticity of serpentine and seismic properties of the hydrated mantle wedge » par L. Bezacier, B. Reynard et J.D. Bass. La publication sera soumise à *Journal of Geophysical Research*.

Cette étude présente le rôle de plusieurs minéraux hydratés des zones de subduction : l'antigorite et la lizardite (serpentine) et le glaucophane (amphibole). La connaissance des constantes élastiques de ces minéraux couplée aux mesures d'orientations préférentielles a permis de déterminer l'anisotropie des roches qui les contiennent. Cette anisotropie est importante afin d'expliquer la sismicité observée ainsi que les modèles proposés des zones de subduction. Ce travail est une première concernant les mesures expérimentales d'élasticité à l'ambiante et à haute pression et d'orientations préférentielles des serpentines. Les vitesses ont les légendes suivantes :  $V_P$  est la vitesse des ondes longitudinales (ondes de compression),  $V_S$  est la vitesse des ondes de cisaillement. Les ondes de cisaillement ont deux polarisations : on les notera  $V_{S1}$  et  $V_{S2}$ , ceci correspond aux vitesses des ondes polari-

sées verticalement et horizontalement. Toutefois, nous ne sommes pas capables d'attribuer la polarisation dans nos mesures car elle dépend de l'orientation exacte de l'échantillon. Par ailleurs, la sismologie s'intéresse à la première onde qui arrive, donc pour les vitesses des ondes S, il s'agit implicitement de la vitesse  $V_{S1}$ .

Les calculs *ab initio* sur les serpentines sont dans la continuité de ce qui a été tenté auparavant. Les résultats de cette thèse sont plus robustes, du fait du code utilisé et des pseudo-potentiels invoqués.

Ce chapitre s'articulera autour des articles publiés et à soumettre. L'ordre chronologique de publication des articles n'est pas suivi par choix. La figure présentée en introduction sera de nouveau citée pour mieux se placer par rapport aux divers axes d'études (Fig.1). Toutes les figures de pôles et d'anisotropie de ce chapitre ont été réalisées avec l'aide du logiciel de David Mainprice : Unicef Careware.

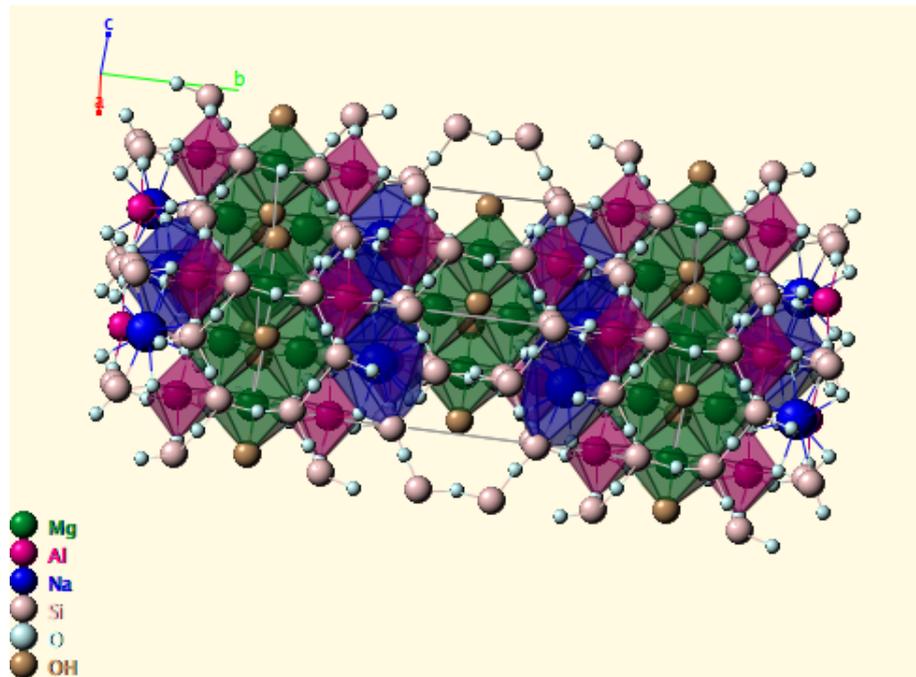


FIGURE 3.1 – Structure du glaucophane. Les octaèdres centrés autour des atomes de Magnésium et d’Aluminium sont représentés en vert et rose respectivement (source <http://webmineral.com/data/Glaucophane.shtml>).

## 3.1 Propriétés sismiques de la croûte océanique

Cette partie présente les résultats obtenus sur les mesures de l’élasticité du glaucophane ainsi que sa contribution à l’anisotropie des schistes bleus et élogites. Le glaucophane est une amphibole sodique présente en contexte de subduction et caractéristique du faciès schiste bleu. Cette étude fait référence au point numéro 3 de la figure 1.

### 3.1.1 Le glaucophane : caractéristiques

Le glaucophane est une amphibole sodique de couleur bleue, de formule chimique  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}](\text{OH})_2$ . Il cristallise dans le système cristallin monoclinique ( $C2/m$ ), ses paramètres de maille sont :  $a \sim 9.55\text{\AA}$ ,  $b \sim 17.75\text{\AA}$ ,  $c \sim 5.3\text{\AA}$  et  $\beta=103.6^\circ$ , ses clivages sont  $\{110\}$  et  $\{001\}$ . Le glaucophane est l’un des minéraux majeurs du métamorphisme de basse température haute pression. La structure du glaucophane est présentée en figure 3.1.

### 3.1.2 Article 1 : « Elasticity of glaucophane and seismic properties of high-pressure low-temperature oceanic rocks in subduction zones »

L'article présenté a été publié dans *Tectonophysics* en Septembre 2010.

Lors de la subduction, la croûte océanique se transforme dans le faciès des schistes bleus puis dans celui des éclogites et ses propriétés sismiques deviennent progressivement proches de celles du manteau environnant. Pour évaluer l'anisotropie des schistes bleus et des éclogites à glaucophane, les constantes élastiques d'un monocristal de glaucophane de la zone Sesia-Lanzo (Val d'Aoste, Alpes) ont été mesurées par spectroscopie Brillouin à pression et température ambiantes. Les vitesses moyennes des ondes P et S sont de 7.8 et 4.6 km.s<sup>-1</sup> et l'anisotropie est forte (38.1% (AV<sub>P</sub>) et 27.3%(AV<sub>S</sub>)). Le glaucophane présente des orientations préférentielles marquées caractérisées par la concentration des axes [001] sub-parallèlement à la linéation et par les pôles de la famille des plans {110} concentrés perpendiculairement à la foliation, à la fois dans le schiste bleu et dans l'éclogite. Les orientations préférentielles sont en accord avec les modèles VPSC (modèles numériques viscoplastiques). Les propriétés sismiques du schiste bleu et de l'éclogite à glaucophane sont calculées en combinant les mesures d'orientations préférentielles aux constantes élastiques du glaucophane et des autres minéraux constituant la roche : épidote pour le schiste bleu, et omphacite et grenat pour l'éclogite. Les schistes bleus présentent des anisotropies plus élevées (AV<sub>P</sub>=16.1% et AV<sub>S</sub>=10.3%) que celles des éclogites (AV<sub>P</sub>=2.9% et AV<sub>S</sub>=1.7%). La séparation des ondes de cisaillement et le décalage résultant en temps pour une couche de 7 km d'épaisseur d'éclogite ou de schiste bleu est faible pour l'éclogite (<0.03s) mais significatif pour le schiste bleu (0.16s). L'application à la croûte océanique subductante entraîne une diminution du contraste de vitesses par rapport au manteau environnant et une diminution de l'anisotropie avec la profondeur, qui est fonction de la température de la plaque plongeante. Les détails des variations de vitesse dans la croûte océanique subductante sont difficiles à relier à la transition schiste bleu-éclogite comme celle enregistrée par les roches métamorphiques exhumées et pourraient nécessiter la présence d'autres

phases comme la lawsonite ou des variations chimiques telles que l'état d'oxydation. Une partie de ces résultats sera discuté dans le chapitre 4.



## Elasticity of glaucophane, seismic velocities and anisotropy of the subducted oceanic crust

L. Bezacier<sup>a,\*</sup>, B. Reynard<sup>a</sup>, J.D. Bass<sup>b</sup>, J. Wang<sup>b</sup>, D. Mainprice<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Université de Lyon, Laboratoire de Sciences de la Terre, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France

<sup>b</sup> Department of Geology, University of Illinois, Urbana, IL, 61801, USA

<sup>c</sup> Géosciences Montpellier UMR CNRS 5343, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 05, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 March 2010

Received in revised form 30 July 2010

Accepted 9 September 2010

Available online 17 September 2010

#### Keywords:

Elasticity  
Glaucophane  
Epidote  
Anisotropy  
Eclogite  
Blueschist

### ABSTRACT

Upon subduction, the oceanic crust transforms to blueschists and eclogites, with seismic properties that gradually become similar to those of the surrounding mantle. In order to evaluate the anisotropy of blueschists and glaucophane-bearing eclogites, the elastic constants of glaucophane single-crystal plates from the Sesia–Lanzo Zone (Aosta Valley, Western Alps) were measured using Brillouin spectroscopy at ambient conditions. The mean P- and S-wave velocities are 7.8 and 4.6 km s<sup>-1</sup> respectively, and the anisotropy is high (38.1% (AV<sub>P</sub>) and 27.3% (AV<sub>S</sub>)). Glaucophane develops strong LPO, characterized by the [001]-axes concentrated sub-parallel to the lineation, and the {110} poles concentrated sub-perpendicular to the foliation in both blueschist and eclogite rocks. The measured LPO is in good agreement with viscoplastic self-consistent numerical models. Seismic properties of glaucophane-bearing blueschist and eclogite are calculated by combining measured LPO and the single-crystal elastic moduli of glaucophane with the other main mineral constituents of the rock: mostly epidote for blueschist, and omphacite and garnet for eclogite. Blueschists present stronger anisotropies (AV<sub>P</sub> = 16.1% and AV<sub>S</sub> = 10.3%) than eclogites (AV<sub>P</sub> = 2.9% and AV<sub>S</sub> = 1.7%). The shear-wave splitting and resulting delay times for a 7-km thick layer of eclogite or blueschist are low for the eclogite (<0.03 s), but significant for blueschist (0.16 s). Application to the subducted oceanic crust yields a decrease of velocity contrast with the surrounding mantle and of anisotropy at depth depending on the temperature of the slab. The details of the velocity variations in subducted oceanic crust are difficult to reconcile with the blueschist–eclogite transition as probed by exhumed metamorphic rocks and may require additional phases such as lawsonite or chemical variations such as oxidation state.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Mafic rocks in the subducted oceanic crust undergo a series of metamorphic reactions that lead to the formation of blueschist and eclogite whose main mineralogical components are sodic pyroxene (omphacite), sodic amphibole (glaucophane), calcic minerals such as lawsonite or epidote, and garnet. This study focuses on the clinoamphibole glaucophane with end-member composition Na<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(OH)<sub>2</sub>, a major mineral of the low-temperature blueschist and eclogite facies occurring in basic protoliths (basalts and gabbros) of the oceanic crust in subduction environments (Ernst, 1973; Ernst et al., 1997a,b; Ernst and Liou, 1999). Through Lattice Preferred Orientation (LPO), seismic anisotropy can be used as a marker of deformation in the subduction zones.

Laboratory measurements of P- and S-wave velocities (Kern et al., 1999) show that “dry” eclogites are characterized by P-wave (V<sub>P</sub>) and

S-wave (V<sub>S</sub>) velocities around 7.7 and 4.6 km s<sup>-1</sup>, respectively, which are much faster than the average velocities of other basic crustal rocks. On the other hand, “wet” (amphibole-rich) eclogites have much lower velocities of 6.8 and 3.9 km s<sup>-1</sup>, respectively. Eclogites have generally intense omphacite fabrics induced by deformation. Recent studies of eclogites that take deformation LPO into account have shown that the mean P- and S-wave velocities are even higher than those measured on rocks (Kern et al., 1999), with values of 8.6 and 4.9 km s<sup>-1</sup> (Bascou et al., 2001), respectively. At intermediate stages of subduction metamorphism, amphiboles are an important component of blueschist and eclogites, especially the sodic amphibole glaucophane for which elastic constants are unknown. This study presents the first experimental measurement of elastic properties of single-crystal glaucophane and LPO measurements on eclogites and blueschists.

For the purpose of seismic detection of the downgoing metamorphosed oceanic crust, it is necessary to model the aggregate properties of deformed assemblages with various mineral compositions and also measure the anisotropy through lattice-preferred orientations. This can be achieved by measuring elastic properties on individual minerals and by combining them with measurements of LPO. In

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 72 85 65; fax: +33 4 72 72 86 77.  
E-mail address: [Lucile.Bezacier@ens-lyon.fr](mailto:Lucile.Bezacier@ens-lyon.fr) (L. Bezacier).

order to determine the full set of elastic properties of glaucophane, we conducted detailed Brillouin spectroscopic measurements on natural single crystals at ambient temperature and pressure. LPO of natural samples were obtained by Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD) and combined with elasticity results for single-crystal glaucophane to calculate the seismic anisotropy of blueschist and eclogite. In addition, we performed numerical modeling of LPO development by dislocation glide in order to constrain the relationship between LPO and active slip systems. Finally, we also performed the first measurements of epidote LPO in a blueschist. Implications for seismic anisotropy of the subducting oceanic crust and detection of blueschists and eclogites by seismic tomography are discussed.

## 2. Experimental methods

### 2.1. Sample description

The glaucophane sample used in our study is a natural single crystal from the Sesia–Lanzo Zone (Aosta Valley, Western Alps). It belongs to the eclogitic micaschist unit, a pre-Alpine basement that suffered intense eclogitic metamorphism and deformation at the onset of the Alpine collision (Compagnoni et al., 1977; Lardeaux et al., 1982). This crystal has a chemical formula of  $(\text{Na}_{1.9}\text{Ca}_{0.06}\text{Fe}_{0.02})(\text{Al}_{1.76}\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{2.34})(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24}\text{O}_{22})(\text{OH})_2$ . The lattice parameters at ambient conditions are:  $a = 9.538(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.752(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.303(2) \text{ \AA}$ , and  $\beta = 103.568(6)^\circ$  resulting in a calculated density of  $3.07(1) \text{ g/cm}^3$ . Glaucophane is monoclinic and its elasticity is completely characterized

by thirteen independent elastic constants. It can be easily oriented using crystal morphology. Glaucophane has perfect cleavages along the {110} planes. From an oriented crystal we cut nearly orthogonal plates approximately parallel to the (100), (010) and (001) crystallographic planes. Plates with lateral dimensions of about 1 cm were polished to 80 to 150  $\mu\text{m}$  thickness. These were then broken into smaller pieces, and repolished when required, for Brillouin measurements. The final sample dimensions are about 1 mm  $\times$  1 mm. The exact orientations of the samples were measured by the Buerger precession X-ray technique and with a 4-circle diffractometer.

EBSD patterns were obtained from two samples: an eclogite (53% garnet, 28% glaucophane, 10% quartz and 9% omphacite) from Valle d'Aosta, Italy, where mineralogical layering and preferred orientations of glaucophane and omphacite define the foliation; a blueschist sample from Ile de Groix, France (74% glaucophane, 24% epidote, 1.5% garnet and 0.5% omphacite), where alternate layers of glaucophane and epidote (<1 mm) define the foliation.

### 2.2. Brillouin scattering

The Brillouin spectrometer and scattering techniques used to determine sound velocities were described by Sandercock (1982) and Bass (1989). The crystals were glued with epoxy onto a glass fiber, attached to a standard eucentric goniometer head, oriented by a single-crystal X-ray diffractometer and mounted on a 3-circle Eulerian cradle for Brillouin measurements. An argon ion laser ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ), a 6-pass piezo-electrically scanned Fabry–Pérot interferometer and a

**Table 1**  
Sound wave velocities in glaucophane (m/s).

Run No.	X, Y, Z			$V_p$			$V_{s1}$			$V_{s2}$		
	X	Y	Z	Obs.	Model	Res.	Obs.	Model	Res.	Obs.	Model	Res.
41	.807	.527	.265	7114.	7128.	−14.	4417.	4453.	−36.	0.	4164.	0.
42	.630	.712	.309	7774.	7790.	−17.	4227.	4308.	−81.	0.	4515.	0.
43	.411	.850	.331	8336.	8351.	−16.	4135.	4182.	−48.	4837.	4807.	30.
44	.163	.929	.332	8634.	8663.	−29.	4045.	4079.	−34.	5058.	5062.	−4.
45	−.096	.946	.311	8619.	8660.	−41.	4067.	4068.	−2.	5208.	5208.	0.
46	−.348	.898	.269	8258.	8343.	−85.	4145.	4151.	−6.	5198.	5214.	−16.
47	−.578	.789	.211	7706.	7785.	−80.	4272.	4270.	1.	5077.	5076.	1.
48	−.768	.626	.137	7051.	7142.	−91.	4334.	4337.	−3.	4814.	4808.	7.
49	−.906	.421	.053	6649.	6634.	16.	0.	4284.	0.	4365.	4445.	−80.
701	−.982	.187	−.035	6463.	6385.	78.	4270.	4173.	97.	0.	4109.	0.
702	−.991	−.059	−.124	6364.	6364.	0.	4230.	4195.	35.	0.	3949.	0.
703	−.931	−.301	−.205	6590.	6594.	−4.	4394.	4372.	22.	0.	3976.	0.
704	−.808	−.522	−.274	7184.	7125.	59.	4501.	4456.	44.	0.	4161.	0.
412	.992	−.114	−.051	6234.	6323.	−89.	4289.	4272.	17.	0.	4078.	0.
411	.898	.031	.439	6480.	6504.	−24.	4178.	4193.	−15.	4553.	4557.	−4.
410	.756	.098	.647	6805.	6842.	−37.	4695.	4696.	−2.	0.	4821.	0.
409	.563	.159	.811	7602.	7593.	9.	4697.	4718.	−21.	0.	5063.	0.
408	.333	.209	.919	8528.	8419.	109.	4404.	4418.	−14.	0.	5199.	0.
407	.081	.247	.966	8990.	8996.	−7.	4092.	4090.	1.	0.	5191.	0.
406	−.177	.271	.946	9149.	9183.	−34.	3939.	3922.	16.	0.	5050.	0.
405	−.424	.279	.862	8912.	8934.	−22.	4032.	4008.	24.	0.	4812.	0.
404	−.642	.269	.718	8350.	8278.	71.	4273.	4259.	14.	4678.	4579.	99.
403	−.818	.240	.523	7404.	7352.	52.	4799.	4743.	56.	4266.	4189.	77.
402	−.937	.193	.292	6593.	6536.	57.	4866.	4784.	83.	4159.	4061.	98.
401	−.991	.131	.042	6333.	6331.	2.	4296.	4254.	42.	0.	4091.	0.
51	.286	.957	−.039	8549.	8478.	71.	5122.	5119.	2.	3995.	4054.	−59.
52	.219	.951	.217	8642.	8605.	37.	5076.	5045.	31.	4034.	4052.	−18.
53	.135	.879	.457	8716.	8695.	21.	5118.	5092.	27.	4101.	4110.	−10.
54	.041	.746	.665	8791.	8787.	4.	5221.	5238.	−17.	4126.	4083.	43.
55	−.057	.560	.826	8978.	8947.	31.	5224.	5265.	−42.	4007.	4001.	7.
56	−.149	.336	.930	9136.	9140.	−4.	5052.	5109.	−57.	0.	3935.	0.
57	−.230	.089	.969	9230.	9250.	−20.	4923.	4927.	−3.	3896.	3903.	−8.
58	−.293	−.164	.942	9143.	9189.	−46.	4890.	4887.	3.	3871.	3911.	−40.
59	−.335	−.405	.851	8890.	8957.	−67.	5027.	5006.	22.	3974.	3991.	−16.
501	−.353	−.618	.702	8633.	8647.	−14.	5177.	5177.	0.	4034.	4115.	−81.
502	−.348	−.789	.507	8464.	8421.	43.	5244.	5267.	−23.	4143.	4185.	−42.
503	−.321	−.906	.278	8435.	8393.	42.	5200.	5222.	−22.	4069.	4139.	−70.
504	−.273	−.961	.030	8541.	8497.	44.	5114.	5121.	−7.	4024.	4047.	−23.

X, Y, Z represent the phonon direction cosines.

**Table 2**  
Elastic properties of glaucophane single-crystal (GPa, density: 3.07(1) g/cm<sup>3</sup>).

122.3(19)	45.7(11)	37.2(10)	0	2.3(1)	0
	231.5(48)	74.9 (20)	0	−4.8(1)	0
		254.6(58)	0	−23.7(3)	0
			79.6(9)	0	8.9(1)
				52.8(5)	0
					51.2(4)
	Voigt	Reuss	Hill (VRH)		
K <sub>s</sub> (GPa)	102.7(23)	88.9(7)	95.8(15)		
K <sub>r</sub> (GPa)	101.8(23)	88.4(7)	94.9(15)		
G (GPa)	66.8(9)	60.6(7)	63.7(8)		
VP (km s <sup>−1</sup> )	7.90	7.43	7.67		
VS (km s <sup>−1</sup> )	4.66	4.44	4.55		

photon counting silicon avalanche photodiode were used in all experiments. The light scattered at 90° from the incident direction was collected by a lens and spatially filtered through a 150 or 200 μm pinhole. Measurements were taken every 15° by rotating the χ axis over an angular range of 180° at fixed φ = 0 and ω = 0. Details specific to the system are found in Bass (1989) and Sinogeikin and Bass (2000).

2.3. Electron Back-Scattering Diffraction (EBSD)

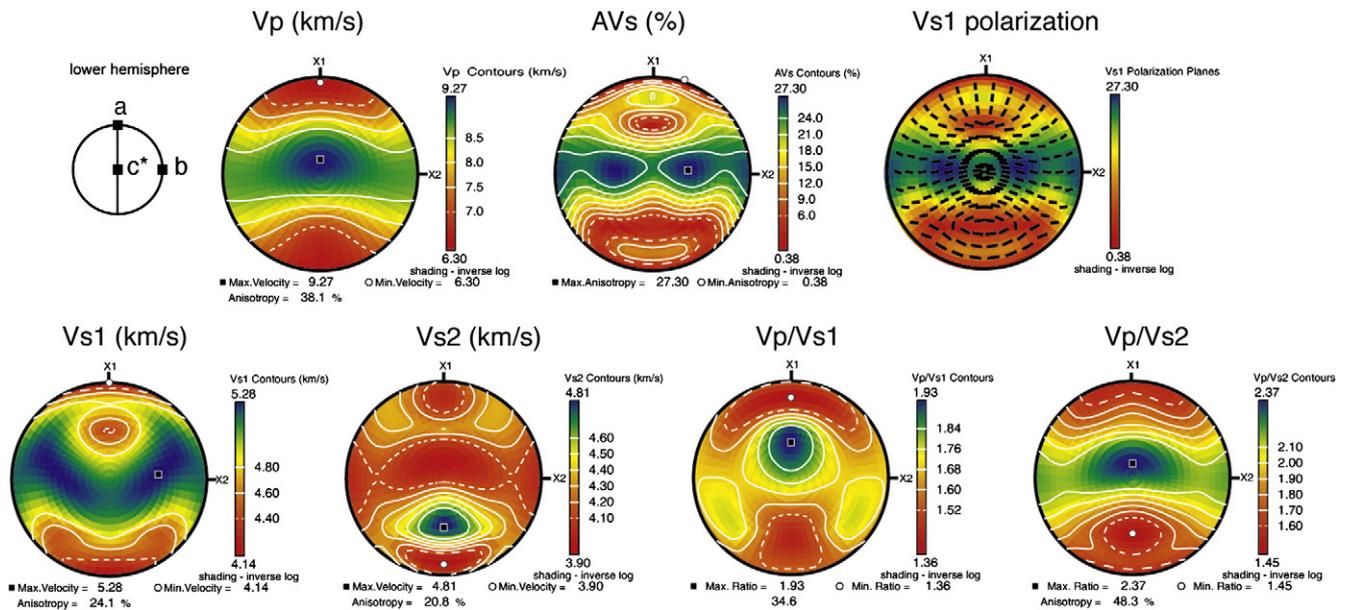
Mineral lattice-preferred orientations were measured on a scanning electron microscope JEOL JSM 5600 (eclogite) and CamScan Crystal Probe (blueschist) by electron backscattering diffraction technique (Lloyd et al., 1991). This technique is based on automatic analysis of diffraction patterns composed of Kikuchi bands generated by the interaction of a vertical incident electron beam with a flat crystal surface. We used polished thin sections of about 2 cm<sup>2</sup> and the specimen surface was inclined at 70° from electron beam. A phosphor screen is located about 20 mm from the thin section to transform the backscattered electron intensity into a photonic image of the EBSD pattern. A high-sensitivity high-resolution camera is used to acquire this photonic image, which is then processed and indexed using the CHANNEL5 software from Oxford HKL software. At each point of measurement, the Euler angles characterizing the lattice orientation

of the crystal are determined and stored together with the nature of the mineral. The whole procedure can be carried out automatically after appropriate calibration. The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns is better than 1° (Krieger-Lassen, 1996). Electron Backscatter Patterns (EBSPs) are acquired at an accelerating voltage of 17 kV and a working distance of about 23 mm.

2.4. Single-crystal and aggregate elastic properties

Seismic velocities in minerals are calculated from the Christoffel equation that takes into account each single-crystal elastic stiffness tensor, the orientation of the crystals and their density. With the single-crystal elastic constants and the LPO of each rock-forming mineral it allows determination of the elastic stiffness tensor characterizing the elastic behavior of each mineral aggregate (Mainprice, 1990). The rock elastic stiffness tensor is computed by using the elastic stiffnesses of each mineral phase according to its modal proportion in the rock. In the calculation we only considered the dominant phases present in the eclogite (i.e. garnet, glaucophane, omphacite and quartz) and in the blueschist (i.e. glaucophane, epidote, omphacite and garnet). We use the elastic constants for single-crystal omphacite measured by Bhagat et al. (1992), garnet after O'Neill et al. (1989), quartz by McSkimin et al. (1965), epidote by Ryzhova et al. (1966) revised by Aleksandrov et al. (1974) and glaucophane from this study.

Rock properties were calculated using mineral elastic properties measured at ambient conditions, in the absence of relevant data at high pressures and temperatures. Glaucophane equation-of-state (EoS) does not show major crystallographic changes at higher pressure (Jenkins et al., 2010) and it is also stable for temperatures and pressures lower than 600 °C and 3.5 GPa (~60 km) (Kerrick and Connolly, 2001). The maximum pressure results in a 4% compression of glaucophane, while the maximum temperature results in a 2% expansion. Thus glaucophane volume remains within about 2% of its ambient condition value in subduction. Assuming harmonic behavior and using typical values for silicates (Bass, 1995), the resulting variations in average elastic constants should be of the order of 10 and 5 GPa for K and G, respectively.



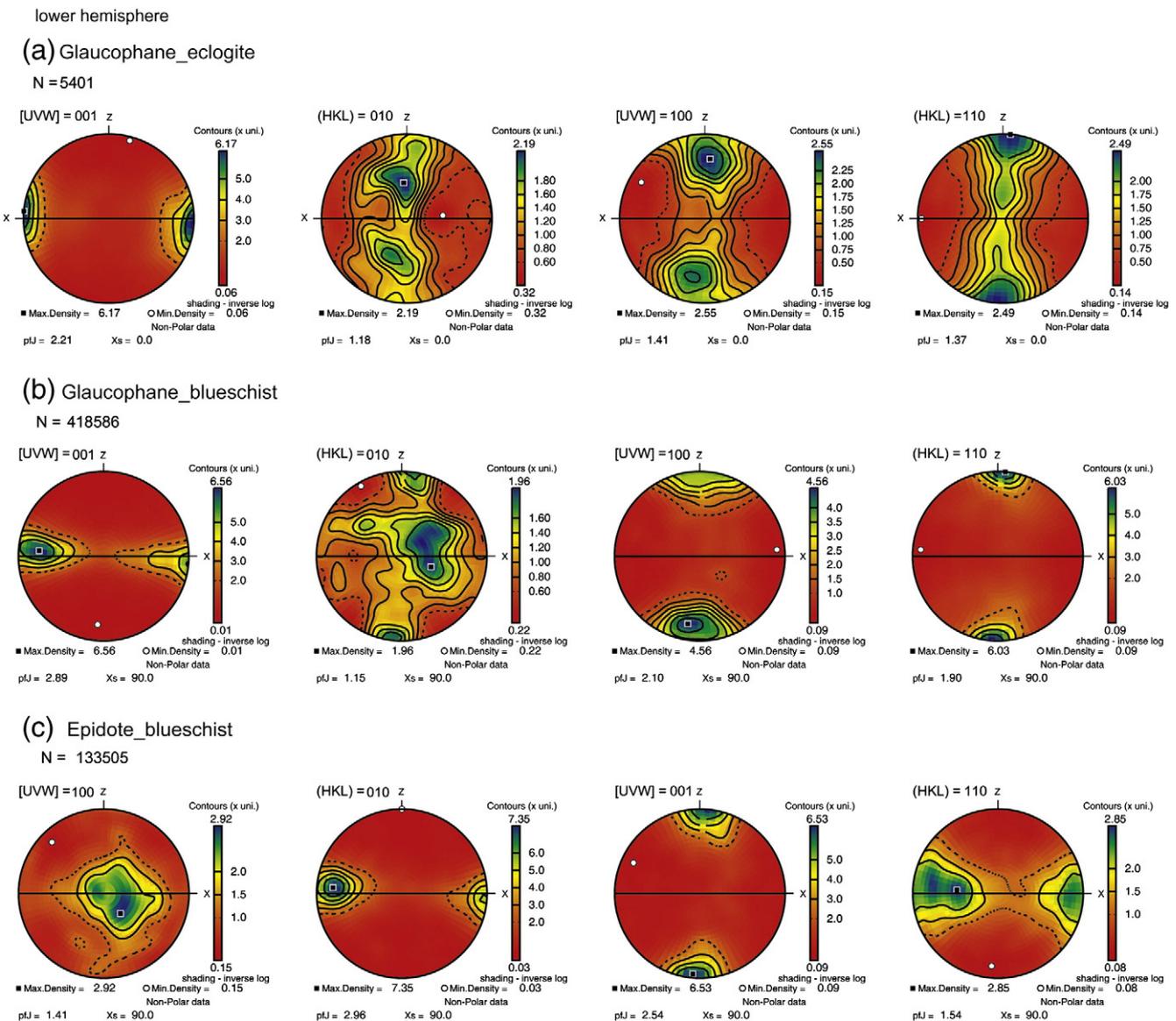
**Fig. 1.** Seismic properties of the glaucophane single-crystal. The maximum P-wave velocity (9.27 km s<sup>−1</sup>) is around 10° from the [001] direction. A zone of high values (between 8.5 and 9.27 km s<sup>−1</sup>) is distributed close to the (100) plane and minimum values down to 6.3 are perpendicular to it. Anisotropy of the P-waves and S-waves is 38% and 27.3%, respectively. V<sub>S1</sub> and V<sub>S2</sub> have different patterns with higher velocities in the a–b plane for V<sub>S1</sub>. V<sub>S1</sub> are polarized along the b-axis. Equal area projection, lower hemisphere (Careware software, Mainprice, 1990).

### 3. Elastic properties of glaucophane

Brillouin scattering spectra were collected along 38 distinct crystallographic directions at ambient pressure and temperature. In most directions both longitudinal and shear velocities were obtained (Table 1). Most of the data were collected within or close to the (100), (010), and (001) crystallographic planes in order to best constrain the on-diagonal elastic moduli. A best-fit set of elastic moduli was obtained by minimizing the difference between the measured velocities and those calculated from a trial set of elastic moduli (Weidner and Carleton, 1977), using the Christoffel equation (Musgrave, 1970). Uncertainties in the moduli presented in Table 1 are one standard deviation calculated from the covariance matrix and root-mean-square (RMS) residual in velocity of the data set, which is 44.2 m/s for the best-fit elastic moduli model. Isotropic aggregate properties (bulk modulus ( $K_S$ ), shear modulus ( $G$ ), longitudinal velocity ( $V_P$ ) and shear velocity ( $V_S$ )) were calculated using the Voigt–Reuss–Hill (VRH) averaging schemes (Table 2). Reuss values

were used to compare the bulk moduli from static compression and Brillouin experiments.  $K_{S,Reuss}$  from Brillouin is converted to isothermal conditions using  $K_S = K_T(1 + \alpha\gamma T)$ , where  $\alpha$  is the volume thermal expansivity of  $1.88 \cdot 10^{-5} K^{-1}$  (Jenkins and Corona, 2006),  $T$  the temperature in K and  $\gamma$  is the thermal Grüneisen parameter ( $\gamma = 1$ , from relation  $\gamma = \alpha K_S V / C_P$ ). We obtain  $K_T = 88.4(7)$  GPa, in perfect agreement with a second-order equation-of-state fit to P–V data on natural glaucophane  $K_T = 88.4(56)$  GPa (Comodi et al., 1991), and on a synthetic sample,  $K_T = 90.6(17)$  GPa (Jenkins et al., 2009). The bulk modulus of glaucophane is similar to those of other amphiboles of approximately 90 GPa for hornblende (Aleksandrov and Ryzhova, 1961), 85 GPa for tremolite or 97 GPa for pargasite (Comodi et al., 1991).

Two on-diagonal elastic constants for glaucophane are higher than those of hornblende (Aleksandrov and Ryzhova, 1961),  $C_{22} = 231.5(48)$  and  $159.7(33)$  GPa and  $C_{33} = 254.6(58)$  and  $191.6(43)$  GPa for glaucophane and hornblende, respectively, but  $C_{11}$  is similar for both amphiboles. We interpret the much larger value of  $C_{22}$  in glaucophane



**Fig. 2.** LPO of glaucophane (a) in the eclogite and of glaucophane (b) and epidote (c) in the blueschist measured using EBSD technique. Glaucophane and epidote LPO were measured from thin section cut approximately parallel to the structural (XZ)-plane, i.e., normal to the foliation and parallel to the lineation. Crystal preferred orientations of glaucophane are similar for both rocks. [001]-axes are distributed parallel to the lineation. [100]-axis is concentrated perpendicular to foliation, like {110} poles. For epidote, LPO are very strong with [010]-axes oriented along the lineation and (001) planes in the foliation. Equal area projection, lower hemisphere. Foliation (XY plane; full line) is vertical and lineation (X) is horizontal in this plane. (Z) is the pole of the foliation. N: number of grains (Careware software, Mainprice, 1990).

than in hornblende as due to the substitution of Al in M2 sites in glaucophane instead of Mg for hornblende, where Al atoms form stronger bonds than Mg along the *b* direction. As a result, glaucophane appears to be nearly isotropic within the *b*–*c* plane, making it elastically close to a sheet silicate such as antigorite or muscovite (Vaughan and Guggenheim, 1986; Bezacier et al., 2010). Glaucophane shows a pronounced anisotropy under compression, with the *a*-axis being more than twice as compressible as the *b*- and *c*-axes. Axial compressibilities calculated from elastic constants at ambient pressure are 0.0066(1), 0.0023(2) and 0.0024(1) GPa<sup>-1</sup>, consistent with those from EoS, of 0.0053, 0.0024, 0.0023 GPa<sup>-1</sup> (Comodi et al., 1991), and of 0.0055(1), 0.0026(2) and 0.0026(1) GPa<sup>-1</sup> (Jenkins et al., 2010), for the *a*-, *b*- and *c*-axes, respectively.

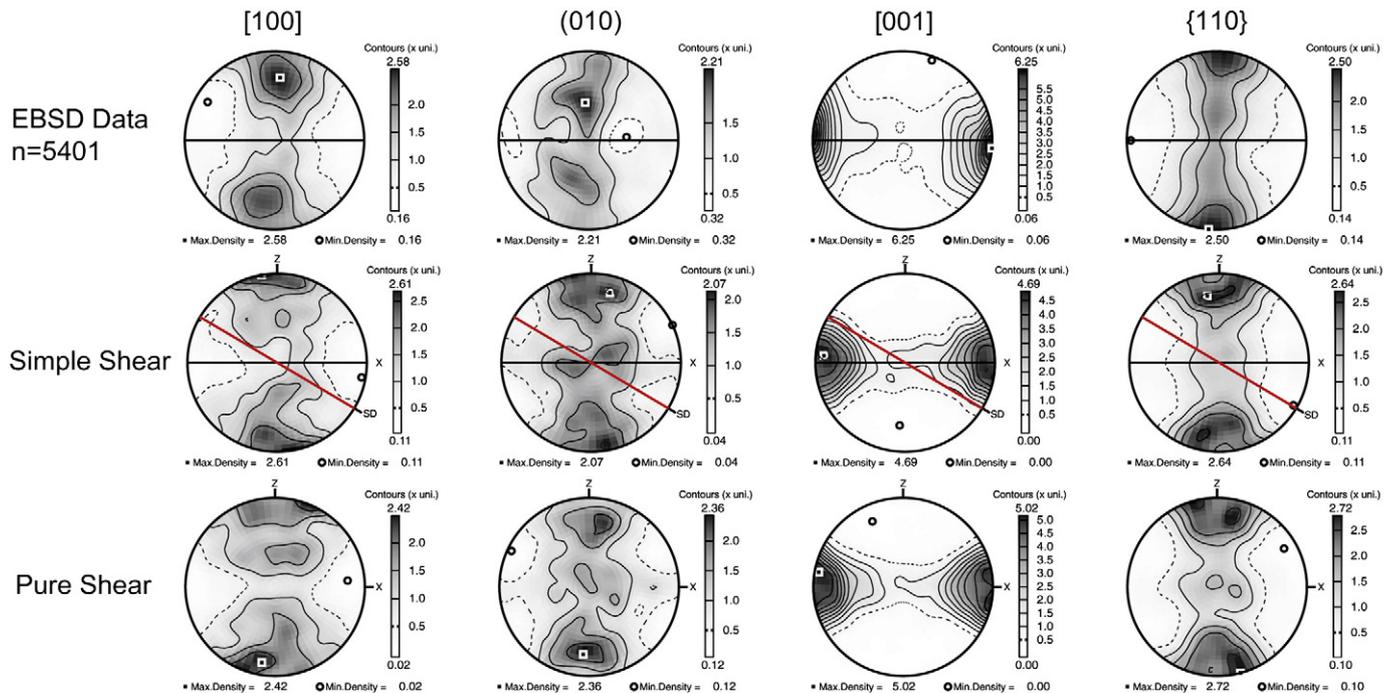
The glaucophane single-crystal seismic properties are presented in Fig. 1. The maximum P-wave velocity (9.27 km s<sup>-1</sup>) is around 10° from the [001] direction. A zone of high values (between 8.5 and 9.27 km s<sup>-1</sup>) is distributed close to the (100) plane and minimum values down to 6.3 are perpendicular to it. The P-wave anisotropy (*AV<sub>P</sub>*) defined as 100\*[(*V<sub>Pmax</sub>* - *V<sub>Pmin</sub>*)/((*V<sub>Pmax</sub>* + *V<sub>Pmin</sub>*)/2)] is relatively high at 38% for the glaucophane single-crystal. The S-wave anisotropy defined as 100\*[(*V<sub>S1</sub>* - *V<sub>S2</sub>*)/((*V<sub>S1</sub>* + *V<sub>S2</sub>*)/2)] is also high at 27.3%, with elevated values above 20% distributed close to the (100) plane.

#### 4. LPO in blueschist and eclogite

##### 4.1. Glaucophane crystal-preferred orientations (LPO)

The measured glaucophane LPO are presented on equal area, lower hemisphere projections in the structural (XZ) reference frame (Fig. 2). In both eclogite and blueschist samples, glaucophane LPO are characterized by strong concentrations of [001]-axes parallel to the lineation, and the cleavage planes {110} are concentrated near the foliation. The LPO is characteristic of the plastic deformation and

when one slip system is predominant during the deformation, the preferred orientation of the slip direction and the slip plane tend to coincide with the flow direction and the flow plane (Poirier and Nicolas, 1975). The strong preferred orientation of [001]-axes parallel to the lineation and (110)-poles perpendicular to the foliation suggest a dominant activation of the [001]{hk0} slip system, which is consistent with dominant slip systems identified by TEM, [001](100), [001]{110}, [100](010), ½<1-10>{110} (Reynard et al., 1989). For a better understanding of the deformation mechanisms that could have produced the glaucophane LPO, we compared the LPO of naturally deformed glaucophane to those simulated by numerical models. In polycrystalline plasticity models, like anisotropic viscoplastic self-consistent model (VPSC, Lebensohn and Tome, 1993; Tommasi et al., 2000), the LPO evolution is computed assuming the relative critical resolved shear stresses (CRSS) for each slip system. The VPSC model was used with the tangent linearization scheme. Examples of modeled glaucophane LPO assuming simple shear and pure shear are presented in Fig. 3. The relative CRSS of the various glaucophane slip systems are derived from TEM observations (Reynard et al., 1989). Lowest CRSS values are affected to those systems whose dislocations are the most frequently observed such as [001](100) and [001]{110} with 1 and 4 respectively. CRSS values of 100, 40, and 15 were attributed to [100](010), ½<110>(001), and [001](010), respectively, as these slip systems were seldom observed, and mostly at low temperature for the last one (Fig. 3). Whatever the assumed deformation (pure or simple shear), models converged to similar LPO. The slip activity is dominated by slip in the [001] direction, which accounts for 83.0% of the deformation, with 54.3% being on {110}, 24.0% on (100) and 4.7% on (010). Whatever the deformation mode, there is a good agreement between glaucophane LPO measured in naturally deformed eclogites and the LPO simulated using a self-consistent polycrystalline plasticity model. Finally, it must be noted that the observed LPO may also include a component of rigid rotation that would lead to a similar preferred alignment of the



**Fig. 3.** Glaucophane LPO, simulated using an anisotropic viscoplastic self-consistent model (VPSC) in simple and pure shear, are compared with EBSD data of the eclogite. These LPOs are calculated for a shear strain of 1.0 and for an equivalent strain of 0.625. Simple or pure shear models are equivalent to the naturally deformed sample. This implies that the deformation regime can hardly be discriminated from LPO measurements on glaucophane. Equal area projection, lower hemisphere. Full line: foliation (*XY* plane) is vertical and lineation (*X*) is horizontal. Red line: shear direction ( $\gamma = 1$ ). *N*: number of grains (Careware software, Mainprice, 1990).

crystals elongated along the *c*-axis and showing mostly {110} faces in the perpendicular direction. Therefore, the LPO and resulting seismic anisotropy of glaucophane do not depend on the deformation mode and models with moderate amounts of deformation reproduce the observed LPO (Fig. 3).

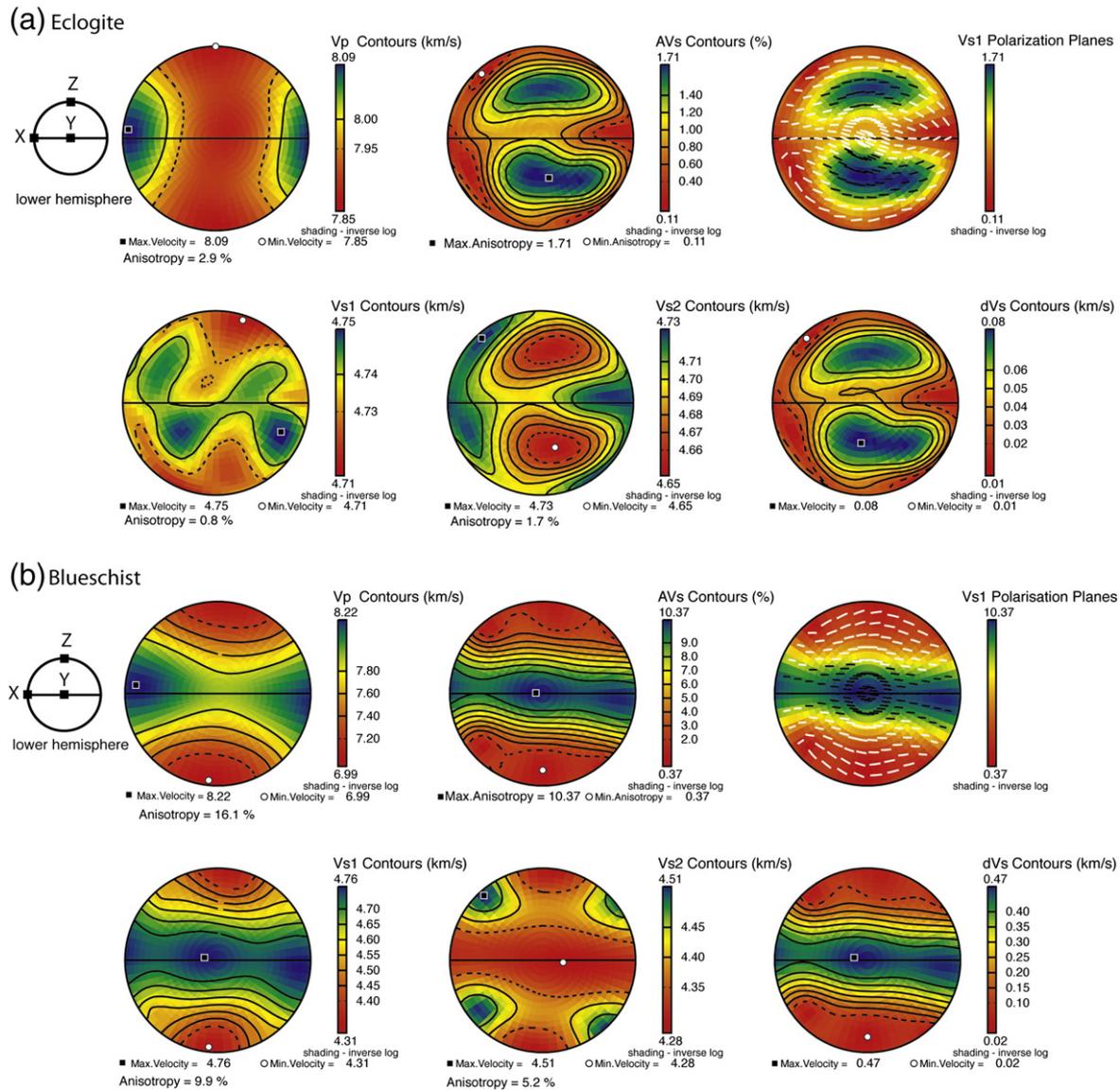
#### 4.2. Epidote LPO

The epidote LPO was measured, to our knowledge, for the first time in the blueschist from Ile de Groix (Fig. 2). It has very strong alignment of *b*-axes oriented parallel to the lineation and (001) planes in the foliation. The epidote fabric is likely due to an intrinsic deformation mechanism like dislocation glide on [010](001), but passive reorientation cannot be excluded. The *b*-parameter of epidote is the shortest repeat distance (5.64 Å), which makes [010] an energetically favorable Burgers vector as it compares with 5.303(2) Å for [001] in glaucophane. (001) is also the easy cleavage where the breaking of strong Si–O bonds can be avoided by glide through an alignment of Ca

polyhedra and (Al,Fe) octahedra. Field and petrological evidence pointed to lower plasticity of this material when compared with chlorite–amphibole–plagioclase greenschist, and similar plasticity as pyroxene–garnet eclogitic assemblage (Franz and Liebscher, 2004). Glaucophane is likely to have a rheology similar to pyroxene (Reynard et al., 1989) and would thus present a small mechanical contrast with epidote, as observed in eclogite (Franz and Liebscher, 2004). This is reflected by the present observation of LPO with similar intensities for epidote and glaucophane.

#### 5. Seismic anisotropy of blueschists and glaucophane–eclogites in the subducted oceanic crust

Average velocities are  $V_P=7.71 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_S=4.49 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_P=7.92 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_S=4.7 \text{ km s}^{-1}$ , for the blueschist and glaucophane–eclogite, respectively (Fig. 4). Average velocities in glaucophane-bearing eclogites are lower than those calculated for omphacite–garnet assemblage by Bascou et al. (2001), ( $V_P=8.6 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_S=4.9 \text{ km s}^{-1}$ ), but are



**Fig. 4.** Anisotropy of the aggregate: (a) eclogite and (b) blueschist. For both aggregates, fast P-velocities lie along the lineation whereas slow velocities are perpendicular to foliation. For the S-waves, blueschists present a more pronounced shear-wave splitting for fast  $V_{S1}$  and slow  $V_{S2}$  along the foliation. Anisotropy of glaucophane-bearing eclogite is low: 2.9% and 1.7% for P- and S-waves respectively, whereas it is high for blueschist: 16.1% and 10.4%. Moreover,  $V_P$  range for blueschist is higher than the one of eclogite. Equal area projection in the structural reference frame X, Y, Z, (lower hemisphere) (Careware software, Mainprice, 1990).

consistent with measurements on “wet” and “dry” eclogites ( $V_p = 6.8$  and  $7.7 \text{ km s}^{-1}$ ,  $V_s = 3.9$  and  $4.6 \text{ km s}^{-1}$ , respectively, Kern et al., 1999). Blueschists (high glaucophane content) show velocities that are close to those of “wet” eclogites. The fast P-wave velocity ( $V_{pmax}$ ) is  $8.09 \text{ km s}^{-1}$  and  $8.22 \text{ km s}^{-1}$  in the eclogite and blueschist respectively, and its propagation direction is close to the X-axis. The low velocity ( $V_{pmin}$ ) of  $7.85 \text{ km s}^{-1}$  and  $6.99 \text{ km s}^{-1}$  is roughly in a direction close to the Z structural axis. The direction of  $V_{pmax}$  and  $V_{pmin}$  are directly related to the glaucophane single-crystal properties and the observed LPO. The maximum P-waves anisotropy is 16.1% for the blueschist aggregate and 2.9% for the eclogite, and 10.4% and 1.7% for the S-waves respectively. Thus, eclogites present a smaller range of anisotropies, around 2% and 1.5% for  $AV_{pmax}$  and  $AV_{smax}$ , respectively (Bascou et al., 2001), up to  $AV_{pmax} = 7.5\%$  due to the strong lattice orientation of omphacite (Kern et al., 1999). This is partly due to the high proportion of isotropic garnet (sometimes more than 50%) combined with the weak anisotropy of omphacite aggregates. In peridotites, a larger range of anisotropies is observed ( $AV_{pmax} = 6.3\%$  Kern and Tubia, 1993,  $AV_{pmax} = 4.5\text{--}9.8\%$ , Tasaka et al., 2008) and up to 19.3% (Pera et al., 2003). The anisotropy of the blueschist is much higher than that of eclogites and similar to that of very deformed peridotites (Pera et al., 2003).

To better understand the role of glaucophane, pure glaucophane aggregates were modeled using the LPO of the blueschist, of the eclogite and two VPSC model LPO of simple and pure shear. The figures of anisotropy are similar for eclogite and blueschist, with a marked high P-wave velocity parallel to the lineation and low value perpendicular to foliation. Anisotropy is higher for the blueschist LPO than for the eclogite LPO (18% vs. 12% and 11% vs. 6% for  $V_p$  and  $V_s$ , respectively). The seismic properties obtained from the LPO from the simple and pure shear models are similar. Thus, the seismic properties of glaucophane aggregates will depend little on the deformation regime. Both present an anisotropy of 14% and 7% for P- and S-waves, respectively, and for the chosen bulk deformation, intermediate between the natural samples studied here.

Epidote aggregate seismic properties were obtained similarly by combining the new results on epidote LPO and single-crystal elasticity (Aleksandrov et al., 1974).  $V_p$  ranges from 7 to  $7.9 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_s$  from 4 to  $4.5 \text{ km s}^{-1}$ . High P-waves and high  $S_1$ -waves are propagating along the foliation whereas  $S_2$ -waves propagate slowly in this direction. Anisotropies are very similar in distribution and magnitude (about 11% for  $V_p$  and 12% for  $V_s$ ) to those of the glaucophane aggregate and will thus sum in the resulting anisotropy for the whole blueschist rock.

In order to investigate the seismic properties of blueschist and eclogite assemblages with various proportions of minerals, maximum anisotropies for P and S waves were calculated with respect to glaucophane content for mixtures of glaucophane and epidote with the LPO measured in the blueschist, and glaucophane–omphacite and glaucophane–garnet with the LPO measured in the eclogite. P-wave anisotropy is generally higher than S-wave anisotropy, a difference that increases with glaucophane content for all mixtures (Fig. 5). Elastic tensors for the blueschist, the eclogite and different assemblages of minerals are given in Table 3. For a small amount of glaucophane, the anisotropy of P and S waves remains high for the glaucophane–epidote mixture whereas it goes down to low values in omphacite and garnet dominated assemblages. This is consistent with the high anisotropy of epidote single-crystal and aggregate ( $AV_p = 26.3\%$ ,  $AV_s = 35.3\%$  and  $AV_p = 11.4\%$ ,  $AV_s = 12.2\%$ , respectively) with respect to nearly isotropic garnet single-crystal and aggregate ( $AV_p = 1\%$ ,  $AV_s = 2.6\%$  and  $AV_p = 0.1\%$ ,  $AV_s = 0.34\%$ , respectively), and the medium-anisotropy omphacite single-crystal and aggregate ( $AV_p = 20.4\%$ ,  $AV_s = 15.7\%$  and  $AV_p = 3.9\%$ ,  $AV_s = 3.6\%$ , respectively).

The anisotropy of blueschist assemblages is higher than the anisotropy of eclogite assemblages. Thus on going from blueschist to glaucophane–eclogite then to eclogite facies in the subducted oceanic crust, we expect a general decrease of seismic anisotropy due to the

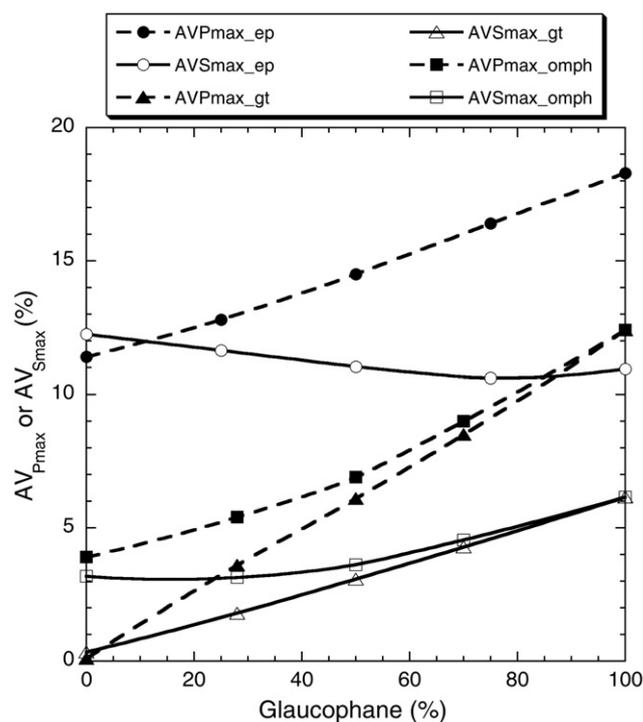


Fig. 5. Maximum anisotropy for Gl-Ep (circles), Gl-Gt (triangles) and Gl-Omph (squares) mixtures with respect to glaucophane fraction. Plain symbols are for P-wave anisotropy and empty symbols for S-wave anisotropy. The anisotropy is increasing for both P- and S-waves within the amount of glaucophane. Anisotropy of Gl-Ep mixture is going down from 12% to 11% for the S-waves because of the higher S-wave anisotropy of epidote single-crystal compared to glaucophane single-crystal (35.3% to 27.3%). Values for Gt and Omph are given for the eclogite LPO. Because garnet has little LPO and omphacite anisotropy is low (3–4% aggregate, 20% and 15% for the single crystal), the anisotropy depends only on the glaucophane amount.

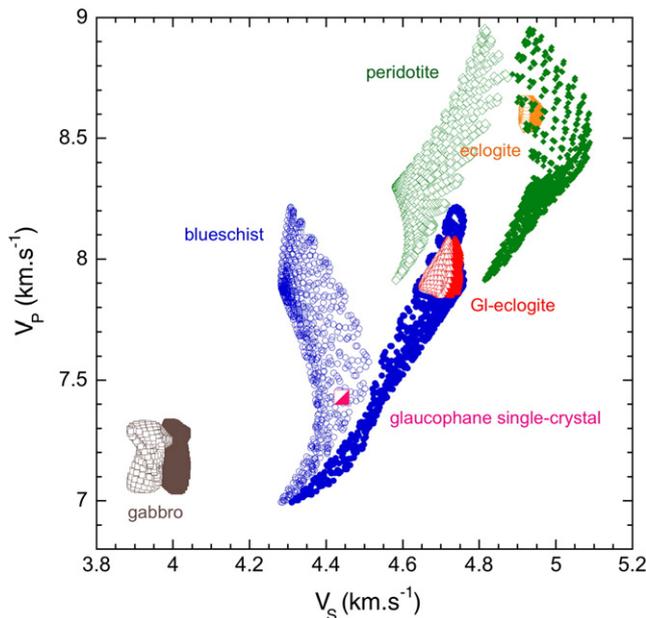
progressive disappearance of the most anisotropic minerals epidote and glaucophane. This is due to two factors. Firstly the epidote aggregate anisotropy is much higher than that of the omphacite and garnet assemblages (Bascou et al., 2001). Secondly, the glaucophane LPO and anisotropy are stronger in the blueschist than in the eclogite studied here. This may simply result from a different magnitude of deformation in those two particular rocks, which may be regarded as the “natural variability.”

Fig. 6 is a plot of  $V_p$  versus  $V_s$  of different rocks of the upper mantle and of the subducting oceanic crust at ambient conditions. Here we have plotted  $V_p$  versus  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$  for our anisotropic samples for all propagation directions in a hemisphere, which results in a range of  $V_p$  and  $V_s$  values for a given sample. Samples with higher anisotropy have a wider range of  $V_p$  and  $V_s$  values and the separation between  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$  becomes more important. Higher temperature and pressure will shift the plots but the general trend will be similar. Eclogites have  $V_p$  similar to that of peridotites (Pera et al., 2003) but higher than blueschists or gabbros. This explains why eclogites show no contrast with the surrounding mantle in seismic tomographic images (Kawakatsu and Watada, 2007). Because of the large amount of glaucophane (75%), the blueschist shows seismic velocities that lie 6.5–7.3% below those of mantle peridotites. Velocities of the aggregates decrease with increasing amount of glaucophane. For example, the velocities of glaucophane–eclogite are smaller than that of dry eclogite (Bascou et al., 2001).

Abers (2000) concluded that subducted oceanic crust persists as a Low Velocity Layer to considerable depth (250 km) in most subduction zones. In downgoing oceanic crust, a depth at which a high contrast of velocities is observed (5–10%, Helffrich et al., 1989) can be attributed to a change from blueschist to eclogite lithologies. Blueschists present a high contrast in  $V_p$  ( $0.61 \text{ km s}^{-1}$ ) but low in  $V_s$

**Table 3**  
Aggregate elastic properties (GPa) with respect to composition with the LPO of the eclogite and of the blueschist.

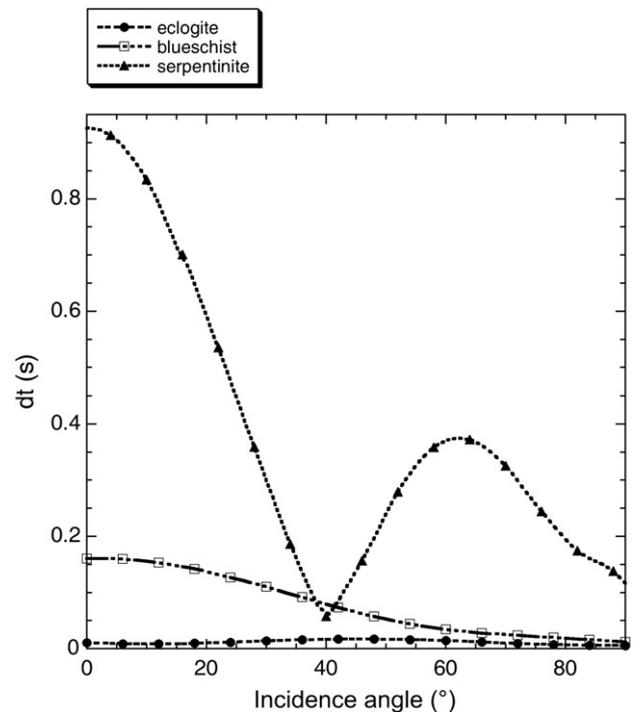
Eclogite	100% Gl					50% Gl–50% Omph					50% Gl–50% Gt					50% Gl–25% Omph–25% Gt																																																																																																																																
Cij	163.69	54.62	51.21	−0.64	−0.24	2.09	197.05	65.08	62.89	−0.52	−0.27	0.75	222.61	74.78	71.98	−0.41	−0.14	1.41	209.60	69.83	67.35	−0.47	−0.21	1.06	54.62	208.73	54.23	−1.41	−0.26	1.98	65.08	225.72	64.24	−1.08	−0.35	1.21	74.77	251.17	74.11	−0.91	−0.16	1.2	69.83	238.15	69.06	−1.00	−0.26	1.2	51.21	54.23	174.14	−0.46	−0.17	−0.41	62.89	64.24	198.56	−0.96	−0.11	0.35	71.98	74.1	229.32	−0.32	−0.13	−0.25	67.35	69.06	213.56	−0.66	−0.12	0.07	−0.64	−1.41	−0.46	66.38	0.51	0.02	−0.52	−1.08	−0.96	72.27	1.03	−0.57	−0.4	−0.9	−0.31	81.78	0.42	0.01	−0.47	−1	−0.65	76.9	0.74	−0.3	−0.24	−0.26	−0.17	0.51	60.15	0.29	−0.27	−0.35	−0.11	1.03	69	0.31	−0.14	−0.15	−0.14	0.23	77.75	0.18	−0.21	−0.25	−0.12	0.65	73.29	0.25	2.09	1.98	−0.41	0.02	0.29	64.12	0.75	1.21	0.35	−0.57	0.31	70.66	1.32	1.3	−0.24	0.02	0.18	80.18	1.02	1.25	0.07	−0.29	0.25	75.3
	100% Gt					100% Omph					65% Gl–20% Omph–15% Gt					28% Gl–9% Omph–10% Qz–53% Gt (this study)																																																																																																																																
	306.45	104.34	102.92	0.02	0.04	0.13	238.75	78.42	77.8	−0.36	−0.28	−1.09	193.57	64.44	61.67	−0.53	−0.23	1.37	220.33	67.38	66.02	0.12	−0.15	0.13	104.32	306.32	103.06	−0.03	0.01	−0.12	78.42	245.23	76.57	−0.66	−0.45	0.2	64.43	227.61	63.8	−1.14	−0.27	1.46	67.37	233.48	66.66	−0.79	−0.09	0.43	102.92	103.02	306	−0.01	−0.05	−0.02	77.8	76.57	227.61	−1.58	−0.02	1.26	61.67	63.8	199.47	−0.62	−0.14	−0.06	66.02	66.65	221.35	−0.95	0.07	0.28	0.05	−0.01	0	101.62	0.22	0	−0.36	−0.66	−1.58	78.86	1.67	−1.3	−0.53	−1.14	−0.62	73.13	0.69	−0.22	0.13	−0.78	−0.95	80.04	0.6	−0.03	0.05	0.06	−0.06	−0.25	101.48	0.03	−0.28	−0.45	−0.02	1.67	79.5	0.36	−0.22	−0.27	−0.14	0.64	68.67	0.27	−0.15	−0.07	0.07	0.4	78.98	0.27	−0.1	0.12	−0.01	0.01	0.03	101.18	−1.09	0.2	1.26	−1.3	0.36	78.08	1.35	1.49	−0.06	−0.22	0.27	71.3	0.04	0.53	0.29	−0.02	0.27	79.69
Blueschist	100% Gl					75% Gl–25% Ep					50% Gl–50% Ep					25% Gl–75% Ep (this study)																																																																																																																																
Cij	148.05	49.35	49.46	0.06	−1.45	1.79	153.24	50.82	51.98	0.33	−0.94	1.36	158.61	52.38	54.62	0.6	−0.42	0.93	164.18	54.04	57.41	0.87	0.11	0.5	49.35	211.46	61.04	−1.32	−0.61	4.14	50.82	210.62	62.24	−1.72	−0.57	4.19	52.38	209.85	63.5	−2.11	−0.51	4.23	54.04	209.15	64.82	−2.49	−0.44	4.26	49.46	61.04	194.57	−0.8	−2.04	1.69	51.98	62.24	194.99	−0.85	−1.31	1.46	54.62	63.5	195.51	−0.9	−0.57	1.24	57.41	64.82	196.15	−0.94	0.17	1.02	0.06	−1.32	−0.8	71.74	1.5	−0.99	0.33	−1.72	−0.85	70.92	1.35	−0.83	0.6	−2.11	−0.9	70.11	1.2	−0.67	0.87	−2.49	−0.94	69.33	1.06	−0.53	−1.45	−0.61	−2.04	1.5	57.99	−0.59	−0.94	−0.57	−1.31	1.35	57.66	−0.32	−0.42	−0.51	−0.57	1.2	57.34	−0.07	0.11	−0.44	0.17	1.06	57.04	1.79	4.14	1.69	−0.99	−0.59	59.73	1.36	4.19	1.46	−0.83	−0.32	58.25	0.93	4.23	1.24	−0.67	−0.07	56.84	0.5	4.26	1.02	−0.53	0.18	55.48	
Blueschist	100% Ep																																																																																																																																															
Cij	169.98	55.81	60.36	1.15	0.66	0.07	55.81	208.52	66.21	−2.86	−0.35	4.28	60.36	66.21	196.92	−0.98	0.91	0.8	1.15	−2.86	−0.98	68.55	0.92	−0.39	0.66	−0.35	0.91	0.92	56.75	0.41	0.07	0.07	4.28	0.8	−0.39	0.41	54.16																																																																																																											



**Fig. 6.**  $V_p$  as a function of  $V_{S1}$  (plain symbols) and  $V_{S2}$  (empty symbols) for different rocks at ambient conditions such as peridotites (green losanges, Pera et al., 2003), eclogites (red triangles, this study and orange downward triangles, Bascou et al., 2001), blueschists (blue circles, this study) and gabbros (brown squares, D. Mainprice, pers. com.). The isotropic value for glaucophane is represented by a pink square. Eclogites velocities are close to those of the upper mantle peridotites. Blueschists show a large spread of velocities between peridotites and gabbros. The downgoing gabbroic oceanic crust have slow velocities, which increase with prograde metamorphism to blueschists and then to eclogites.

( $0.31 \text{ km s}^{-1}$ ) compared to the surrounding mantle (Fig. 6). For the glaucophane-bearing eclogite, the contrast is also high in  $V_p$  ( $0.4 \text{ km s}^{-1}$ ) and very low in  $V_s$  ( $0.1 \text{ km s}^{-1}$ ) whereas it is low for both P and S velocities ( $0.27$  and  $0.1 \text{ km s}^{-1}$ ) for the eclogite. A loss of contrast with increasing depth is observed on tomographic images and is attributed to the progressive transformation of blueschist to eclogite (Kanto: Nakajima et al., 2009a, Hokkaido: Nakajima et al., 2009b). Thus the oceanic crust shows high velocities at depths of 70–80 km for NE Japan, and 120–150 km for Kanto as a result of phase transformation from hydrous to anhydrous minerals (Nakajima et al., 2009b). Beyond the stability field of glaucophane ( $P < 3.5 \text{ GPa}$  corresponding to depth of about 90–100 km), the subducted oceanic crust still exhibits small velocity contrasts with the mantle (Nakajima et al., 2009a). This could be due to the appearance of another hydrous phase, such as lawsonite, which remains stable at higher pressure and temperature (Schmidt and Poli, 1998). Also, the velocity contrast observed under Northern Japan is higher for  $V_s$  than for  $V_p$  whereas blueschist and eclogite models give higher  $V_p$  contrast than  $V_s$ . Other phase or chemical transformations may thus be required to fully explain the seismic properties of the subducted crust. For example, oxidation state is probably coupled with fluid extraction and can drastically change phase relations, as well as very slight temperature changes (Rebay et al., 2010).

From our results, the average delay time between S-wave arrivals for a 7-km thick layer of eclogite or blueschist allows calculation of the contribution of the downgoing oceanic crust to seismic anisotropy in subduction zones (Fig. 7). For the blueschist, delays are significant, up to 0.16 s when the incidence angle of the seismic ray with the foliation is low. Assuming foliation parallel to the megathrust, shear-wave splitting for the blueschist-facies oceanic crust will be significant for local events (low incidence angle), whereas it will be low for both aggregates for a high incidence angle ( $>60^\circ$ ) typical of teleseismic events. Delay times from a foliated oceanic crust are much smaller than those associated with foliated serpentinites (Katayama et al., 2009; Bezacier et al., 2010).



**Fig. 7.** Delays for shear waves as a function of incidence angle to foliation (assuming transverse isotropy) for a 7-km thick layer of eclogite, blueschist and antigorite serpentinite:  $\delta t = (\delta V_s / V_{S1} V_{S2}) * h$ . Assuming a 7-km thick subducted oceanic crust, the shear-wave splitting is strong in the blueschist facies but weak at greater depths in the eclogite facies. Although blueschists present a significant shear-wave splitting up to 0.15 s, it is much lower than that of deformed antigorite serpentinite (Bezacier et al., 2010).

Eclogites are poor candidates to generate any detectable shear-wave splitting because the maximum delay is always very low.

#### Acknowledgments

Two anonymous referees are thanked for their constructive reviews that helped greatly improving the manuscript. This study was supported by ANR project SUBDEF grant no. ANR-08-BLAN-0192 to BR, CNRS-UIUC international exchange program, INSU program SEDIT, and by NSF grant EAR-0738871 to JDB. The crystal orientation measurements were made using the EBSD/SEM system at Géosciences Montpellier, thanks to A. Tommasi.

#### References

- Abers, G.A., 2000. Hydrated subducted crust at 100–250 km depth. *Earth and Planetary Science Letters* 176 (3–4), 323–330.
- Aleksandrov, K.S., Ryzhova, T.V., 1961. The elastic properties of rock-forming minerals: pyroxenes and amphiboles. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Geophys. Ser.* 9, 871–875.
- Aleksandrov, K.S., Alchikov, U.V., Belikov, B.P., Zaslavskii, B.I., Krupnyi, A.I., 1974. Velocities of elastic waves in minerals at atmospheric pressure and increasing precision of elastic constants by mean of EVM (in Russian). *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Geol. Ser.* 10, 15–24.
- Bascou, J., Barruol, G., Vauchez, A., Mainprice, D., Eglydio-Silva, M., 2001. EBSD-measured lattice-preferred orientations and seismic properties of eclogites. *Tectonophysics* 342 (1–2), 61–80.
- Bass, J.D., 1989. Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy. *Journal of Geophysical Research—Solid Earth and Planets* 94 (B6), 7621–7628.
- Bass, J.D., 1995. Elasticity of Minerals, Glasses and Melts. In: T.J.A. (Ed.), *American Geophysical Union Online Reference Shelf 2 (Editor), Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, pp. 45–63.
- Bezacier, L., Reynard, B., Bass, J.D., Sanchez-Valle, C., Van de Moortèle, B., 2010. Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* 289 (1–2), 198–208.
- Bhagat, S.S., Bass, J.D., Smyth, J.R., 1992. Single-crystal elastic properties of omphacite-C2/C by Brillouin spectroscopy. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth* 97 (B5), 6843–6848.

- Comodi, P., Mellini, M., Ungaretti, L., Zanazzi, P.F., 1991. Compressibility and high-pressure structure refinement of tremolite, pargasite and glaucophane. *European Journal of Mineralogy* 3 (3), 485–499.
- Compagnoni, R., et al., 1977. The Sesia-Lanzo zone: a slice of continental crust with alpine high pressure–low temperature assemblage in the Western Italian Alps. *Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia* 33, 281–334.
- Ernst, W.G., 1973. Blueschist metamorphism and P–T regimes in active subduction zones. *Tectonophysics* 17 (3), 255–272.
- Ernst, W.G., Liou, J.G., 1999. Overview of UHP metamorphism and tectonics in well-studied collisional orogens. *International Geology Review* 41 (6), 477–493.
- Ernst, W.G., Maruyama, S., Wallis, S., 1997a. Buoyancy-driven, rapid exhumation of ultrahigh-pressure metamorphosed continental crust. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 94 (18), 9532–9537.
- Ernst, W.G., Maruyama, S., Wallis, S., 1997b. Buoyancy-driven, rapid exhumation of ultrahigh-pressure metamorphosed continental crust. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 94 (18), 9532–9537.
- Franz, G., Liebscher, A., 2004. Physical and chemical properties of the epidote minerals – an introduction. *Epidotes* 56, 1–82.
- Helfrich, G.R., Stein, S., Wood, B.J., 1989. Subduction zone thermal structure and mineralogy and their relationship to seismic wave reflections and conversions at the slab/mantle interface. *Journal of Geophysical Research* 94 (B1), 753–763.
- Jenkins, D., Corona, J.-C., 2006. Molar volume and thermal expansion of glaucophane. *Physics and Chemistry of Minerals* 33 (5), 356–362.
- Jenkins, D.M., Corona, J.C., Bassett, W.A., Mibe, K., Z., W., 2010. Compressibility of synthetic glaucophane. *Physics and Chemistry of Minerals* 37 (4), 219–226.
- Katayama, I., Hirauchi, K.-I., Michibayashi, K., Ando, J.-I., 2009. Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature* 461, 1114–1118.
- Kawakatsu, H., Watada, S., 2007. Seismic evidence for deep-water transportation in the mantle. *Science* 316 (5830), 1468–1471.
- Kern, H., Tubia, J.M., 1993. Pressure and temperature-dependence of P-wave and S-wave velocities, seismic anisotropy and density of sheared rocks from the Sierra Alpujata Massif (Ronda peridotites, Southern Spain). *Earth and Planetary Science Letters* 119 (1–2), 191–205.
- Kern, H., Gao, S., Jin, Z.M., Popp, T., Jin, S.Y., 1999. Petrophysical studies on rocks from the Dabie ultrahigh-pressure (UHP) metamorphic belt, Central China: implications for the composition and delamination of the lower crust. *Tectonophysics* 301 (3–4), 191–215.
- Kerrick, D.M., Connolly, J.A.D., 2001. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science Letters* 189 (1–2), 19–29.
- Krieger-Lassen, N.C., 1996. The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns. *Journal de Microscopie* 181, 72–81.
- Lardeaux, J.M., Gosso, G., Kienast, J.R., Lombardo, B., 1982. Metamorphism and deformation in Sesia-Lanzo site (Western Alps) and eclogitization of continental-crust. *Bulletin De La Societe Geologique De France* 24 (4), 793–800.
- Lebensohn, R.A., Tome, C.N., 1993. A self consistent anisotropic approach for the simulation of plastic-deformation and texture development of polycrystals – application to zirconium alloys. *Acta Metallurgica Et Materialia* 41 (9), 2611–2624.
- Lloyd, G.E., Schmidt, N.H., Mainprice, D., Prior, D.J., 1991. Crystallographic textures. *Mineralogical Magazine* 55 (380), 331–345.
- Mainprice, D., 1990. An efficient FORTRAN program to calculate seismic anisotropy from the lattice preferred orientation of minerals. *Computers and Geosciences* 16, 385–393.
- McSkimin, H.J., Andreatch, J.P., Thurston, R.N., 1965. Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25[degree] and –195.8[degree]C. *Journal of Applied Physics* 36 (5), 1624–1632.
- Musgrave, M.J.P., 1970. *Crystal Acoustics: Introduction to the Study of Elastic Waves and Vibrations in Crystals*. Holden-Day, Inc., San Francisco.
- Nakajima, J., Tsuji, Y., Hasegawa, A., 2009a. Seismic evidence for thermally-controlled dehydration reaction in subducting oceanic crust. *Geophysical Research Letters* 36.
- Nakajima, J., et al., 2009b. Tomographic imaging of hydrated crust and mantle in the subducting Pacific slab beneath Hokkaido, Japan: evidence for dehydration embrittlement as a cause of intraslab earthquakes. *Gondwana Research* 16 (3–4), 470–481.
- O'Neill, B., Bass, J.D., Smyth, J.R., Vaughan, M.T., 1989. Elasticity of a grossular-pyrope-almandine garnet. *Journal of Geophysical Research* 94, 17,819–17,824.
- Pera, E., Mainprice, D., Burlini, L., 2003. Anisotropic seismic properties of the upper mantle beneath the Torre Alfina area (Northern Apennines, Central Italy). *Tectonophysics* 370 (1–4), 11–30.
- Poirier, J.P., Nicolas, A., 1975. Deformation-induced recrystallization due to progressive misorientation of subgrains, with special reference to mantle peridotites. *Journal of Geology* 83 (6), 707–720.
- Rebay, G., Powell, R., Diener, J.F.A., 2010. Calculated phase equilibria for a morb composition in a P–T range, 450–650 °C and 18–28 kbar: the stability of eclogite. *Journal of Metamorphic Geology* 28 (6), 635–645.
- Reynard, B., Gillet, P., Willaime, C., 1989. Deformation mechanisms in naturally deformed glaucophanes – a TEM and HREM study. *European Journal of Mineralogy* 1 (5), 611–624.
- Ryzhova, T.V., Aleksandrov, K.S., Korobkova, V.M., 1966. The elastic properties of rock-forming minerals V. Additional data on silicates. *Izvestiya, Earth Physics* 2, 63–65.
- Sandercock, J.R., 1982. Trends in Brillouin-scattering – studies of opaque materials, supported films, and central modes. *Topics in Applied Physics* 51, 173–206.
- 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 (1–4), 361–379.
- Sinogeikin, S.V., Bass, J.D., 2000. Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 120 (1–2), 43–62.
- Tasaka, M., Michibayashi, K., Mainprice, D., 2008. B-type olivine fabrics developed in the fore-arc side of the mantle wedge along a subducting slab. *Earth and Planetary Science Letters* 272 (3–4), 747–757.
- Tommasi, A., Mainprice, D., Canova, G., Chastel, Y., 2000. Viscoplastic self-consistent and equilibrium-based modeling of olivine lattice preferred orientations: implications for the upper mantle seismic anisotropy. *Journal of Geophysical Research, Solid Earth* 105 (B4), 7893–7908.
- Vaughan, M.T., Guggenheim, S., 1986. Elasticity of muscovite and its relationship to crystal-structure. *Journal of Geophysical Research—Solid Earth and Planets* 91 (B5), 4657–4664.
- Weidner, D.J., Carleton, H.R., 1977. Elasticity of coesite. *Journal of Geophysical Research* 82 (8), 1334–1346.

## 3.2 Propriétés du coin de manteau

Cette partie présente les résultats d'élasticité de l'antigorite et des mesures d'orientations préférentielles sur une serpentinite. L'étude concerne les points numéro 1 et 2 de la figure 1.

### 3.2.1 Les serpentines

Avec 13 wt.% d'eau, les serpentines  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  sont les minéraux les plus hydratés des zones de subduction et elles jouent un rôle important dans le cycle géochimique et la géodynamique des zones de subduction. Le nom serpentine vient de la racine latine *serpentinus* et fait référence à la couleur verte et à un aspect en écailles de serpent. On fait la différence entre la serpentinite, la roche et la serpentine, le minéral qui la constitue. Les trois types de serpentines prédominantes sont la lizardite, le chrysotile et l'antigorite. Elles résultent de l'altération aqueuse et/ou du métamorphisme de roches mafiques à ultramafiques, comme les péridotites. Les serpentines sont des phyllosilicates ou silicates en feuillets, définies par un empilement à l'infini de feuillets. Ces feuillets sont organisés autour de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les couches T sont constituées d'un assemblage plan de tétraèdres dont le centre est occupé par un cation ( $\text{Si}^{4+}$ ), lié à 4 atomes d'oxygène. Les couches O sont composées d'octaèdres, constitués d'un cation central de nature et de charge variable, liés à 6 atomes d'oxygène et groupement OH.

Afin de classer les phyllosilicates, le motif d'empilement des couches T et O est utilisé : par exemple 1 :1 (1T+1O) et le feuillet 2 :1 (2T+1O). Les liaisons entre les couches T et O sont iono-covalentes alors que les feuillets sont liés par des liaisons hydrogènes. La nature du remplissage de l'espace interfoliaire séparant chaque feuillet permet aussi de classer les phyllosilicates : vide, occupé par des cations, des groupements hydroxyles et/ou des molécules d'eau. Les serpentines sont des phyllosilicates hydratés à motifs TO, trioctaédriques. Leur épaisseur est de l'ordre de  $7.2\text{\AA}$ , l'espace interfoliaire est vide et la composition théorique idéale est :  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . On observe une couche octaédrique purement magnésienne et une couche tétraédrique silicatée. Trois types structuraux ap-

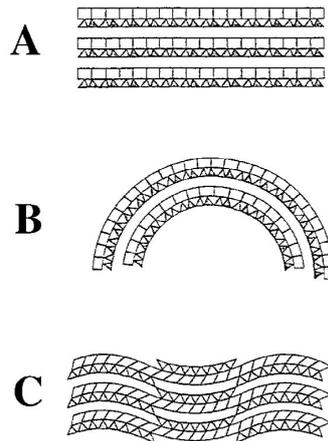


FIGURE 3.2 – Les différents types de serpentines : A = lizardite, B=chrysotile, C=antigorite. Les triangles représentent les tétraèdres de Si et les carrés les octaèdres de Mg plus ou moins déformés (Mével, 2003).

paraissent avec le décalage entre chaque couche : l'antigorite, la lizardite, le chrysotile (et la serpentine polygônale) (Mével, 2003).

### 3.2.2 Article 2 : « Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites and anisotropy in subduction zones »

L'article suivant présente les résultats et discussions qui seront développés dans le chapitre 4. Il a été publié dans *Earth and Planetary Science Letters* en Janvier 2010.

La serpentinisation du coin de manteau est un processus important qui influence les propriétés sismiques et mécaniques dans les zones de subduction. La détection sismique des serpentines repose sur la connaissance des propriétés élastiques des serpentinites, ce qui n'a pas été possible jusqu'à présent par manque d'un monocristal d'antigorite de bonne qualité. Les constantes élastiques de l'antigorite, serpentine dominante de haute pression dans les zones de subduction, ont été mesurées par la spectroscopie Brillouin à pression et température ambiantes. L'échantillon est une serpentine à antigorite du massif de l'Escambray à Cuba (étiquetée Cu12). Les constantes élastiques se présentent sous forme de tableau (Tableau 3.1) mais on peut aussi les représenter sous forme de projection stéréographique : les vitesses  $V_P$ ,  $V_{S1}$  et  $V_{S2}$  sont représentées (Fig.3.3). Cette figure est différente de celle de l'article publié, car une erreur s'est glissée dans la représentation

208.4(5.8)	66.2(1.2)	15.9(1.8)	0	2.4(0.1)	0
	201.6(4.9)	5.0(0.5)	0	-4.4(0.1)	0
		96.7(0.9)	0	2.5(0.1)	0
			17.4(0.1)	0	-13.1(0.2)
				18.3(0.1)	0
					65.0(0.5)

TABLE 3.1 – Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de l'antigorite (en GPa) : 13 constantes déterminent l'antigorite (système cristallin monoclinique).

stéréographique. Ceci ne modifie pas les propriétés sismiques de la serpentine, seules les anisotropies sont plus élevées.

De plus, les orientations préférentielles de l'antigorite ont été mesurée par la technique EBSD (Fig. 2.9). Les vitesses de l'agrégat isotrope sont significativement plus faibles que celles des péridotites pour permettre une détection des serpentinites par la tomographie sismique. De plus, le rapport isotrope  $V_P/V_S$  est de 1.76 pour la moyenne Voigt-Reuss-Hill, ce qui n'est pas très différent de celui de 1.73 pour la péridotite, mais il peut varier entre 1.70 et 1.86 pour les bornes Voigt et Reuss. L'antigorite et les serpentinites déformées ont une anisotropie sismique très élevée accompagnée de vitesses lentes dans certaines directions (Fig.3.4).  $V_P$  varie entre 8.9 et 5.5 km.s<sup>-1</sup> (47% d'anisotropie) et entre 8.3 et 5.7 km.s<sup>-1</sup> (36.5%),  $V_S$  varie entre 5.1 et 2.3 km.s<sup>-1</sup>(75%) et 4.7 et 2.8 km.s<sup>-1</sup>(50%) pour le monocristal et l'agrégat respectivement. De plus, les serpentinites déformées peuvent présenter des vitesses sismiques proches de celles des péridotites pour une propagation des ondes parallèle à la foliation ou plus faibles que celles des roches crustales pour une propagation des ondes perpendiculaire à la foliation. Ces propriétés peuvent être utilisées pour détecter la serpentinite, quantifier la serpentinitisation et pour discuter les relations entre anisotropie sismique et déformation dans le coin de manteau. Les régions de rapport  $V_P/V_S$  élevé et de très faibles vitesses dans le coin de manteau des zones de subduction (jusqu'à 6 km.s<sup>-1</sup> pour  $V_P$  et 3 km.s<sup>-1</sup> pour  $V_S$ ) sont difficiles à expliquer sans de fortes orientations préférentielles de la serpentine (Fig.3.5). Les variations locales d'anisotropie peuvent résulter de plis kilométriques de serpentinites. La séparation des ondes S donne des décalages de l'ordre de 1 à 1.4 s qui peuvent s'expliquer par des corps serpentineux d'épaisseur de 10 à 20 km (Fig.3.5).

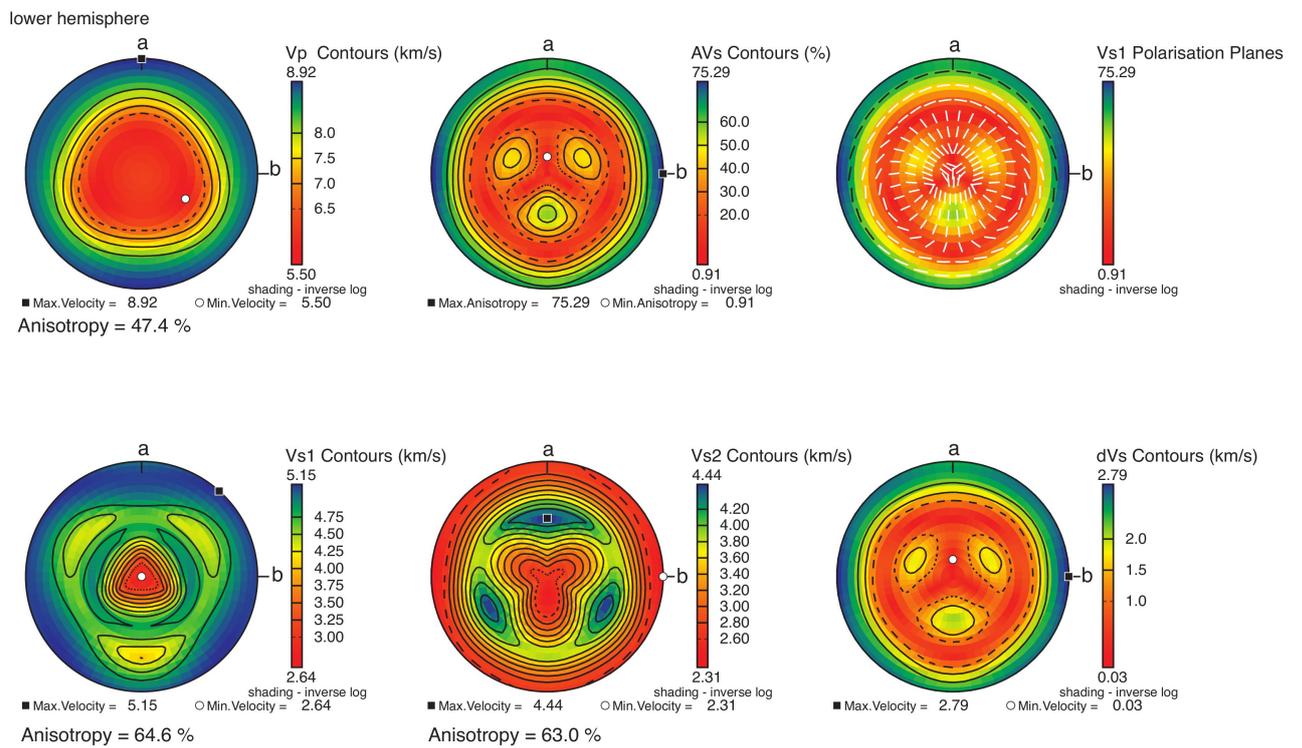


FIGURE 3.3 – Représentation de l’anisotropie du monocristal d’antigorite. La vitesse des ondes P est plus élevée dans le plan  $a$ - $b$ . L’axe  $c$  est perpendiculaire au plan  $a$ - $b$  et la vitesse des ondes P est plus lente dans cette direction. L’anisotropie maximale des ondes P est de 47% et celle des ondes S de 75%.

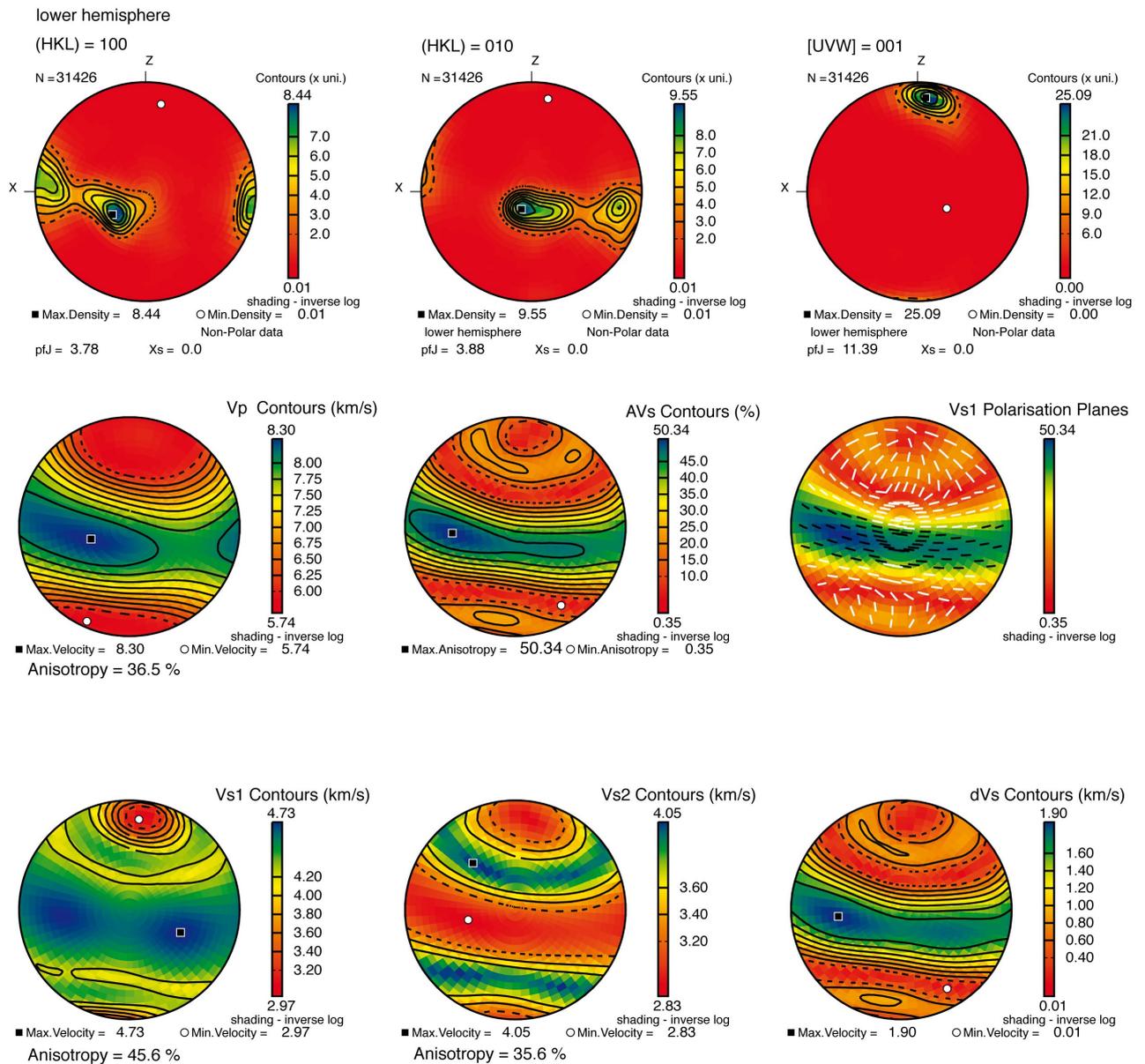


FIGURE 3.4 – Projections stéréographiques des orientations préférentielles et anisotropie sismique de l'agrégat de serpentinite. Le plan (XY) est le plan de foliation et X est suivant la linéation. Les plans (001) s'alignent dans la foliation. Les directions  $a$  et  $b$  sont aussi dans la foliation mais il n'est pas possible de discriminer l'axe  $a$  de l'axe  $b$ . Les figures d'anisotropie de l'agrégat montrent des vitesses des ondes P plus rapides dans la foliation. De plus, les ondes  $S_1$  montrent un maximum de vitesse dans la foliation alors que les ondes  $S_2$  sont plus lentes dans cette même foliation. On observe une séparation des ondes S ou « shear-wave splitting ». Les ondes  $S_1$  sont polarisées dans le plan de foliation.

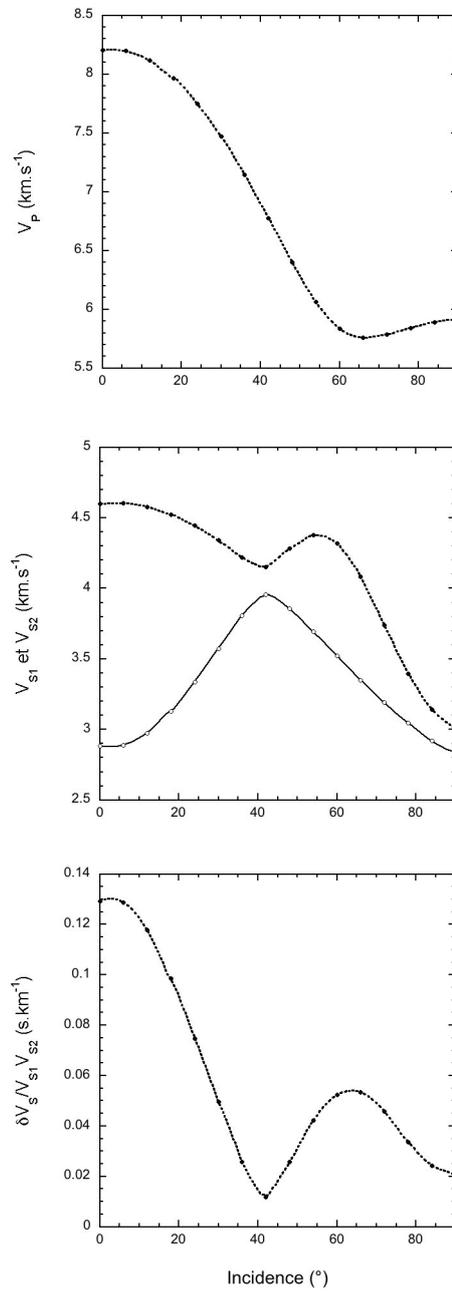


FIGURE 3.5 – Graphes des vitesses  $V_P$ ,  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  en fonction de l'angle d'incidence du rai sismique à la foliation et  $\delta V_S/V_{S1}V_{S2}$  (estimation de l'épaisseur de la couche de serpentinite par la séparation des ondes S). La séparation des ondes S est clairement marquée lorsque l'incidence à la foliation est faible.





## Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones

Lucile Bezacier<sup>a,\*</sup>, Bruno Reynard<sup>a</sup>, Jay D. Bass<sup>b</sup>, Carmen Sanchez-Valle<sup>b,c</sup>, Bertrand Van de Moortèle<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Université de Lyon, Laboratoire de Sciences de la Terre, CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France*

<sup>b</sup> *Department of Geology, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA*

<sup>c</sup> *Institute for Mineralogy and Petrology, ETH Zurich, CH-8092 Zurich, Switzerland*

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 August 2009

Received in revised form 31 October 2009

Accepted 3 November 2009

Available online 25 November 2009

Editor: R.D. van der Hilst

#### Keywords:

elasticity  
antigorite  
anisotropy  
shear wave splitting  
serpentine

### ABSTRACT

Serpentinization of the mantle wedge is an important process that influences the seismic and mechanical properties in subduction zones. Seismic detection of serpentinites relies on the knowledge of elastic properties of serpentinites, which thus far has not been possible in the absence of single-crystal elastic properties of antigorite. The elastic constants of antigorite, the dominant serpentine at high-pressure in subduction zones, were measured using Brillouin spectroscopy under ambient conditions. In addition, antigorite lattice preferred orientations (LPO) were determined using an electron back-scattering diffraction (EBSD) technique. Isotropic aggregate velocities are significantly lower than those of peridotites to allow seismic detection of serpentinites from tomography. The isotropic  $V_p/V_s$  ratio is 1.76 in the Voigt–Reuss–Hill average, not very different from that of 1.73 in peridotite, but may vary between 1.70 and 1.86 between the Voigt and Reuss bonds. Antigorite and deformed serpentinites have a very high seismic anisotropy and remarkably low velocities along particular directions.  $V_p$  varies between  $8.9 \text{ km s}^{-1}$  and  $5.6 \text{ km s}^{-1}$  (46% anisotropy), and  $8.3 \text{ km s}^{-1}$  and  $5.8 \text{ km s}^{-1}$  (37%), and  $V_s$  between  $5.1 \text{ km s}^{-1}$  and  $2.5 \text{ km s}^{-1}$  (66%), and  $4.7 \text{ km s}^{-1}$  and  $2.9 \text{ km s}^{-1}$  (50%) for the single-crystal and aggregate, respectively. The  $V_p/V_s$  ratio and shear wave splitting also vary with orientation between 1.2 and 3.4, and 1.3 and 2.8 for the single-crystal and aggregate, respectively. Thus deformed serpentinites can present seismic velocities similar to peridotites for wave propagation parallel to the foliation or lower than crustal rocks for wave propagation perpendicular to the foliation. These properties can be used to detect serpentine, quantify the amount of serpentinization, and to discuss relationships between seismic anisotropy and deformation in the mantle wedge. Regions of high  $V_p/V_s$  ratios and extremely low velocities in the mantle wedge of subduction zones (down to about 6 and  $3 \text{ km s}^{-1}$  for  $V_p$  and  $V_s$ , respectively) are difficult to explain without strong preferred orientation of serpentine. Local variations of anisotropy may result from kilometer-scale folding of serpentinites. Shear wave splittings up to 1–1.5 s can be explained with moderately thick (10–20 km) serpentine bodies.

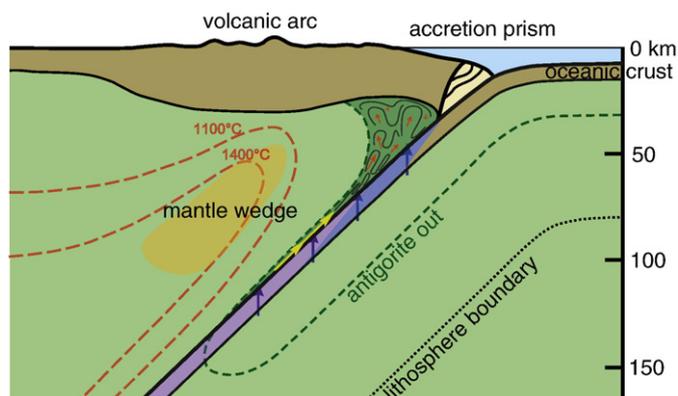
© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Serpentinites have a major influence on subduction zones because of their presence in the oceanic lithospheric mantle and in the mantle wedge above subducting plates. They play a key role in the transfer of the large volumes of free water released from subducted oceanic crust and sediments. Hydrous fluids, expelled from the subducting slab, react with the surrounding ultramafic rocks to produce serpentinites (Hyndman and Peacock, 2003; Peacock and Wang, 1999; Schmidt and Poli, 1998). With their low viscosity, serpentinites can concentrate deformation in a weak layer. Their presence or absence can have a major impact on the distribution of seismicity (Escartin et al., 1997;

Hilaret et al., 2007; Seno, 2005), on the coupling coefficient of an interplate megathrust (Dessa et al., 2009; Simoes et al., 2004; Uchida et al., 2009), and on the thermal structure of a subduction zone (Abers et al., 2006; Hyndman, 1995; Hyndman and Wang, 1995; Hyndman et al., 1995; Wada et al., 2008). Upward flow of deeply formed serpentinites and in-situ hydration in the mantle wedge contribute to the accumulation of large bodies of serpentinites (Fig. 1) that are detected by seismic tomography (DeShon and Schwartz, 2004; Hyndman and Peacock, 2003), and to the exhumation of high-pressure rocks (Guillot, 2009). Serpentinites can form a channel at the top of a subducting slab, which becomes unstable when thicker than 2–3 km (Hilaret and Reynard, 2009). The contrast in elastic properties between serpentine and anhydrous mantle permits discrimination of these lithologies through their seismic properties (Christensen, 2004). The presence of antigorite-bearing serpentine in the forearc mantle wedge instead of unaltered peridotite reduces

\* Corresponding author. Tel.: +33 4 72 72 84 05; fax: +33 4 72 72 86 77.  
E-mail address: [Lucile.Bezacier@ens-lyon.fr](mailto:Lucile.Bezacier@ens-lyon.fr) (L. Bezacier).



**Fig. 1.** Schematic location of a serpentine channel and mantle wedge corner in subduction zone (modified after Schmidt and Poli, 1998 and Hilairet and Reynard, 2009). Fluids expelled from the metamorphosed oceanic crust (blue vertical arrows) react with mantle rocks to produce serpentine (dark green). Serpentine flow lines are shown as yellow (channel) and red (wedge) arrows. In the deep channel and along the interplate megathrust, deformation is dominated by simple shear. Foliation is expected to be subparallel to the interface except where sheath folds may form (Cobbold and Quinquis, 1980). In the mantle wedge corner, exhumed serpentinites from the deep channel and newly formed serpentines mix, the vertical flow is smaller than in the deep channel and flow is probably more turbulent, leading to formation of large folds. Horizontal scale same as vertical.

the seismic velocities and increases the Poisson's ratio (Christensen, 2004; Watanabe et al., 2007). Low velocity areas above the high velocity anomalies of cold subducting slab have been imaged by seismic tomography below Japan, and interpreted as serpentine channels (Wang and Zhao, 2005). The serpentine channel may be difficult to detect when it is thinner than a few kilometers. Specific seismological methods were developed to study the properties of rocks near the subduction plane. For example, guided waves have been used to detect low velocity layers that are interpreted as subducted oceanic crust (Abers, 2000; Martin et al., 2003). Using  $P_s$  converted waves, Park et al. (2004) suggested the existence of complex layers in the subduction zone beneath Oregon, characterized by high anisotropy and low velocities consistent with serpentinites. Similarly, receiver function (RF) imaging shows a slow layer forming on top of the subducting plate of Japan (Kawakatsu and Watada, 2007). This is interpreted as evidence for the transport of water into the deep mantle through formation of a serpentine channel.

Although evidence for serpentinized mantle is obtained from seismic imaging, it is difficult to provide quantitative estimates of the width and lateral extent of these bodies in the absence of detailed single-crystal elastic properties for the several varieties of serpentine (Watanabe et al., 2007). The serpentine channel and mantle wedge are highly deformed zones where lattice preferred orientation (LPO) is expected to develop and lead to significant seismic anisotropy (Kern et al., 1997; Watanabe et al., 2007), because serpentines have a high degree of elastic anisotropy (Auzende et al., 2006b; Faccenda et al., 2008; Mookherjee and Stixrude, 2009). For example, high-temperature type serpentine (containing antigorite) sometimes shows significant velocity anisotropy of up to 30% for compressional waves (Kern et al., 1997; Watanabe et al., 2007) but velocities reported for Stonyford California antigorite are close to isotropic (less than 3% anisotropy, Christensen, 1978, pers. comm.). Anisotropy of  $P$  and  $S$  wave velocities in subduction zone serpentinites is controlled by the fabric and the single-crystal properties of antigorite, the stable variety at great depths. Equations-of-state (EoS) measurements provide bulk and axial compressibilities (Hilairet et al., 2006a,b) for antigorite, lizardite and chrysotile. The bulk compressibility of antigorite and other serpentines

is dominated by the compressibility of the  $c$ -axis (Mellini and Zanazzi, 1989). The elastic constant tensor of lizardite, the variety with the simplest unit cell, has been computed using atomistic models (Auzende et al., 2006b) or density functional theory (DFT, Reynard et al., 2007). Results from these two studies yielded compressibilities along the  $c$ -axis that are too high when compared with equation of state measurements. Recently, Mookherjee and Stixrude (2009) obtained a set of elastic constants from DFT calculations that closely matched the experimental values for bulk and axial compressibilities. However, these results are limited to lizardite, and DFT calculations on antigorite are difficult because of the very large unit cell in this variety of the serpentine minerals (more than 300 atoms, Capitani et al., 2009). In this study, we have conducted a Brillouin spectroscopic study of single-crystal antigorite in order to determine the elastic constant tensor. The results are combined with measurements of LPO induced by deformation in a high-pressure antigorite-bearing ultrabasic rock in order to calculate the seismic anisotropy of serpentinites and interpret seismological data in subduction zones.

## 2. Methods

### 2.1. Sample description

The antigorite used in this study was taken from serpentine sample Cu12 from the high-pressure Escambray massif (Central Cuba, 21°56'N and 79°38'W, Auzende et al., 2002). Antigorite has a structural formula  $(\text{Mg}_{2.62}\text{Fe}_{0.16}\text{Al}_{0.15})(\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04})\text{O}_5(\text{OH})_{3.57}$  (Auzende et al., 2004) and is the same material used by Hilairet et al. (2006a) for EoS measurements. This composition is common for antigorites of high-pressure origin. This sample was chosen because particularly clear single-crystals suitable for Brillouin spectroscopy could be extracted from the rock. The lattice parameters at ambient conditions were refined from X-ray diffraction data as  $a = 43.5852(0.0763)\text{Å}$ ,  $b = 9.2624(0.017)\text{Å}$ ,  $c = 7.246(0.135)\text{Å}$ , and  $\beta = 91.160(0.024)^\circ$ , resulting in a calculated density of  $2.62(0.01)\text{g/cm}^3$ . Because antigorite is monoclinic its elasticity is completely characterized by thirteen independent and non-zero elastic constants. Due to its near-perfect cleavage parallel to (001), we found it necessary to use a nearly orthogonal single-crystal plate approximately parallel to the (001) crystallographic plane for the elasticity measurements. An antigorite plate with lateral dimension of about  $150\text{ }\mu\text{m}$  was picked from a crushed sample of rock. It was found necessary to use the plate as extracted from the bulk sample, without polishing, because of the fragility of the material. The orientation of the sample was determined using the Buerger precession X-ray technique and a 4-circle diffractometer.

### 2.2. Brillouin scattering

The Brillouin spectrometer and scattering techniques used to determine sound velocities were described by Sandercock (1982) and Bass (1989). The crystal of antigorite was glued with epoxy onto a glass fiber, attached to a standard goniometer head, oriented and mounted on a 3-circle Eulerian cradle for Brillouin measurements. An argon ion laser ( $\lambda = 514.5\text{ nm}$ ), a 6-pass piezo-electrically scanned Fabry-Pérot interferometer, and a photon counting silicon avalanche photodiode were used in all experiments. Details specific to the system are found in Bass (1989) and Sinogeikin and Bass (2000).

A first set of measurements was conducted using  $90^\circ$  symmetric scattering geometry to constrain acoustic velocities in all directions within the  $a$ - $b$  plane. The sample plate was rotated with respect to the incident beam and spectra were collected every  $15^\circ$  over an angular range of  $180^\circ$  (Whitfield et al., 1976). However, because only one crystal was used to determine all the elastic moduli, the data collection could not be restricted to this symmetric scattering geometry. To obtain velocities in the  $c$  direction and in directions

**Table 1**  
Sound wave velocities in antigorite (m/s).

Run no.	X	Y	Z	$V_P$			$V_{Sv}$			$V_{Sh}$		
				Obs.	Model	Res.	Obs.	Model	Res.	Obs.	Model	Res.
10	-0.008	0.002	-1	6092	6080	13	2561	2563	-2		2642	
11	-0.008	0.002	-1	6080	6080	0	2587	2563	24		2642	
12	-0.008	0.002	-1	6070	6080	-10	2556	2563	-7		2642	
13	-0.008	0.002	-1	6040	6080	-40	2583	2563	20		2642	
14	-0.008	0.002	-1	6069	6080	-11		2563			2642	
15	-0.008	0.002	-1	6098	6080	18		2563			2642	
16	-0.568	-0.409	0.714	6864	6789	75	4250	4084	166		4432	
18	-0.568	-0.409	0.714	6852	6789	64		4084		4441	4432	9
19	-0.568	-0.409	0.714		6789		4240	4084	156		4432	
24	-0.39	-0.578	0.717		6840			3747		4452	4481	-29
25	-0.39	-0.578	0.717		6840		3489	3747	-258		4481	
37	-0.568	-0.409	0.714	6750	6789	-39		4084			4432	
38	-0.568	-0.409	0.714	6733	6789	-56		4084		4442	4432	10
39	-0.568	-0.409	0.714	6733	6789	-56		4084		4405	4432	-27
40	-0.568	-0.409	0.714	6729	6789	-60		4084		4435	4432	4
41	-0.568	-0.409	0.714	6754	6789	-35		4084		4434	4432	3
44	0.804	0.593	-0.058		8797		5160	5145	15		2560	
48	0.09	0.074	-0.993	6043	6030	13	2714	2631	82		2938	
49	-0.05	-0.029	-0.998	6024	6082	-57		2496		2807	2686	121
51	-0.188	-0.129	-0.974	6034	6011	23	2711	2566	146		3132	
52	0.231	0.174	-0.957	5974	5861	113		2882			3780	
53	0.361	0.269	-0.893	5756	5705	113		3278			4628	
55	0.02	0.023	-1	6049	6071	-22	2595	2598	-4		2668	
57	0.801	0.596	-0.053	8939	8796	143		5146			2558	
58	0.929	0.368	-0.052		8850		5090	5107	-17		2585	
59	0.929	0.368	-0.052	8827	8850	-23	5139	5107	32		2585	
913	0.801	0.596	-0.053		8796		5113	5146	-33		2558	
912	0.929	0.368	-0.052		8850		5058	5107	-49		2585	
911	0.992	0.114	-0.048		8898		5091	5036	54		2633	
910	0.988	-0.148	-0.042	9019	8897	122		5037			2627	
909	0.916	-0.4	-0.033	8784	8847	-64	5244	5109	135		2576	
908	0.781	-0.624	-0.022		8788		5029	5150	-120		2557	
907	0.593	-0.806	-0.011		8758		5050	5129	-79		2544	
906	0.363	-0.932	0.001	8702	8758	-56	5039	5107	-68		2451	
905	0.109	-0.994	0.013	8843	8768	75	5048	5110	-63		2334	
904	-0.153	-0.988	0.024	8841	8772	69	5081	5102	-21		2343	
903	-0.403	-0.915	0.033	8702	8769	-67	4979	5094	-116		2464	
902	-0.626	-0.779	0.04	8770	8770		5195	5123	72		2545	
901	-0.807	-0.59	0.043	8664	8798	-134	5192	5147	45		2557	
111	-0.994	0.053	0.091		8874		5098	5059	39	2655	2657	-2
112	-0.973	-0.208	0.1		8853		5099	5087	12	2651	2642	8
113	-0.885	-0.454	0.102		8808		5114	5134	-21	2578	2595	-17
114	-0.737	-0.669	0.098		8778		5116	5122	-6	2532	2575	-43
115	-0.539	-0.838	0.086		8771		5077	5077	0	2465	2534	-70
116	-0.304	-0.95	0.068		8772		5058	5074	-17	2400	2419	-19
117	-0.048	-0.998	0.045		8767		5088	5103	-15	2368	2328	40
118	0.21	-0.978	0.018		8760		5098	5110	-12		2376	
119	0.454	-0.891	-0.011		8759		5108	5108	0	2456	2493	-38
101	0.668	-0.744	-0.04		8773		5140	5132	8	2502	2551	-49
102	0.835	-0.546	-0.066		8805		5129	5143	-14	2583	2565	18
103	0.946	-0.311	-0.088		8845		5146	5105	40	2650	2612	38
104	0.993	-0.055	-0.104		8862		5091	5067	24	2648	2667	-19
205	-0.994	0.053	0.091		8874		5075	5059	16	2631	2657	-26
206	-0.885	-0.454	0.102		8808		5101	5134	-33	2590	2595	-5
207	-0.539	-0.838	0.086		8771		5108	5077	32	2460	2534	-74
208	0.454	-0.891	-0.011		8759		5126	5108	18	2414	2493	-79
209	0.835	-0.546	-0.066		8805		5138	5143	-5	2612	2565	48
210	0.993	-0.055	-0.104		8862		5124	5067	56	2673	2667	6
211	0.994	-0.064	-0.091		8875		5108	5060	47	2653	2656	-3
212	0.832	-0.553	-0.056		8806		5153	5145	8	2592	2561	31
213	0.447	-0.895	-0.006		8757		5127	5110	17	2447	2492	-45
214	-0.057	-0.997	0.048		8766		5080	5102	-22	2392	2330	62
215	-0.546	-0.833	0.092		8770		5076	5074	2	2472	2540	-68
216	-0.888	-0.445	0.113		8803		5096	5134	-38	2586	2605	-19
217	-0.993	0.062	0.104		8862		5078	5068	10	2638	2666	-27

X, Y, Z represent the phonon direction cosines. For each velocity, the observed value, the modeled value and the residual value are given.

intermediate between  $c^*$  and the  $a$ - $b$  plane, the sample was suspended near vertically and immersed in a refractive index-matching fluid ( $n=1.542$  at 514.5 nm). By rotating the platelet about a vertical axis, phonon directions along (001) and general (hkl) directions could be probed. The index-matching fluid nearly elimi-

nated bright elastic scattering at the sample surface, and minimized the effects of refraction on phonon direction. Refraction effects were small due to the nearly identical refractive indices of the sample and fluid, but were accounted in the data reduction using the methods described by Vaughan (1979) and Vaughan and Bass (1983).

### 2.3. Electron back-scattering diffraction

Antigorite lattice preferred orientations were measured on the rock sample from which the single-crystal was extracted for elasticity measurements using the electron back-scattering diffraction (EBSD) technique. This technique is based on an analysis of diffraction patterns (Kikuchi bands) generated by the interaction between the electron beam and a crystalline surface. The experiments were done using an Ultra 55 VP Scanning Electron Microscope (ZEISS) and a NordlysS camera (Oxford) with a 1344 pixels  $\times$  1024 pixels definition. The EBSD patterns of each point analyzed were acquired and post-processed using the hkl software Channel 5. The relative precision of crystal orientations measured from electron back-scattering patterns is in general better than 1° (Krieger-Lassen, 1996) but in our case due to the complexity of EBSD patterns we estimate an accuracy of about 2–3°.

### 3. Elasticity of antigorite

Brillouin scattering spectra were collected along 53 distinct crystallographic directions. In most directions both longitudinal and shear velocities were obtained (Table 1). A linear inversion technique was used to calculate a best-fit model of single-crystal elastic moduli,  $C_{ij}$ , from the velocity data (Weidner and Carleton, 1977) using the Christoffel equation (Musgrave, 1970). The uncertainties given for the on-diagonal moduli and  $C_{12}$  (Table 2) are one standard deviation calculated from the root-mean-square (RMS) residual in velocity of the data set, which is 61 m/s for the best-fit moduli. The on-diagonal elastic moduli are well constrained and highly independent because velocities were measured directly along the crystal axes. The remaining off-diagonal moduli are less well constrained because we were not able to probe many phonon directions intermediate between the  $a$ - $c$  and  $b$ - $c$  axes. Thus, the off-diagonal moduli excepting  $C_{12}$  are constrained by relatively few measurements and the estimated uncertainty is not statistically meaningful for these moduli. We estimated the uncertainty from residuals as 5 GPa.

Isotropic aggregate properties [ $K_S$ ,  $\mu$ , longitudinal velocity ( $V_p$ ) and shear velocity ( $V_s$ )] were calculated using the Voigt–Reuss–Hill (VRH) averaging schemes. Reuss values were used to compare the bulk moduli from static compression and Brillouin experiments. Values of  $K_{S, \text{Reuss}}$  from Brillouin are converted to isothermal conditions with the relation  $K_S = K_T (1 + \alpha\gamma T)$  where  $\alpha$  is the thermal expansivity with typical values around  $3.4 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (Gregorkiewicz et al., 1996),  $\gamma$  is the Grüneisen parameter calculated as 0.74 (0.10) from the relation  $\gamma = \alpha K_S V / C_p$ , and  $T$  is the temperature in Kelvin. Values of  $K_S$  and  $K_T$  calculated from the Brillouin results are reported in Table 3. The Reuss value of  $K_T = 60.8$  (1.7) GPa is consistent with the value of 62.0 (2.2) GPa obtained by Hilairet et al. (2006b) with a third-order EoS. The

**Table 2**

Elastic constants of antigorite single-crystal (GPa) and of the single-crystal with rotated matrix (GPa).

208.4(5.8)	66.2(1.2)	15.9(1.8)	0	2.4(0.1)	0
	201.6(4.9)	5.0(0.5)	0	−4.4(0.2)	0
		96.7(0.9)	0	2.5(0.1)	0
			17.4(0.1)	0	−13.1(0.2)
				18.3(0.1)	0
					65.0(0.5)
208.1(5.8)	66.4(1.2)	16.0(1.8)	0	5.5(0.1)	0
	201.6(4.9)	4.9(0.5)	0	−3.1(0.1)	0
		96.9(0.9)	0	1.6(0.1)	0
			16.9(0.1)	0	−12.1(0.2)
				18.4(0.1)	0
					65.5(0.5)

The elastic constant matrix was rotated by  $-1.16^\circ$  around the  $b$ -axis to superimpose  $c$  and  $c^*$ .

**Table 3**

Isotropic elastic properties of antigorite for the Hill, Voigt and Reuss averages.

Aggregate properties	Hill	Voigt	Reuss
Bulk modulus, $K_S$ , GPa	68.5(1.9)	75.7(2.1)	61.3(1.7)
Bulk modulus, $K_T$ , GPa	67.9(1.9)	75.1(2.1)	60.8(1.7)
Shear modulus, $\mu$ GPa	38.5(0.9)	48.1(1.2)	28.9(0.7)
$V_p$ , km/s	6.76	7.30	6.17
$V_s$ , km/s	3.83	4.29	3.32
Density, $\text{g/cm}^3$	2.62(0.01)		

bulk modulus of antigorite determined here is also close to those obtained for other serpentines such as lizardite, 69 GPa from static compression (Hilairet et al., 2006b) and 61 GPa from theory (Auzende et al., 2006b, atomistic; Mookherjee and Stixrude, 2009, DFT). The experimental value for the bulk modulus of antigorite is significantly larger than those of other layered minerals, 48 GPa for muscovite, (Catti et al., 1994), 34.3 GPa for talc (Mainprice et al., 2008; Pawley et al., 2002) and 37 GPa for pyrophyllite (Pawley et al., 2002).

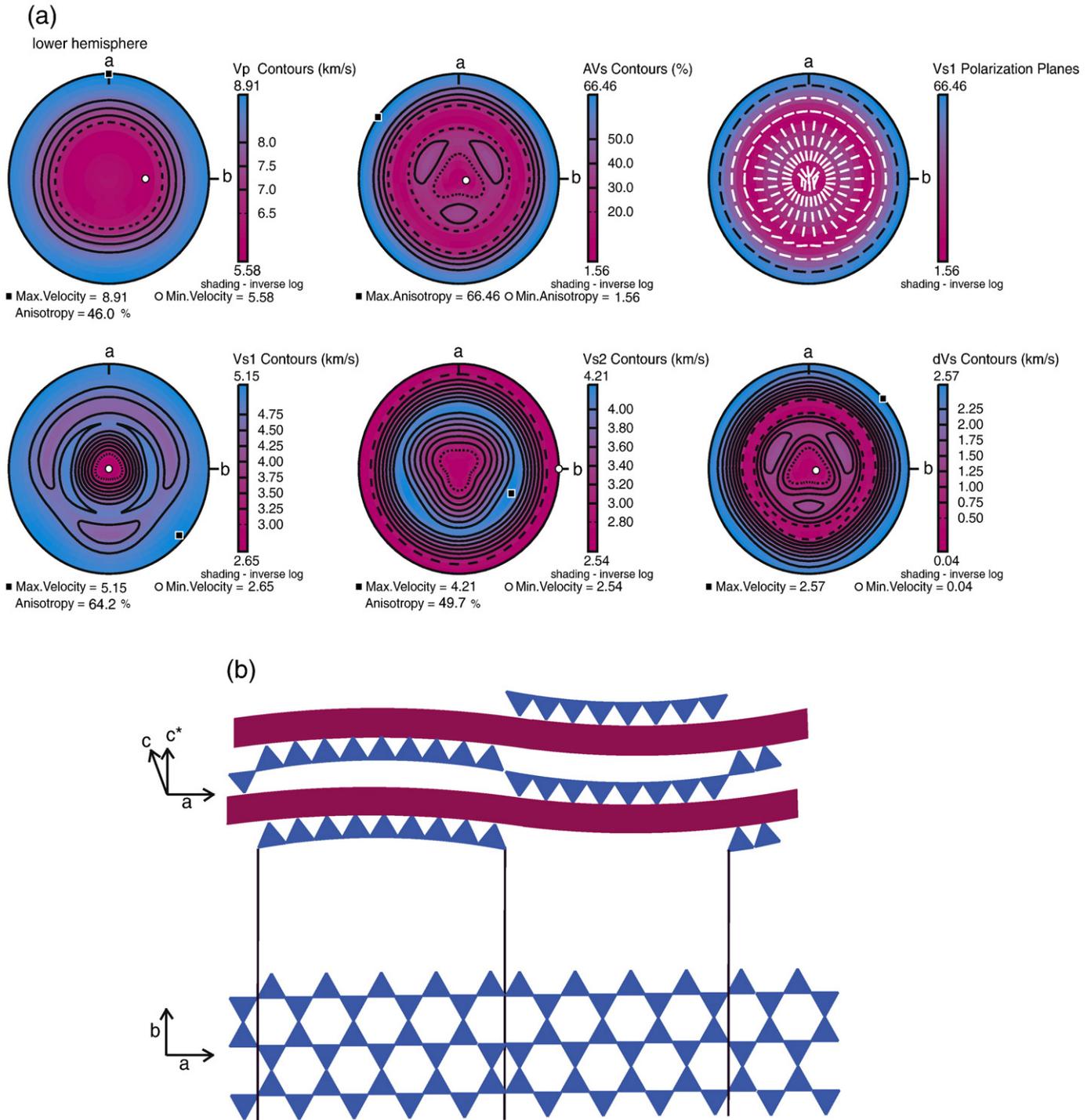
In nature antigorite occurs primarily with the space group  $C2/m$ . Its structure is based upon the stacking of corrugated layers composed of alternating octahedral and tetrahedral sheets (Wicks and O'Hanley, 1988). A simple way to view the elasticity–structure relationship is to consider the tetrahedral silicate layers as relatively rigid planar mechanical sheets, and the octahedral layers as relatively weak. Because of this marked structural anisotropy, the elastic moduli and sound wave velocities (Table 3) are expected to be highest in the direction of the strongest bonds along silicate layers. The relationship of the moduli to the layered structural elements in antigorite is qualitatively similar to that for muscovite (Vaughan and Guggenheim, 1986), due to the close relationship between the crystal structures of the two minerals. Elastic moduli are obtained with an orthogonal reference system where  $X$  is parallel to  $a^*$ -axis,  $Y$  to  $b$ -axis, and  $Z$  to  $c$ -axis (IRE, Institute of Radio Engineers, (Anonymous, 1961; Vaughan and Guggenheim, 1986). The structural layer units are in the  $a$ - $b$  plane with the  $c^*$ -axis perpendicular to it. Elastic moduli were thus recalculated for the  $a$ -,  $b$ -, and  $c^*$ -axes reference frame by simply applying a  $-1.16^\circ$  rotation to the tensor. The two tensors are given in Table 2 and are very similar. The rotated moduli  $C_{11}$  and  $C_{22}$  corresponding to longitudinal waves in  $a$  and  $b$  directions, respectively, are similar and differ only by 3.1%, whereas the modulus  $C_{33}$ , corresponding to the  $c$ -axis is twice smaller than the average of  $C_{11}$  and  $C_{22}$ . Likewise, the  $C_{44}$  and  $C_{55}$  shear moduli are small and similar with an 8.1% relative difference (only 1.5 GPa absolute difference), whereas the  $C_{66}$  modulus is more than three times larger than the  $C_{44}$  and  $C_{55}$  moduli.

From our set of  $C_{ij}$ , we calculated compressibility along the  $c$ -axis of  $0.0097(0.004) \text{ GPa}^{-1}$ , which is nearly three times larger than those for the  $a$ - and  $b$ - axes of  $0.0029(0.0009)$  and  $0.0037(0.0007) \text{ GPa}^{-1}$ , respectively. The low compressibility in the plane formed by  $a$  and  $b$ , and high compressibility orthogonal to this plane are in quantitative agreement with EoS measurements by Hilairet et al. (2006a) of  $0.0083 \text{ GPa}^{-1}$  for the  $c$ -axis, and  $0.0037 \text{ GPa}^{-1}$  and  $0.0033 \text{ GPa}^{-1}$  for the  $a$  and  $b$  axes, respectively. A slightly higher compressibility of  $c$ -axis is determined from Brillouin when compared with EoS. This may come from the fact that EoS is fitted over a 10 GPa range and the pressure derivative of compressibility may be underestimated for the most compressible axis. High-pressure Brillouin measurements should resolve that small discrepancy. Our results further reinforce the notion that the bulk compressibility of antigorite is dominated by the compressibility along the  $c^*$ -axis. The high compressibility along (001) is consistent with the generally weak interlayer interactions in phyllosilicates. The higher incompressibility of antigorite when compared with talc can be explained by stronger, mostly electrostatic and weakly OH-bonded, interlayer interactions (Auzende et al., 2004) than the Van der Waals interactions in talc or pyrophyllite. O–H

electrostatic interactions in serpentines are also stronger than K–O ionic interactions in muscovite.

In view of the small difference in compressibility of the  $a$  and  $b$  axes, antigorite can be viewed as a layered structure that is not elastically isotropic in the plane of the tetrahedral layers and with a

very different elastic response normal to the layers.  $V_p$ ,  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$  do not vary significantly with direction in the  $a$ – $b$  plane, but there is strong shear wave splitting for propagation in this plane. Thus the elastic properties of antigorite are close to those of a hexagonal structure centered on the  $c$ -axis. This results in nearly cylindrical



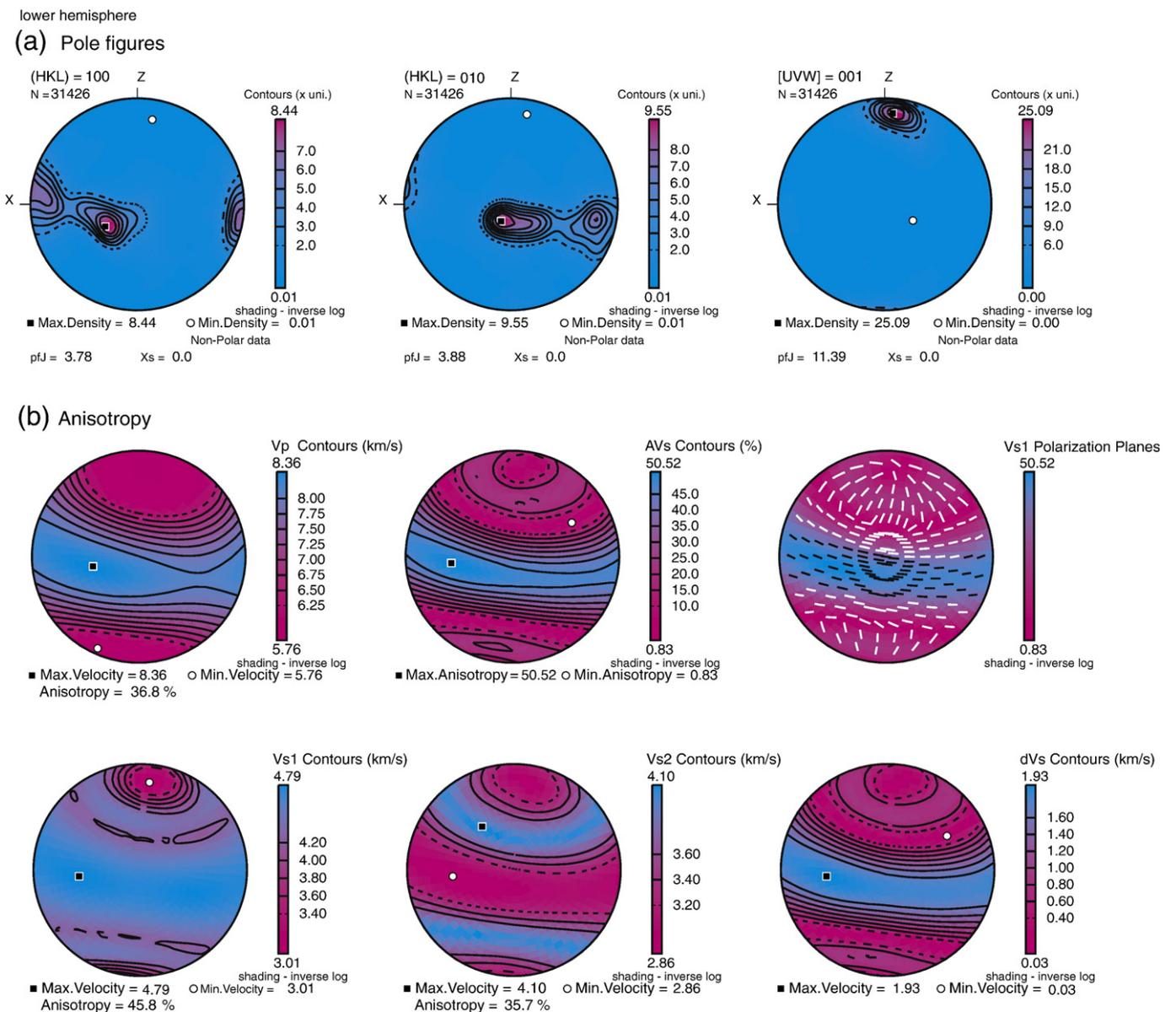
**Fig. 2.** Stereographic projections of antigorite single-crystal seismic velocities (a) (CareWare software, Mainprice, 1990) and schematic structure of antigorite with  $m=17$  (b) (modified after Mellini et al., 1987). The  $c^*$ -axis is perpendicular to the  $a$ – $b$  plane (that is to say to the layers), and is projected vertically (center of figures). The anisotropy pattern is very close to that of a hexagonal symmetry crystal with fast directions along the layers and slow direction perpendicular to it. Anisotropy reaches 46% and 66% for P and S waves, respectively. The plot “ $V_{S1}$  Polarization” shows the difference in vibration for  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$ .  $V_{S1}$  is the horizontally polarized vibration in the  $a$ – $b$  plane. In this plane, Si–O bonds are strong and it leads to higher velocities.  $V_{S2}$  is the vertically polarized vibration in the  $a$ – $b$  plane, perpendicular to the  $\text{SiO}_4$  tetrahedra (shown as blue in the structure). This deformation is easier because it affects mainly the Mg–O and OH bonds and leads to lower velocities (Mg octahedral layers shown as red in the structure).

distribution of  $V_p$  and  $V_s$  on a pole figure for the single-crystal of antigorite (Fig. 2). The antigorite data clearly show low velocities along the  $c$ -axis and particularly high velocities in the basal plane, resulting in a strong anisotropy for the antigorite single-crystal. Compressional velocities  $V_p$  range from 8.9 down to 5.6 km s<sup>-1</sup> and shear velocities  $V_s$  from 5.1 to 2.5 km s<sup>-1</sup>. This is a major result for seismological applications insofar as the range of velocities is wide. With those velocities, the Poisson ratio (which is, for an isotropic medium,  $\nu = 0.5 (1 - 1 / [(V_p/V_s)^2 - 1])$ ) varies considerably, depending on the crystallographic direction of acoustic wave propagation. We preferred to use the  $V_p/V_s$  ratio as a diagnostic parameter, because it is more directly determined by seismology, whereas Poisson's ratio is less directly inferred and does not correspond to the characteristics of wave propagation in an anisotropic medium (Mainprice and Ildefonse, 2009). It is worth noting that there exist two  $V_p/V_s$  ratios for most directions of propagation, because of significant shear wave splitting.

#### 4. Seismic properties of serpentinites

##### 4.1. Isotropic aggregate properties

The isotropic aggregate  $P$  and  $S$  wave velocities at ambient conditions calculated from VRH bulk and shear moduli are 6.76 and 3.83 km s<sup>-1</sup>, respectively. These absolute velocities are slightly higher than the values of 6.52 and 3.57 km s<sup>-1</sup> (ambient pressure values extrapolated back from highest pressure measurements where cracks are efficiently closed) determined for bulk rock antigorite-serpentinite (Christensen, 2004). However, the  $V_p/V_s$  ratio is 1.76 from Brillouin measurements, corresponding to an equivalent Poisson's ratio of 0.26, whereas ultrasonic measurements on bulk rock gave  $V_p/V_s$  of 1.84 or Poisson's ratio of 0.29. This high  $V_p/V_s$  ratio has been used as a fingerprint of serpentinization in the interpretation of seismological data, because  $V_p/V_s$  ratio is 1.73 (VRH, peridotite with olivine Fo<sub>90</sub>, Christensen, 2004) for peridotites in "dry" mantle, an interpretation that is contradicted by



**Fig. 3.** Stereographic projection of antigorite. LPO (a) in high-pressure serpentinite from Cuba (top pole figures for  $a$ -,  $b$ -, and  $c$ -axes from left to right) and resulting seismic anisotropy (b) (bottom projections for  $V_p$ ,  $V_s$  anisotropy ( $AV_s$ ),  $V_{s1}$  polarization,  $V_{s1}$ ,  $V_{s2}$  and  $\Delta V_s$  in km s<sup>-1</sup> (CareWare software, Mainprice, 1990)). LPO are represented as the density of orientation of a given crystallographic direction ( $a^*$ ,  $b$ , and  $c$ , respectively from left to right). Fastest directions lie in the foliation plane except for  $V_{s2}$  that has a marked maximum at 40° of the foliation, and slow direction are perpendicular. In the foliation plane,  $V_p$  and  $V_{s1}$  are similar to those of a "dry" mantle whereas perpendicular to it, they are similar to those of crustal material.

the present antigorite single-crystal measurements of  $V_p/V_s = 1.76$ . On the surface, it would appear that the difference in  $V_p/V_s$  values exceeds the mutual uncertainties in the Brillouin and ultrasonic experiments. However, due to the high anisotropy for antigorite, the difference between the Voigt and Reuss bounds for the polycrystalline aggregate properties is large, and the mean value of  $V_p/V_s = 1.76$  may not necessarily represent the elastic properties of the aggregate. We note that the ultrasonic values are within the possible range given by Voigt and Reuss bounds. In ultrasonic measurements, the velocities were determined by averaging over three or more different directions in the bulk rock. Even though petrographic examinations of the highly serpentinized rocks show mesh textures with no significant serpentine orientation, it is possible that slight undetected texture causes anisotropy because of the very large single-crystal anisotropy (46% for  $V_p$  and 66% for  $V_s$ ). Thus the average ultrasonic measurement may deviate from the isotropic aggregate value because of under-sampling of certain directions. Finally, the rock sample may contain minor amounts of other serpentine varieties such as chrysotile, brucite and cracks (Christensen, 1974; Kern et al., 1997) that could contribute to the slightly lower velocities and higher  $V_p/V_s$  ratio of the rock as compared with the isotropic aggregate properties from Brillouin single-crystal measurements.

#### 4.2. Seismic anisotropy of deformed serpentinites

The maximum  $P$ -wave velocities ( $8.91 \text{ km s}^{-1}$ ) are along the [010] direction. The  $P$ -wave anisotropy ( $AV_p$ ) defined as  $100 (V_{p\max} - V_{p\min}) / ((V_{p\max} + V_{p\min}) / 2)$  is 46% for single-crystal antigorite, much higher than that of minerals in subducted lithologies, such as hornblende (24%, Alexandrov and Ryzhova, 1961), pyroxenes (24%, Kumazawa, 1969), olivine (22%, Kumazawa and Anderson, 1969), and similar to those of other layered silicates like muscovite (44%, Vaughan and Guggenheim, 1986). The  $V_s$  anisotropy of up to 66% is even higher and again comparable to that of the layered silicate muscovite ( $A = 54\%$ ).

Knowing the single-crystal anisotropy, we can calculate the contribution of antigorite to the anisotropy of a serpentinite rock. The total anisotropy for a monomineralic aggregate must lie between zero for a random orientation of crystals and a maximum in the case of the single-crystal. All possible anisotropies between these two extremes are controlled by LPO. LPOs were obtained by EBSD (Fig. 3) on a foliated high-pressure antigorite-bearing serpentinite from Cuba (sample Cu12, Auzende et al., 2002). Not surprisingly, the sheet structure of antigorite is aligned parallel to the strong foliation of the sample yielding very strong orientation of  $c$ -axis perpendicular to the foliation. This type of texture is similar to but much stronger than that observed by Kern et al. (1997) in an antigorite-bearing serpentinite of unknown origin, with a maximum pole density of about 3 and a larger spread of axes toward the plane perpendicular to the direction of lineation. It is also very similar to that obtained by experimental deformation of antigorite (Katayama et al., 2009) who observed  $c$ -axis cluster perpendicular to foliation and  $a$ -axis clustering near lineation, indicating similarity of deformation mechanisms between experiments and nature. Here also, the intensity of LPO is much stronger in the natural Cuban sample than in experiments at shear of 2 (Katayama et al., 2009). This natural sample has thus undergone very large deformation that makes it an “end-member” for describing anisotropy of serpentinite, when compared with isotropic values.

The calculated anisotropy for the Cuban serpentinite (Fig. 3) has a similar geometry to that determined by Kern et al. (1997):  $P$  and  $S_1$  waves propagate fastest within the foliation plane (parallel to  $X$  and  $Y$ ) and slowest normal to it (parallel to  $Z$ ). Anisotropy is much higher in the Cuban serpentinite than in the sample studied by Kern et al. (1997) (37% for  $V_p$  and 50% for  $V_s$  as compared to 31% and 34%, respectively). The elastic constant tensor for the Cuban rock aggregate is given in Table 4. This difference in anisotropy is mostly due to the stronger LPO in the Cuban serpentinite. It is worth noting however

**Table 4**

Elastic properties of the antigorite aggregate (with rotated matrix) in Cuban serpentinite, derived from EBSD measurements (in GPa).

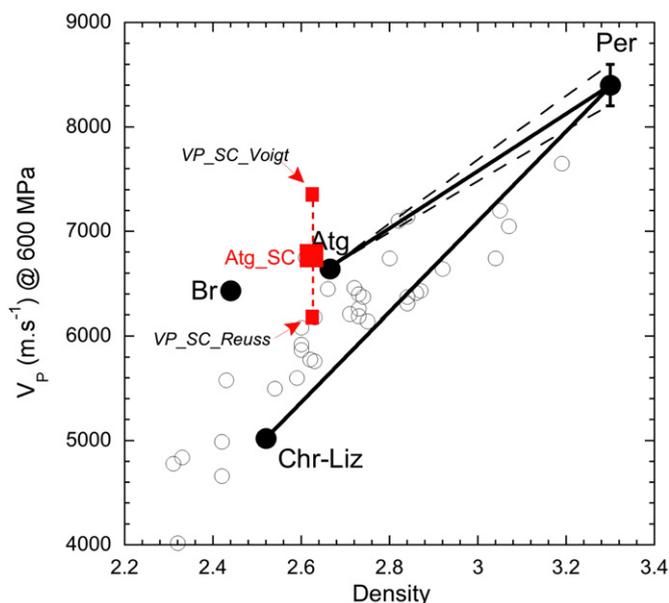
Voigt aggregate elastic stiffness					
92.81	24.48	28.07	2.87	−3.31	−0.72
24.48	187.16	60.01	−6.08	9.72	15.17
28.07	60.01	175.98	−5.82	28.8	3.02
2.87	−6.08	−5.82	60.36	2.6	8.36
−3.31	9.72	28.8	2.6	35.45	4.54
−0.72	15.17	3.02	8.36	4.54	30.35
Reuss aggregate elastic stiffness					
86.11	30.08	33.28	4.13	−3.41	−1.12
30.08	156.81	48.38	−8.01	4.54	10.84
33.28	48.38	149.99	−7.61	22.49	0.63
4.13	−8.01	−7.61	52.61	1.75	7.53
−3.41	4.54	22.49	1.75	27.67	2.24
−1.12	10.84	0.63	7.53	2.24	23.65
VRH aggregate elastic stiffness					
89.46	27.28	30.68	3.5	−3.36	−0.92
27.28	171.98	54.19	−7.04	7.13	13
30.68	54.19	162.98	−6.71	25.65	1.82
3.5	−7.04	−6.71	56.48	2.17	7.95
−3.36	7.13	25.65	2.17	31.56	3.39
−0.92	13	1.82	7.95	3.39	27
Geometric mean aggregate elastic stiffness					
88.61	27.21	30.79	3.78	−3.79	−1.23
27.21	177.37	56.91	−7.07	8.09	14.17
30.79	56.91	167.45	−6.77	27.66	2.39
3.78	−7.07	−6.77	57.42	2.5	8.54
−3.79	8.09	27.66	2.5	31.24	3.49
−1.23	14.17	2.39	8.54	3.49	26.24

that anisotropy is already very strong for the sample studied by Kern et al. (1997), even though the LPO is weaker. Strong anisotropy is due to the layered silicate structure that controls the strong single-crystal anisotropy and governs strong orientation of the crystals in deformed serpentinites. Strong anisotropy will thus be a characteristic of serpentinites in subduction zones where they are usually deformed and present a marked foliation (Auzende et al., 2006a; Hermann et al., 2000). The presently studied sample is a serpentine mylonite that has a strong fabric, stronger than that of the rock used by Kern et al. (1997) and that of experimentally deformed antigorite (Katayama et al., 2009), and can thus be considered as an end-member to describe serpentinite anisotropy in subduction zones.

## 5. Seismological implications

### 5.1. Seismic detection of serpentinites from tomography

With the present measurements, the most reliable indication of serpentinization is a reduction of velocities in serpentinites with respect to dry mantle rocks such as peridotites. We confirm here that antigorite-bearing serpentinites will have higher velocities than chrysotile–lizardite-bearing serpentinites (Fig. 4), as argued by Christensen (2004) and Reynard et al. (2007). Because chrysotile is a metastable variety of serpentinite (Evans, 2004) found as low-density nanotube aggregate, it is not stable at the relatively high pressures and temperatures of subduction zones, and the degree of serpentinization should be inferred from seismic velocities using the aggregate properties for antigorite. This yields serpentinization estimates twice higher than those usually inferred from the calibration of Carlson and Miller (2003) or tabulated by Hacker et al. (2003). Based on the high  $V_p/V_s$  ratio of 1.84 that was previously measured for antigorite-serpentinite (Christensen, 2004), as compared with values around 1.73 for “dry” mantle rocks, high  $V_p/V_s$  ratios have been interpreted as a signature of serpentine. Here we obtained an average  $V_p/V_s$  of 1.76 for antigorite, but the Voigt and

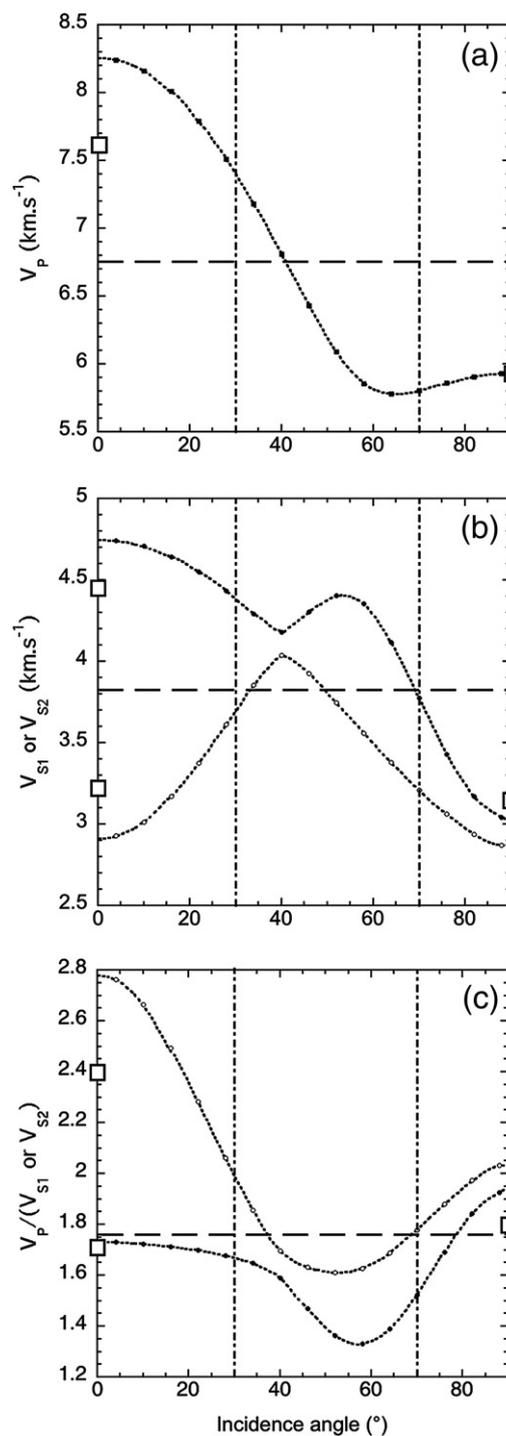


**Fig. 4.** Isotropic  $V_P$  for the single-crystal from the Brillouin measurements (red square) compared with bulk rock properties from ultrasonic measurements. Voigt, Reuss and Hill values are presented. Black circles: ultrasonic measurements for antigorite-serpentinite (Atg), chrysotile-lizardite serpentinite (Chr-Liz), peridotite (Per) and brucite-bearing rock (Br) (Christensen, 2004). Open circles: compilation of values for various oceanic serpentinitized peridotites (Christensen, 1989).

Reuss bounds only loosely constrain this ratio to be in the range of 1.70–1.86. Thus, the high  $V_P/V_S$  ratio may not be directly interpreted as an index of serpentinitization, even if the texture of serpentinites is isotropic. However, most high-pressure serpentinites display deformation textures, thus making it likely that they will be observed as seismically anisotropic bodies, and the possible range of  $V_P/V_S$  increases to 1.2–3.4 for the antigorite single-crystal and 1.3–2.8 for the foliated serpentinite aggregate (Fig. 5), as discussed below.

In discussing the seismic signature of serpentinitization, we first focus on estimates of serpentinitization of the mantle wedge under the assumption of elastic isotropy. It is simply assumed that observed  $V_P$  and  $V_S$  in hydrated serpentinitized mantle will be intermediate between pure serpentine and peridotite (Christensen, 2004; Reynard et al., 2007). Because we do not have precise measurements of pressure and temperature effects on antigorite  $C_{ij}$ 's, we cannot explicitly calculate the  $V_P$  and  $V_S$  values at mantle conditions. Estimates from the values tabulated by Kern et al. (1997) show that the effect of 0.6 GPa (about 30 km) is positive and varies between about 0.1 and 0.5  $\text{km s}^{-1}$  for the fastest and slowest directions for compressional velocities, respectively. Variations for  $V_S$  are much smaller. Changes with increasing temperature are opposite in sign, and a 500 °C increase is roughly equivalent to reducing pressure by 0.5 GPa. These variations are similar to or higher than those for dry ultramafic rocks (e.g. Christensen, 2004), therefore reducing the difference between serpentine and “dry” mantle at depth. It is worth noting that  $V_P$  and  $V_S$  differences between dry peridotite and serpentinite in the VRH average are 2  $\text{km s}^{-1}$  and 1.4  $\text{km s}^{-1}$ , respectively, and are much larger than uncertainties resulting from those on  $P$  and  $T$  derivatives (about 0.2  $\text{km s}^{-1}$  and 0.1  $\text{km s}^{-1}$ , respectively).

There are several examples of observations of slow regions in the mantle wedge above subduction zones, the earliest of which have been compiled (Hyndman and Peacock, 2003; Hyndman et al., 1997). Widespread occurrences of low velocities in the shallow mantle wedge of several circum-Pacific subduction zones have also been reported over recent years. In Cascadia, the shallow upper mantle exhibits low  $V_P$  in the range of 7.2–7.7  $\text{km s}^{-1}$  (Brocher et al., 2003). Bostock et al.



**Fig. 5.** Dispersion of  $V_P$  (a),  $V_S$  (b), and  $V_P/V_S$  (c) as a function of the angle of incidence between the seismic ray path and foliation plane of Cuba serpentinite. Three main regions can be distinguished. At angles below about 30°, the highest  $V_P$  and  $V_{S1}-V_{S2}$  birefringence are sampled. The  $V_P/V_S$  ratio is much higher than the average of 1.76 for  $V_{S2}$  (1.8–2.8), and slightly lower for  $V_{S1}$  (1.65–1.73). The propagation is subparallel to the foliation. At angles between 30 and 70°,  $V_P$  decreases rapidly with increasing angles of incidence whereas both  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$  are high, resulting in  $V_P/V_S$  ratios well below 1.76. Above 70°, propagation is at angles subnormal to the foliation,  $V_P$  is nearly constant and low (5.8  $\text{km s}^{-1}$ ) and  $V_{S1}$  and  $V_{S2}$  converge to their lowest values near 3  $\text{km s}^{-1}$ ; this results in an average  $V_P/V_S$  between 1.8 and 2. Squares represent ultrasonic bulk rock measurements on foliated serpentinite (Kern et al., 1997) with weaker LPO than the Cuba sample. Dashed line shows the average VRH value. Notice that intermediate values cannot be simply interpolated from the ultrasonic measurements in limited number of directions, and the cross-over of shear wave speed leading to a singularity near 40° incidence.

(2002) observed an inverted Moho in the forearc mantle of Cascadia with  $V_S$  reduction of 10% with respect to a lower crust with  $V_S$  of  $3.6 \text{ km s}^{-1}$ , which they interpreted as serpentinization. Low  $V_P$  values within the mantle wedge ( $7.2\text{--}7.6 \text{ km s}^{-1}$ ) are also attributed to serpentinized ultrabasic in local tomographic studies of Cascadia (Ramachandran et al., 2006). In Costa Rica, DeShon and Schwartz (2004) have reported a shallow wedge with compressional velocities as low as  $7.2\text{--}7.6 \text{ km s}^{-1}$  between 30 and 60 km depth. In South America, low compressional velocities of  $7.2\text{--}7.3 \text{ km s}^{-1}$  are observed between 36 and  $40^\circ\text{S}$  (Bohm et al., 2002). Under Kurile to Japan, mantle wedge serpentinization was inferred from decreases of about 6% in both compressional and shear velocities (Wang and Zhao, 2005, 2006). These values were refined to  $7.5\text{--}7.8 \text{ km s}^{-1}$  and  $4.3\text{--}4.6 \text{ km s}^{-1}$  for  $V_P$  and  $V_S$ , respectively, beneath Hokkaido (Nakajima et al., 2009). Kamiya and Kobayashi (2000) measured  $V_P = 6.9 \text{ km s}^{-1}$ ,  $V_S = 3.4 \text{ km s}^{-1}$  at depths of 20–40 km in a small region beneath central Japan. Uchida et al. (2009) observed values as low as  $6.8 \text{ km s}^{-1}$  and  $4.0 \text{ km s}^{-1}$  in the mantle wedge above the Pacific plate in North Eastern Japan (Kanto–Tohoku region). Matsubara et al. (2008, 2009) mapped  $V_P$  and  $V_S$  anomalies of up to 10% in various regions of Japan including southern areas in Kii peninsula, Shikoku, and Kyushu. Slow areas are particularly well developed under Kyushu, and decrease in  $V_P$  is often smaller than in  $V_S$ , leading to areas with increased  $V_P/V_S$  ratio (Matsubara et al., 2009), a conclusion also supported by the studies of Hirose et al. (2008) and Tahara et al. (2008). In the Izu–Bonin subduction zone, a low velocity layer with  $V_P$  in the range  $6.4\text{--}7.3 \text{ km s}^{-1}$  is interpreted as serpentine associated with mud volcanoes in the trench (Kamimura et al., 2002). In the Mariana arc, shear wave velocities go down to  $3.6 \text{ km s}^{-1}$  in widespread areas of the mantle wedge, also in association with serpentine mud volcanoes at the trench (Tibi et al., 2008).

With the presently determined  $V_P$  and  $V_S$ , most of these velocities indicate extensive serpentinization between about  $50\% \pm 20$  for values of  $V_P = 7.2\text{--}7.6 \text{ km s}^{-1}$ , and up to 100% or above for  $V_P$  lower than  $6.7 \text{ km s}^{-1}$ . Similarly,  $V_S$  values down to  $3.4 \text{ km s}^{-1}$  in Central Japan (Kamiya and Kobayashi, 2000) or  $3.3 \text{ km s}^{-1}$  in Cascadia (Bostock et al., 2002) are lower than isotropic values of  $3.83 \text{ km s}^{-1}$  determined here for antigorite.

## 5.2. Anisotropy and shear wave splitting

Values of serpentinization higher than 100% are obviously unrealistic and cannot be explained even within the largest error bars on all parameters. Also, with the present isotropic values for antigorite, the  $V_P/V_S$  ratio should be independent of serpentinization, in contradiction with observations of high  $V_P/V_S$  associated with low  $V_P$  and  $V_S$  in subduction zones, especially in Japan where the most complete coverage with simultaneous determination of  $V_P$  and  $V_S$  is available. Seismic observations could be explained by anisotropy because 1) serpentinites are usually highly deformed and anisotropic (discussion above and Figs. 1 and 2) seismic ray paths used for tomographic inversion or in reflection studies are quite directional and sample a limited angular range. The combination of serpentinite anisotropy and limited angular sampling by seismic rays used for tomography can result in sampling different values of  $V_P$  and  $V_S$  as a function of the angle of incidence between a regional foliation and the average ray path direction.

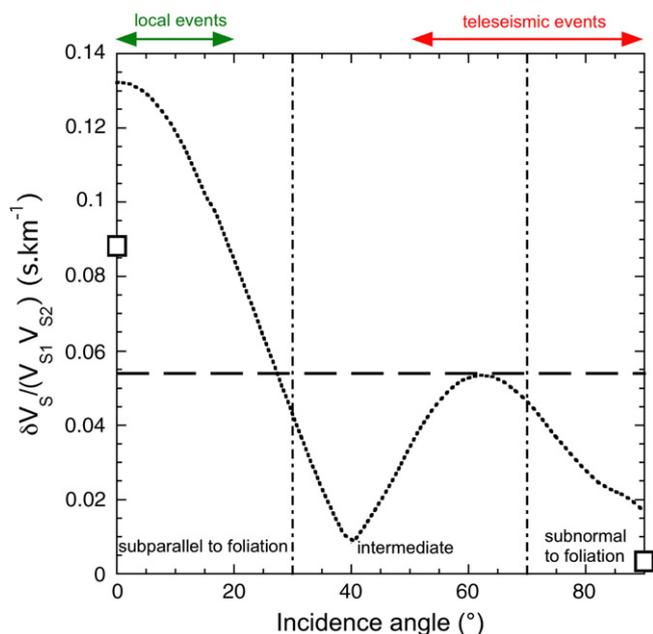
The dispersion of  $V_P$  and  $V_S$  as a function of angle of incidence is illustrated in Fig. 5. Lowest velocities and rather high  $V_P/V_S$  ratio will be typical of foliated serpentinites with foliation subperpendicular to the main direction of ray propagation. This is typically what has been observed in areas of the mantle wedge where lower velocities are often associated with high  $V_P/V_S$  ratios (Matsubara et al., 2009). Taking into account the anisotropy allows having  $V_P$  and  $V_S$  down to  $5.8 \text{ km s}^{-1}$  and  $3 \text{ km s}^{-1}$ , respectively, in a fully serpentinized mantle, and to explain  $V_P$  and  $V_S$  lower than expected for the isotropic

velocity values. Effects of anisotropy on seismic tomography can help explaining values of  $V_P$  as low as  $6.8\text{--}6.9 \text{ km s}^{-1}$  in NE and Central Japan (Kamiya and Kobayashi, 2000; Uchida et al., 2009), and  $6.4 \text{ km s}^{-1}$  (Kamimura et al., 2002), or  $V_S$  as low as  $3.6 \text{ km s}^{-1}$ ,  $3.4 \text{ km s}^{-1}$ , and  $3.3 \text{ km s}^{-1}$  in Mariana (Tibi et al., 2008), Central Japan (Kamiya and Kobayashi, 2000), and Cascadia (Bostock et al., 2002), respectively. The low velocity (down to  $V_P = 6.0 \text{ km s}^{-1}$ ) and strong anisotropy observed by Park et al. (2004) in a thin layer above the Cascadia megathrust may also be attributed to the presence of a serpentinite channel (Fig. 1).

We note that with minimum  $V_P$  of  $5.8 \text{ km s}^{-1}$  and  $V_S$  of  $3.0 \text{ km s}^{-1}$  (Fig. 5), foliated serpentinites may well be misinterpreted as being crustal rocks, making it difficult to clearly identify the exact location of the Moho in the case of hydration due to fluid trapped at the base of cold crust above the mantle wedge. This is the case for the Cascadia subduction zone, where Bostock et al. (2002) observed an inversion of the Moho that they attributed to serpentinization. In the same subduction zone, a “lower crust” low velocity anomaly has been tentatively attributed to the presence of fluids (Hyndman, 1988) or to a shearing mechanism (Calvert and Clowes, 1990). This anomaly is widespread with  $V_P$  between  $6.2 \text{ km s}^{-1}$  and  $6.6 \text{ km s}^{-1}$  (Ramachandran et al., 2006), and could well be explained, at least in part, by sheared serpentinites with subhorizontal foliation formed by fluid trapping beneath the crust. The possibility of extensive serpentinization at the base of the overriding crust of subduction zones is thus compatible with low seismic velocities and may have been overlooked thus far in Cascadia and other subduction zones.

For propagation along the foliation, the velocity contrast with the dry mantle will be close to zero except for  $V_{S2}$  (Fig. 5). Such a configuration will be undetectable by tomography. Low  $V_P/V_S$  ratios are characteristic of intermediate orientations. Such ratios are rarely observed in subduction zones. Variations in the orientation of foliation will cause strong variations of seismic velocities. Asymmetrical folds can form in simple shear configurations in subduction regimes (Cobbold and Quinquis, 1980) and have characteristic lengths of kilometers (Abalos et al., 2003; Searle and Alsop, 2007). Such folds may form in a deformed kilometer-sized layer of serpentinites (Hilaret and Reynard, 2009), and cause local variations of seismic properties. This was proposed to explain the local variations of anisotropy observed from receiver function study in a low velocity layer overlying the subducted crust of Cascadia (Nikulin et al., 2009).

Serpentinite layers of limited thickness may contribute significantly to the observed mantle wedge anisotropy. Shear wave splitting is at a minimum for incidence perpendicular to the foliation, and maximum parallel to it (Fig. 6). At intermediate orientations, shear wave splitting varies substantially, with a minimum near  $40^\circ$  and a local maximum close to  $60^\circ$ . Along maximum shear wave splitting directions, a 10-km thick serpentinite layer or an equivalent cumulated serpentinite thickness along the seismic ray path will create a delay time of 1–1.4 s, while it will be only 0.1–0.2 s for the minimum values, with an average value of 0.5–0.6 s. These values cover the range usually observed in the shallow mantle wedge of subduction zones (Long and Silver, 2008). Strong variations of shear wave splitting (Iidaka and Obara, 1995; Long and Silver, 2008; Long and van der Hilst, 2006) may reflect variable amounts, variable orientations or variable deformation of serpentinite bodies in the wedge that may be only partially hydrated and heterogeneously deformed. In particular, the largest trench parallel anisotropies are difficult to reconcile with olivine fabrics and mantle flow. Serpentinite may explain a fast axis parallel to the trench provided that foliation is correctly oriented (Katayama et al., 2009). The effect of serpentinite on anisotropy in the subducted slab was investigated by Faccenda et al. (2008). Thus we discuss here only the effect of serpentinization in the mantle wedge. If we consider a homogeneously deformed serpentinite layer at the top of subducted crust with a foliation of constant direction parallel to the megathrust as suggested by Katayama et al. (2009), the resulting



**Fig. 6.** Dispersion of shear wave birefringence as a function of the angle of incidence between a seismic ray path and the foliation plane of serpentinite. A path of 10 km in foliated serpentinite will result in shear wave splittings between 0.15 and 1.35 s, covering most of the observed range in subduction mantle wedges. For a 10-km thick serpentinite layer with foliation parallel to the megathrust, the local events would give a delay of 0.8–1.4 s close to the observations while the teleseismic events would give a delay lower than 0.6 s in disagreement with observations in Ryukyu (Long and van der Hilst, 2006). Squares represent ultrasonic bulk rock measurements on foliated serpentinite (Kern et al., 1997). Dashed line shows the average VRH value. Because of a singularity near 40° incidence, intermediate values cannot be simply interpolated from the ultrasonic measurements in limited number of directions.

shear wave splitting will be highly variable and dependent on the direction of ray propagation: maximum splitting will occur for local Benioff–Wadati zone earthquakes, and minimum splitting for teleseismic records. This is contrary to observations in the Ryukyu arc (Long and van der Hilst, 2006). Serpentinites with small-scale folds will show nearly isotropic properties at seismic wavelength, but serpentinite layers with kilometer-sized folds should present an orientation-independent anisotropy, with bulk anisotropy close to the mean value of 0.05–0.06 s km<sup>-1</sup>. In that case, a 20-km thick serpentinite layer is required to explain delay times up to 1 s or more. This may be the case in highly serpentinitized mantle wedge corners (Fig. 1), such as the Ryukyu arc with delay times of 1–1.5 s (Long and van der Hilst, 2006).

## Acknowledgments

This study was supported by ANR project SUBDEF grant no. ANR-08-BLAN-0192 to BR, CNRS-UIUC international exchange program, INSU program SEDIT, and by NSF grant EAR-0738871 to JDB. We thank Oxford Instruments for EBSD and in particular G. Trullenque, Gatan and Buehler societies for lending equipment necessary for the sample preparation. Electron microscopy in Lyon is supported by CLYM. Stéphane Guillot kindly donated the sample Cu12. Careful reviews by N. I. Christensen and an anonymous reviewer helped to improve the manuscript. We thank Robert D. van der Hilst for editorial handling.

## References

Abalos, B., Puelles, P., Ibaguchi, J.I.G., 2003. Structural assemblage of high-pressure mantle and crustal rocks in a subduction channel (Cabo Ortegal, NW Spain). *Tectonics* 22 (2), 1–21.

- Abers, G.A., 2000. Hydrated subducted crust at 100–250 km depth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 176 (3–4), 323–330.
- Abers, G.A., van Keken, P.E., Kneller, E.A., Ferris, A., Stachnik, J.C., 2006. The thermal structure of subduction zones constrained by seismic imaging: implications for slab dehydration and wedge flow. *Earth Planet. Sci. Lett.* 241 (3–4), 387–397.
- Alexandrov, K.S., Ryzhova, T.V., 1961. The elastic properties of rock-forming minerals: pyroxenes and amphiboles. *Izv. USSR Acad. Sci. Geophys. Ser.* 9, 871–875.
- Anonymous, 1961. IRE standards on piezoelectric crystals — measurements of piezoelectric ceramics. *Proc. Inst. Radio Eng.* 49 (7), 1161–1169.
- Auzende, A.L., Devouard, B., Guillot, S., Daniel, I., Baronnet, A., Lardeaux, J.M., 2002. Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study. *Eur. J. Mineral.* 14 (5), 905–914.
- Auzende, A.L., Daniel, I., Reynard, B., Lemaire, C., Guyot, F., 2004. High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Mineral.* 31 (5), 269–277.
- Auzende, A.L., Guillot, S., Devouard, B., Baronnet, A., 2006a. Serpentinites in an Alpine convergent setting: effects of metamorphic grade and deformation on microstructures. *Eur. J. Mineral.* 18 (1), 21–33.
- Auzende, A.L., Pellenq, R.J.M., Devouard, B., Baronnet, A., Grauby, O., 2006b. Atomistic calculations of structural and elastic properties of serpentine minerals: the case of lizardite. *Phys. Chem. Mineral.* 33 (4), 266–275.
- Bass, J.D., 1989. Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy. *J. Geophys. Res. Solid Earth Planets* 94 (B6), 7621–7628.
- Bohm, M., Luth, S., Echter, H., Asch, G., Bataille, K., Bruhn, C., Rietbrock, A., Wigger, P., 2002. The Southern Andes between 36 degrees and 40 degrees S latitude: seismicity and average seismic velocities. *Tectonophysics* 356 (4), 275–289.
- Bostock, M.G., Hyndman, R.D., Rondenay, S., Peacock, S.M., 2002. An inverted continental Moho and serpentinization of the forearc mantle. *Nature* 417 (6888), 536–538.
- Brocher, T.M., Parsons, T., Trehu, A.M., Snelson, C.M., Fisher, M.A., 2003. Seismic evidence for widespread serpentinitized forearc upper mantle along the Cascadia margin. *Geology* 31 (3), 267–270.
- Calvert, A.J., Clowes, R.M., 1990. Deep, high-amplitude reflections from a major shear zone above the subducting Juan-De-Fuca plate. *Geology* 18 (11), 1091–1094.
- Capitani, G.C., Stixrude, L., Mellini, M., 2009. First-principles energetics and structural relaxation of antigorite. *Am. Mineral.* 94 (8–9), 1271–1278.
- Carlson, R.L., Miller, D.J., 2003. Mantle wedge water contents estimated from seismic velocities in partially serpentinitized peridotites. *Geophys. Res. Lett.* 30 (5).
- Catti, M., Ferraris, G., Hull, S., Pavese, A., 1994. Powder neutron-diffraction study of 2 M1 muscovite at room pressure and at 2 GPa. *Eur. J. Mineral.* 6 (2), 171–178.
- Christensen, N.I., 1974. Compressional wave velocities in possible mantle rocks to pressures of 30 kilobars. *J. Geophys. Res.* 79, 407–412.
- Christensen, N.I., 1978. Ophiolites, seismic velocities and oceanic crustal structure. *Tectonophysics* 47 (1–2), 131–157.
- Christensen, N.I., 1989. Seismic velocities. In: Carmichael, R.S. (Ed.), *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*. CRC Press, Boca Raton, Florida, pp. 429–546.
- Christensen, N.I., 2004. Serpentinites, peridotites, and seismology. *Int. Geol. Rev.* 46 (9), 795–816.
- Cobbold, P.R., Quinquis, H., 1980. Development of sheath folds in shear regimes. *J. Struct. Geol.* 2 (1–2), 119–126.
- DeShon, H.R., Schwartz, S.Y., 2004. Evidence for serpentinitization of the forearc mantle wedge along the Nicoya Peninsula, Costa Rica. *Geophys. Res. Lett.* 31 (21).
- Dessa, J.X., Klingelhoefer, F., Graindorge, D., Andre, C., Permana, H., Gutscher, M.A., Chauhan, A., Singh, S.C., Team, S.-O.S., 2009. Megathrust earthquakes can nucleate in the forearc mantle: evidence from the 2004 Sumatra event. *Geology* 37 (7), 659–662.
- Escartin, J., Hirth, G., Evans, B., 1997. Effects of serpentinitization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* 151 (3–4), 181–189.
- Evans, B.W., 2004. The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Int. Geol. Rev.* 46 (6), 479–506.
- Faccenda, M., Burlini, L., Gerya, T.V., Mainprice, D., 2008. Fault-induced seismic anisotropy by hydration in subducting oceanic plates. *Nature* 455 (7216), 1097–1101.
- Gregorkiewitz, M., Lebeck, B., Mellini, M., Viti, C., 1996. Hydrogen positions and thermal expansion in lizardite-1 T from Elba: a low-temperature study using Rietveld refinement of neutron diffraction data. *Am. Mineral.* 81 (9–10), 1111–1116.
- Guillot, S., 2009. Exhumation processes in oceanic and continental subduction contexts: a review. *Subduction Zone Geodynamics*, pp. 175–205.
- Hacker, B.R., Abers, G.A., Peacock, S.M., 2003. Subduction factory-1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and H<sub>2</sub>O contents. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 108 (B1).
- Hermann, J., Muntener, O., Scambelluri, M., 2000. The importance of serpentinite mylonites for subduction and exhumation of oceanic crust. *Tectonophysics* 327 (3–4), 225–238.
- Hilaret, N., Reynard, B., 2009. Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone. *Tectonophysics* 465 (1–4), 24–29.
- Hilaret, N., Daniel, I., Reynard, B., 2006a. Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* 33 (2).
- Hilaret, N., Daniel, I., Reynard, B., 2006b. P–V Equations of State and the relative stabilities of serpentine varieties. *Phys. Chem. Mineral.* 33, 629–637.
- Hilaret, N., Reynard, B., Wang, Y.B., Daniel, I., Merkel, S., Nishiyama, N., Petitgirard, S., 2007. High-pressure creep of serpentine, interseismic deformation, and initiation of subduction. *Science* 318 (5858), 1910–1913.
- Hirose, F., Nakajima, J., Hasegawa, A., 2008. Three-dimensional seismic velocity structure and configuration of the Philippine Sea slab in Southwestern Japan estimated by double-difference tomography. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 113 (B9).
- Hyndman, R.D., 1988. Dipping seismic reflectors, electrically conductive zones, and trapped water in the crust over a subducting plate. *J. Geophys. Res. Solid Earth Planets* 93 (B11), 13391–13405.

- Hyndman, R.D., 1995. The Lithoprobe corridor across the Vancouver Island continental margin: the structural and tectonic consequences of subduction. *Can. J. Earth Sci.* 32 (10), 1777–1802.
- Hyndman, R.D., Peacock, S.M., 2003. Serpentinization of the forearc mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 212 (3–4), 417–432.
- Hyndman, R.D., Wang, K., 1995. The rupture zone of Cascadia great earthquakes from current deformation and the thermal regime. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 100 (B11), 22133–22154.
- Hyndman, R.D., Wang, K., Yamano, M., 1995. Thermal constraints on the seismogenic portion of the Southwestern Japan subduction thrust. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 100 (B8), 15373–15392.
- Hyndman, R.D., Yamano, M., Oleskevich, D.A., 1997. The seismogenic zone of subduction thrust faults. *Isl. Arc* 6 (3), 244–260.
- Iidaka, T., Obara, K., 1995. Shear-wave polarization anisotropy in the mantle wedge above the subducting Pacific plate. *Tectonophysics* 249 (1–2), 53–68.
- Kamimura, A., Kasahara, J., Shinohara, M., Hino, R., Shiobara, H., Fujie, G., Kanazawa, T., 2002. Crustal structure study at the Izu-Bonin subduction zone around 31 degrees N: implications of serpentinized materials along the subduction plate boundary. *Phys. Earth Planet. In.* 132 (1–3), 105–129.
- Kamiya, S., Kobayashi, Y., 2000. Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle. *Geophys. Res. Lett.* 27 (6), 819–822.
- Katayama, I., Hiraochi, K.-I., Michibayashi, K., Ando, J.-I., 2009. Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature* 461, 1114–1118.
- Kawakatsu, H., Watada, S., 2007. Seismic evidence for deep-water transportation in the mantle. *Science* 316 (5830), 1468–1471.
- Kern, H., Liu, B., Popp, T., 1997. Relationship between anisotropy of P and S wave velocities and anisotropy of attenuation in serpentinite and amphibolite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 102 (B2), 3051–3065.
- Krieger-Lassen, N.C., 1996. The relative precision of crystal orientations measured from electron backscattering patterns. *J. Microsc.* 181, 72–81.
- Kumazawa, M., 1969. The elastic constants of single-crystal orthopyroxene. *J. Geophys. Res.* 74, 5973–5980.
- Kumazawa, M., Anderson, O.L., 1969. Elastic moduli, pressure derivatives, and temperature derivatives of single-crystal olivine and single-crystal forsterite. *J. Geophys. Res.* 74 (25), 5961–5972.
- Long, M.D., Silver, P.G., 2008. The subduction zone flow field from seismic anisotropy: a global view. *Science* 319 (5861), 315–318.
- Long, M.D., van der Hilst, R.D., 2006. Shear wave splitting from local events beneath the Ryukyu arc: trench-parallel anisotropy in the mantle wedge. *Phys. Earth Planet. In.* 155 (3–4), 300–312.
- Mainprice, D., 1990. An efficient FORTRAN program to calculate seismic anisotropy from the lattice preferred orientation of minerals. *Comput. Geosci.* 16, 385–393.
- Mainprice, D., Ildefonse, B., 2009. Seismic anisotropy of subduction zone minerals – contribution of hydrous phases. *Subduction Zone Geodynamics*, Springer Berlin Heidelberg.
- Mainprice, D., Le Page, Y., Rodgers, J., Jouanna, P., 2008. Ab initio elastic properties of talc from 0 to 12 GPa: interpretation of seismic velocities at mantle pressures and prediction of auxetic behaviour at low pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* 274 (3–4), 327–338.
- Martin, S., Rietbrock, A., Haberland, C., Asch, G., 2003. Guided waves propagating in subducted oceanic crust. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 108 (B11).
- Matsubara, M., Obara, K., Kasahara, K., 2008. Three-dimensional P- and S-wave velocity structures beneath the Japan Islands obtained by high-density seismic stations by seismic tomography. *Tectonophysics* 454 (1–4), 86–103.
- Matsubara, M., Obara, K., Kasahara, K., 2009. High- $V_p/V_s$  zone accompanying non-volcanic tremors and slow-slip events beneath southwestern Japan. *Tectonophysics* 472, 6–17.
- Mellini, M., Trommsdorff, V., Compagnoni, R., 1987. Antigorite polysomatism: behaviour during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 97 (2), 147–155.
- Mellini, M., Zanazzi, P.F., 1989. Effects of pressure on the structure of lizardite-1T. *Eur. J. Mineral.* 1 (1), 13–19.
- Mookherjee, M., Stixrude, L., 2009. Structure and elasticity of serpentine at high-pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279 (1–2), 11–19.
- Musgrave, M.J.P., 1970. *Crystal Acoustics: Introduction to the Study of Elastic Waves and Vibrations in Crystals*. Holden-Day, Inc., San Francisco.
- Nakajima, J., Tsuji, Y., Hasegawa, A., 2009. Seismic evidence for thermally-controlled dehydration reaction in subducting oceanic crust. *Geophys. Res. Lett.* 36.
- Nikulin, A., Levin, V., Park, J., 2009. Receiver function study of the Cascadia megathrust: evidence for localized serpentinization. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (7).
- Park, J., Yuan, H.Y., Levin, V., 2004. Subduction zone anisotropy beneath Corvallis, Oregon: a serpentinite skid mark of trench-parallel terrane migration? *J. Geophys. Res. Solid Earth* 109 (B10).
- Pawley, A.R., Clark, S.M., Chinnery, N.J., 2002. Equation of state measurements of chlorite, pyrophyllite, and talc. *Am. Mineral.* 87 (8–9), 1172–1182.
- Peacock, S.M., Wang, K., 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: examples from southwest and northeast Japan. *Science* 286 (5441), 937–939.
- Ramachandran, K., Hyndman, R.D., Brocher, T.M., 2006. Regional P wave velocity structure of the Northern Cascadia Subduction Zone. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 111 (B12).
- Reynard, B., Hilairret, N., Balan, E., Lazzeri, M., 2007. Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones. *Geophys. Res. Lett.* 34 (13).
- Sandercock, J.R., 1982. Trends in Brillouin-scattering – studies of opaque materials, supported films, and central modes. *Top. Appl. Phys.* 51, 173–206.
- Schmidt, M.W., Poli, S., 1998. Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 163 (1–4), 361–379.
- Searle, M.P., Alsop, G.I., 2007. Eye-to-eye with a mega-sheath fold: a case study from Wadi Mayh, northern Oman Mountains. *Geology* 35 (11), 1043–1046.
- Seno, T., 2005. Variation of downdip limit of the seismogenic zone near the Japanese islands: implications for the serpentinization mechanism of the forearc mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 231 (3–4), 249–262.
- Simoës, M., Avouac, J.P., Cattin, R., Henry, P., 2004. The Sumatra subduction zone: a case for a locked fault zone extending into the mantle. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 109 (B10).
- Sinogeikin, S.V., Bass, J.D., 2000. Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Phys. Earth Planet. In.* 120 (1–2), 43–62.
- Tahara, M., Uehira, K., Shimizu, H., Nakada, M., Yamada, T., Mochizuki, K., Shinohara, M., Nishino, M., Hino, R., Yakiwara, H., Miyamachi, H., Umakoshi, K., Goda, M., Matsuwo, N., Kanazawa, T., 2008. Seismic velocity structure around the Hyuganada region, Southwest Japan, derived from seismic tomography using land and OBS data and its implications for interplate coupling and vertical crustal uplift. *Phys. Earth Planet. In.* 167 (1–2), 19–33.
- Tibi, R., Wiens, D.A., Yuan, X.H., 2008. Seismic evidence for widespread serpentinized forearc mantle along the Mariana convergence margin. *Geophys. Res. Lett.* 35 (13).
- Uchida, N., Nakajima, J., Hasegawa, A., Matsuzawa, T., 2009. What controls interplate coupling?: Evidence for abrupt change in coupling across a border between two overlying plates in the NE Japan subduction zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 283 (1–4), 111–121.
- Vaughan, M.T., 1979. *Elasticity and crystal structure in aluminosilicates and pyroxenes*. PhD Thesis, Stony Brook, New York.
- Vaughan, M.T., Bass, J.D., 1983. Single-crystal elastic properties of protoenstatite – a comparison with orthoenstatite. *Phys. Chem. Mineral.* 10 (2), 62–68.
- Vaughan, M.T., Guggenheim, S., 1986. Elasticity of muscovite and its relationship to crystal-structure. *J. Geophys. Res. Solid Earth Planets* 91 (B5), 4657–4664.
- Wada, I., Wang, K.L., He, J.G., Hyndman, R.D., 2008. Weakening of the subduction interface and its effects on surface heat flow, slab dehydration, and mantle wedge serpentinization. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 113 (B4).
- Wang, Z., Zhao, D.P., 2005. Seismic imaging of the entire arc of Tohoku and Hokkaido in Japan using P-wave, S-wave and sP depth-phase data. *Phys. Earth Planet. In.* 152 (3), 144–162.
- Wang, Z., Zhao, D.P., 2006. Seismic images of the source area of the 2004 Mid-Niigata prefecture earthquake in Northeast Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 244 (1–2), 16–31.
- Watanabe, T., Kasami, H., Ohshima, S., 2007. Compressional and shear wave velocities of serpentinized peridotites up to 200 MPa. *Earth Planets Space* 59 (4), 233–244.
- Weidner, D.J., Carleton, H.R., 1977. Elasticity of coesite. *J. Geophys. Res.* 82 (8), 1334–1346.
- Whitfield, C.H., Brody, E.M., Bassett, W.A., 1976. Elastic-moduli of NaCl by Brillouin-scattering at high-pressure in a diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instrum.* 47 (8), 942–947.
- Wicks, F.J., O'Hanley, D.S., 1988. Serpentine minerals – structures and petrology. *Rev. Mineral.* 19, 91–167.

### 3.3 Effet de la pression et de la température, effet sur l'élasticité

#### 3.3.1 Article 3 « High-pressure elasticity of serpentine and seismic properties of the hydrated mantle wedge »

Les résultats de haute pression et/ou haute température ont été obtenus par deux techniques : la spectroscopie Brillouin et la spectroscopie Raman. Nous avons réalisé un suivi des propriétés élastiques à haute pression (spectroscopie Brillouin) et des propriétés vibrationnelles à haute pression et haute température (spectroscopie Raman) de façon in situ grâce à une cellule à enclumes de diamants. L'étude a été réalisée sur deux serpentines naturelles : l'antigorite de Cuba et la lizardite d'Elbe. Ces mesures ont permis de suivre une possible transition de phase de 2ème ordre displacive<sup>1</sup> et discrète.

Peu de mesures ont été réalisées sur l'antigorite par manque de monocristaux de bonne qualité. La compressibilité de l'antigorite a été mesurée par la diffraction des rayons X sur poudre (Hilaret *et al.*, 2006a,b) . La spectroscopie Raman a permis de détecter des décalages en fréquences anormaux autour de 6 GPa sur des antigorites naturelles (Auzende *et al.*, 2004) et synthétiques (Reynard et Wunder, 2006). Les récentes mesures de diffraction des rayons X sur l'antigorite par Nestola *et al.* (2010) montrent une transition de phase à partir de 6 GPa. Les mesures ont été faites sur un monocristal d'antigorite de la région Cerro del Amirez en Espagne. La figure 3.6 est une compilation des données sur poudres et sur monocristal par Hilaret *et al.* (2006a) et Nestola *et al.* (2010).

---

1. Une transition du **2ème ordre** est une transition pour laquelle la dérivée première par rapport à une des variables thermodynamiques de l'énergie libre est continue mais la dérivée seconde présente une discontinuité. Une transition **displacive** se produit suite à une simple déformation de la structure sans rupture de liaisons.

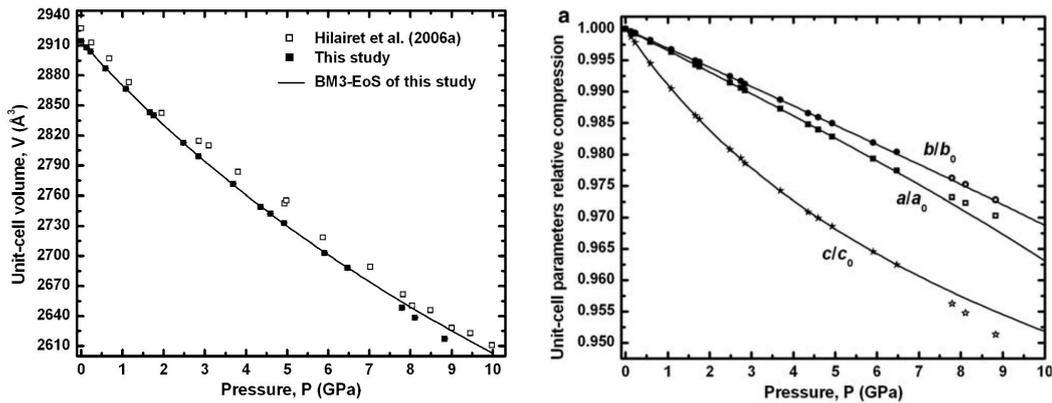


FIGURE 3.6 – Variations de volume de l'antigorite en fonction de la pression pour les données sur monocristal (Nestola *et al.*, 2010) et sur poudres (Hilair et al., 2006a) et normalisation des paramètres de mailles en fonction de la pression.

Les données de Nestola *et al.* (2010) (carrés noirs) montrent une diminution du volume de plus de 10% jusqu'aux environs de 8.8 GPa, avec une courbure importante. Au-dessus de 6.5 GPa, les données mesurées dévient de l'extrapolation à basse pression. L'évolution des paramètres de maille avec la pression montre une forte anisotropie avec l'axe  $c$  qui est plus compressible que les autres axes. On observe un amollissement de la structure au-delà de 6 GPa. Les calculs récents sur la lizardite par Mookherjee et Stixrude (2009) prédisent aussi une transformation liée à la pression. La lizardite peut être considérée comme le polysome minimal de l'antigorite ( $m=1$ ) et donc donner une interprétation des changements dans la structure plus complexe de l'antigorite. Selon Mookherjee et Stixrude (2009), une compressibilité différentielle des couches de tétraèdres et d'octaèdres disparaît au-delà de 7 GPa et cause une dépendance non-linéaire des paramètres structuraux et élastiques avec la pression. Les calculs atomistiques montrent aussi un amollissement de la structure selon l'axe  $c$  (Auzende *et al.*, 2006). L'effet de la température est moindre (Guggenheim et Zhan, 1998, données expérimentales). Les calculs sur l'antigorite montrent un changement dans le comportement lors de la compression à 3 GPa et à 17 GPa (Capitani, com. pers). Afin de mieux comprendre l'anomalie observée, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Brillouin à haute pression sur un monocristal d'antigorite. Nous avons donc déterminé les constantes élastiques de l'antigorite et nous pouvons ainsi les comparer à celles obtenues par le calcul. L'article suivant se présente sous la forme d'une première version qui sera

soumise à *Journal of Geophysical Research*. La discussion n'est pas terminée mais elle est reportée en français dans la section 4.2 du chapitre 4.



12 **Abstract**

13 Elastic constants of natural antigorite single-crystal have been measured using Brillouin  
14 scattering at high-pressure up to 9 GPa. Pressure has a very strong effect on the elastic and  
15 seismic properties of antigorite. Aggregate properties and axial compressibilities are in good  
16 agreement with Equation of State from X-ray diffraction. The structure compresses very  
17 anisotropically with stiffness along the *c*-axis increasing to become similar to those along the  
18 silicate layer near 7 GPa. Compressional velocities decrease along the basal plane and  
19 increase a lot perpendicular to it. A phase transition that affects slightly the elastic constants  
20 occurs between 7 and 8 GPa. This transition has also been followed by Raman spectroscopy  
21 and is easier to detect at low frequency. Seismic velocities and anisotropy decrease with  
22 pressure and the shear wave splitting shows a decrease of 20 % up to 7 GPa (200 km). But,  
23 antigorite remains significantly anisotropic down to these depths. Observed seismic delays  
24 could be explained by the high-pressure form of antigorite for the shallow mantle wedge in  
25 the subduction zones.

26 **Keywords:** elasticity, antigorite, serpentine, high-pressure, seismic velocities, anisotropy

27

28

29

## 29 **1. Introduction**

30 In order to interpret seismological data in subduction zones, the knowledge of the  
31 elasticity of rock-forming minerals is required. In the mantle wedge where fluids from the  
32 dehydrating oceanic crust interact with the mantle, serpentines will form and become an  
33 important component of rocks. Serpentine has several varieties, out of which antigorite is the  
34 stable one up to 7-8 GPa in subduction zones [Ulmer and Trommsdorff, 1995; Wunder and  
35 Schreyer, 1997]. Ultrasonic measurements were performed on antigorite serpentinite at  
36 ambient conditions and at moderate pressures up to 600 MPa [Christensen, 1974; 2004; Kern  
37 et al., 1997; Watanabe et al., 2007]. Precise modeling of rock seismic properties can also be  
38 obtained from single-crystal elastic data and textural measurements [Mainprice, 1990]. The  
39 elastic constant tensor was determined at ambient conditions on antigorite using Brillouin  
40 spectroscopy and combined to EBSD fabric measurements to determine the seismic properties  
41 and anisotropy of deformed serpentinites [Bezacier et al., 2010]. Results from both methods  
42 are comparable but the combination of elastic constants and texture or fabric measurements is  
43 more flexible because it allows modeling the rock properties over a wide range of textures  
44 and conditions provided the pressure and temperature dependence of elastic constants is  
45 known. High-pressure Brillouin measurements were performed on the same sample used at  
46 ambient conditions [Bezacier et al., 2010]. Pressure dependence of elastic constants was then  
47 used to estimate variations of seismic velocities and anisotropy of serpentinites. Temperature  
48 effects were estimated using a quasi-harmonic approximation. Consequences for  
49 interpretation of seismic velocities in the mantle wedge are discussed.

50

## 51 **2. Experimental procedures**

52 The sample used in this study is a natural single-crystal of antigorite from serpentinite  
53 sample Cu12 from the Escambray massif, Cuba (21°56'N and 79°38'W, [Auzende et al.,  
54 2002]), with perfect (001) cleavage and growth face on (010) and (100), having lateral  
55 dimensions of approximately 150  $\mu\text{m}$ . The symmetry is C2/c. Cell parameters at ambient  
56 conditions were refined by X-ray diffraction data as  $a=43.5852(0.0763)$  Å,  $b=9.2624(0.017)$   
57 Å,  $c=7.246(0.135)$  Å and  $\beta=91.160(0.024)^\circ$  [Hilairt et al., 2006]. The structural formula of  
58 antigorite is  $(\text{Mg}_{2.62}\text{Fe}_{0.16}\text{Al}_{0.15})(\text{Si}_{1.96}\text{Al}_{0.04})\text{O}_5(\text{OH})_{3.57}$  [Auzende et al., 2004]. The calculated  
59 densities at each pressure (Table 1) are based on X-ray diffraction [Hilairt et al., 2006]. The  
60 crystal was loaded in a Merrill-Bassett diamond anvil cell (DAC) with large angular aperture  
61 for Brillouin scattering measurement [Mao and Bell, 1980; Merrill and Bassett, 1974]. The  
62 diameter of the diamond culets was 500  $\mu\text{m}$ . For the gasket material, we used a 250- $\mu\text{m}$ -thick

63 foil of stainless steel. The gasket was pre-indented to a thickness of 80  $\mu\text{m}$  and a hole with  
64 diameter 250  $\mu\text{m}$  was machined with an electro-erosion system. The pressure-transmitting  
65 medium was a mixture of methanol-ethanol-water in proportions 16:3:1 (by volume). Two  
66 ruby chips were placed around the sample for pressure measurements. Pressure was  
67 determined from the ruby fluorescence R1 line shift using the calibration of [Mao *et al.*,  
68 1986]. In all experiments where the pressure exceeded 5 GPa, the diamond cell was externally  
69 heated to achieve stress relaxation in the pressure-transmitting medium and to approach a  
70 hydrostatic condition. The pressure was measured before and after each Brillouin experiment,  
71 and the results were always within their mutual uncertainties. No pressure gradient or non-  
72 hydrostaticity was detected in the investigated pressure range (<9 GPa).

73 An argon ion laser ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ), a 6-pass piezo-electrically scanned Fabry-Pérot  
74 interferometer and a photon counting silicon avalanche photodiode were used in all  
75 experiments ([Sandercock, 1982] and [Bass, 1989]). Two acquisition settings were used: (1)  
76 measurements employed a platelet/symmetric scattering geometry with an external angle  
77 between the incident and scattered beams of  $80^\circ$ , (2) a backscattering geometry with an angle  
78 close to  $180^\circ$ . The DAC was mounted on a 3-circle Eulerian cradle for Brillouin  
79 measurements. The light scattered at  $80^\circ$  from the incident direction was collected by a lens  
80 and spatially filtered through a 150 or 200  $\mu\text{m}$  pinhole. Measurements were taken every  $15^\circ$   
81 by rotating the  $\chi$  axis over an angular range of  $180^\circ$  at fixed  $\varphi$  and  $\omega=5$ . Experiments were  
82 performed at eight different pressures. Brillouin spectra had high signal-to-noise ratio,  
83 especially for the backscattering geometry.

84 The single-crystal is a thin flake with lateral dimension of about 100-150 microns (*a-b*  
85 plane), and a thickness of about 30 microns along the *c*\*-axis. The flake was oriented with the  
86 *a-b* plane perpendicular to the DAC axis. Brillouin scattering spectra were collected along 7  
87 to 13 distinct crystallographic directions. A linear inversion technique was used to calculate a  
88 best-fit model of single-crystal elastic moduli,  $C_{ij}$ , from the velocity data [Weidner and  
89 Carleton, 1977] using the Christoffel equation [Musgrave, 1970]. Because of the geometry  
90 imposed by the crystal shape, the elastic constant along the *c*-axis ( $C_{33}$ ) was calculated  
91 independently by using the measured velocities in the backscattering setting and taking the  
92 refractive index of the antigorite and the exact scattering angle (close to  $180^\circ$ ) into account.  
93  $C_{11}$ ,  $C_{22}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{66}$  were determined by an iterative scheme from the platelet-symmetric  
94 geometry measurements. Some of the constants cannot be determined. They have been  
95 estimated in the following way. For  $C_{13}$ ,  $C_{23}$ ,  $C_{44}$  and  $C_{55}$ , we started from the ambient

96 condition values [Bezacier *et al.*, 2010], and used pressure variation of equivalent elastic  
97 constants from ab initio calculations on the serpentine variety lizardite [Mookherjee and  
98 Stixrude, 2009]. The calculated variations are  $dC_{13}/dP=dC_{23}/dP=7$  ( $=dC_{13}/dP$  in lizardite), and  
99  $dC_{44}/dP=dC_{55}/dP=0.88$  ( $=dC_{44}/dP$  in lizardite). For  $C_{15}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{35}$  and  $C_{46}$  that are relevant only  
100 to the monoclinic space group of antigorite, their values are small and they were assumed to  
101 be constant with pressure.

102

### 103 **3. Results - Elasticity of antigorite at high pressure**

104 Because of the alternation of rigid tetrahedral silicate layers and weak OH and  
105 octahedral layers, elastic moduli and the velocity sound waves are high along silicate layers ( $a$   
106 and  $b$  axes) and small perpendicular to it [Bezacier *et al.*, 2010]. This is also verified in the  
107 high-pressure measurements but because of the high compressibility along the  $c$ -axis, the  
108 difference decreases with increasing pressure (Figure 1a).  $C_{33}$  (corresponding to the  $c$ -axis  
109 perpendicular to the silicate layers) increases strongly with pressure whereas  $C_{11}$  and  $C_{22}$   
110 (corresponding to longitudinal waves in  $a$  and  $b$  directions) slightly decrease (Figure 1b).  
111 Above 6.7 GPa,  $C_{33}$ ,  $C_{11}$  and  $C_{22}$  have similar values. Likewise, axial compressibilities  
112 become similar at high pressure with  $\beta_c$  decreasing with pressure because of the compression  
113 along  $c$ -axis, whereas  $\beta_a$  and  $\beta_b$  remain constant (Figure 2), in agreement with X-ray  
114 diffraction data [Hilairret *et al.*, 2006; Nestola *et al.*, 2009].

115 Single-crystal X-ray diffraction experiments by Nestola *et al.* [2009] suggested a  
116 phase transition occurring around 6 GPa. Our measurements also highlight this transition,  
117 which can be observed around 7 GPa in the elastic constants and compressibility plots  
118 (Figures 1 and 2). Between 7.7 and 8.18 GPa, the global behavior changes with a small  
119 increase in the  $a$  and  $b$  directions, for the  $C_{11}$  and  $C_{22}$ , respectively.  $C_{33}$  and  $\beta_c$  are not clearly  
120 affected, probably because sheet compression does not occur anymore with pressure. X-ray  
121 diffraction experiments show that the structure reaches the maximum compressibility along  
122 the  $c$ -axis, and the change in the  $\beta$  angle behavior could be explained by a slight shear  
123 between the sheets [Hilairret *et al.*, 2006]. This anomaly was pointed out by Nestola *et al.*  
124 [2009] in the plots by [Hilairret *et al.*, 2006].

125 This small change in the structure has also been observed by Auzende *et al.* [2004]  
126 with high pressure Raman spectroscopy. We also performed high pressure and high  
127 temperature Raman spectroscopy and slight changes have been observed. High temperature  
128 spectra were acquired at 25, 60, 100 and 200°C to follow this transition. The transition occurs

129 around 7-8 GPa and is shown on figure 3 for a 100°C experiment. Low frequency modes are  
130 determinant criterion to observe the transition, in particular around the 200 cm<sup>-1</sup> frequency,  
131 where a global shift appears between 7 and 8.64 GPa (Figure 3). High frequency modes do  
132 not show any remarkable changes. Also, a slope change was observed for the 3619 cm<sup>-1</sup>  
133 frequency around 6-7 GPa [Auzende *et al.*, 2004]. This was also reported by Reynard and  
134 Wunder [2006], who observed a slope change in the frequencies of the OH bands for a  
135 synthetic antigorite around 7 GPa. This was attributed to possible artifacts of the fitting  
136 process.

137 Table 1 presents the isotropic aggregate properties (density, K<sub>S</sub>, μ, compressional  
138 velocity (V<sub>P</sub>) and shear velocity (V<sub>S</sub>)) using the Reuss averaging scheme (lower bound, see  
139 figure 5). The bulk modulus increases with pressure and the best fit, obtained for a 3<sup>rd</sup> order  
140 Birch-Murnaghan equation of state, gives K<sub>0</sub>=62.2 GPa and K'=5.58 (this study), in good  
141 agreement with K<sub>0</sub>=62.0 GPa and K'=6.4 [Hilaireret *et al.*, 2006] and K<sub>0</sub>=62.9 GPa and K'=6.1  
142 [Nestola *et al.*, 2009].

143

#### 144 4. Discussion

145 The importance of serpentinites on the dynamics and seismicity in subduction zones  
146 has been largely studied up to now, but to be correctly described, precise knowledge of the  
147 phase relations, seismic velocities and density variations of antigorite with pressure are  
148 required.

##### 149 4.1 Seismic detection of isotropic serpentinites

150 In a previous study [Bezacier *et al.*, 2010], we showed that serpentinization leads to a  
151 reduction of velocities with respect to dry mantle rocks. This can also be applied for the  
152 recent high-pressure data. Figure 4 presents velocities of P-waves as a function of density.  
153 Ultrasonic and Brillouin measurements are in agreement. The isotropic reference value for the  
154 mantle at ambient condition has been plotted with 70% Olivine and 30% Enstatite (V<sub>P</sub> = 8.3  
155 km.s<sup>-1</sup>, [Browaeys and Chevrot, 2004]). High-pressure serpentinite velocities are lower than  
156 those of the surrounding mantle. This shows that isotropic serpentine aggregate will be  
157 detectable with depth when compared to isotropic “dry” mantle peridotite. The increase of  
158 isotropic velocities with pressure is also observed (blue diamonds). Thus velocities increase  
159 with pressure for mantle peridotite (V<sub>P</sub> = 8.5-8.9 km.s<sup>-1</sup>, V<sub>S</sub> = 4.9-5 km.s<sup>-1</sup>, San Carlos  
160 olivine, [Liu *et al.*, 2005]) and V<sub>P</sub>/V<sub>S</sub> = 1.78 at 6.5 GPa. For the antigorite single-crystal VRH  
161 (Voigt-Reuss-Hill) calculations (Figure 5), V<sub>P</sub> shows a significant increase with pressure  
162 (from 6.7 to 7.4 km.s<sup>-1</sup>) whereas V<sub>S</sub> remains almost constant (3.8 to 4.0 km.s<sup>-1</sup>) and this leads

163 to an increasing  $V_P/V_S$  ratio from 1.81 (3 GPa) to 1.84 (8.8 GPa). The  $V_P/V_S$  ratio upon  
164 pressure is also confirmed as a successful tool to distinguish isotropic serpentinite from the  
165 “dry” mantle.

166 However, low velocities such as  $6.4 \text{ km.s}^{-1}$  that are observed in different subduction  
167 zones cannot be explained by these isotropic results, even if pressure is taken into account.  
168 For example, a low velocity layer with  $V_P$  in the range of  $6.4\text{-}7.3 \text{ km.s}^{-1}$  is interpreted as  
169 serpentine in the Izu-Bonin subduction zone [Kamimura *et al.*, 2002]. [Kamiya and  
170 Kobayashi, 2000] measured  $V_P$  as low as  $6.9 \text{ km.s}^{-1}$  in Central Japan. Most of these velocities  
171 indicate extensive serpentinization around 50% for values of  $V_P = 7.2\text{-}7.6 \text{ km.s}^{-1}$  and up to  
172 100% for  $V_P$  lower than  $6.76 \text{ km.s}^{-1}$  (VRH isotropic value, Figure 4).

173

#### 174 *4.2 Anisotropy, seismic properties and shear-wave splitting in the shallow mantle wedge*

175 The high values of serpentinization presented in the previous part reaching more than  
176 100% are not realistic and seismic observations such as velocities or shear-wave splitting  
177 cannot completely be explained with isotropic velocities. Seismic anisotropy can be caused by  
178 the intrinsic anisotropy of the single-crystal, by lattice-preferred orientation and also by  
179 parallel alignment of isotropic layers in the mantle and in the crust [Park and Levin, 2002;  
180 Savage, 1999]. Previous studies of the distribution of anisotropy in the mantle wedge suggest  
181 that LPO is the dominant factor [Fouch and Fischer, 1998]. Indeed, LPO of serpentinite can  
182 be used to explain trench-parallel shear-wave splitting in the mantle wedge [Katayama *et al.*,  
183 2009].

184 Antigorite single-crystal presents a high anisotropy ( $AV_P = 47\%$ ,  $AV_S = 75\%$ ) at  
185 ambient conditions [Bezacier *et al.*, 2010]. The anisotropy is decreasing upon pressure (at 7  
186 GPa:  $AV_P = 23\%$ ,  $AV_S = 64\%$ , Figure 6) in agreement with Density Functional Theory  
187 calculations [Mookherjee and Stixrude, 2009] for 0 GPa ( $AV_P = 44\%$ ,  $AV_S = 62\%$ ) and 7 GPa  
188 ( $AV_P = 27\%$ ,  $AV_S = 53\%$ ) on the lizardite serpentine for example. Results given by  
189 [Mookherjee and Stixrude, 2009] show  $V_P$  max of  $9.5 \text{ km.s}^{-1}$  at 0 GPa (in the *a-b* plane) and  
190  $10 \text{ km.s}^{-1}$  at 7 GPa (along the *c*-axis) whereas our measurements give maximum values of  $8.9$   
191  $\text{km.s}^{-1}$  at 0 GPa (in the *a-b* plane) and  $8.45 \text{ km.s}^{-1}$  at 7 GPa (along the *a*-axis). DFT results are  
192 slightly higher than experimental ones and increase slightly with pressure.

193 Antigorite aggregate anisotropy was determined at ambient conditions and calculated  
194 at high pressure by combining measured LPO [Bezacier *et al.*, 2010] and the high-pressure  
195 elastic constants set of this study. Maximum anisotropy is decreasing with pressure owing to  
196 efficient compressibility along the [001] axis (Figure 6). With increasing pressure, the degree

197 of anisotropy is reduced rapidly from 37% at 0 GPa to 12% at 8 GPa (for  $V_P$ ). But, antigorite  
198 is three times anisotropic than olivine:  $AV_P=47\%$ ,  $AV_S=75\%$  compared to  $AV_P=9.5\%$ ,  
199  $AV_S=10\%$  [Ben Ismail and Mainprice, 1998]. Thus the dispersion of  $V_P$  and  $V_S$  as a function  
200 of incidence angle to foliation has been studied (Figure 7). Velocities as low as  $6.7 \text{ km.s}^{-1}$  can  
201 be reached for pressures lower than 3 GPa. Beyond 3 GPa,  $V_P$  does not go under  $6.7 \text{ km.s}^{-1}$ .  
202 When the pressure is increasing,  $V_P$  along the foliation present values which are close to those  
203 perpendicular to foliation. The minimum ( $7 \text{ km.s}^{-1}$ ) is observed when the incidence angle to  
204 foliation is close to  $45^\circ$ . In order to explain low velocities, the depth range should be of  
205 maximum 120 km. For  $V_S$ , a shift to higher velocities is observed compared to the 0 GPa  
206 data. The trend is almost similar for  $V_S$  between 0, 3 and 7.7 GPa.

207 Both in the Cascadia [Ramachandran *et al.*, 2006] and in Costa Rica [DeShon and  
208 Schwartz, 2004],  $V_P$  of 7.2 to  $7.6 \text{ km.s}^{-1}$  have been reported between 30-60 km, this could be  
209 explained by the presence of antigorite within the pressure stability field beyond 2 GPa (i.e.  
210 60 km) for an incidence angle of  $30-40^\circ$ . In Central Japan [Kamiya and Kobayashi, 2000],  $V_P$   
211 values are of  $6.9 \text{ km.s}^{-1}$  and  $V_S$  of  $3.4 \text{ km.s}^{-1}$  between 20-40 km. At 3 GPa,  $V_{S1}$  presents such  
212 values for propagation perpendicular to foliation (Figure 7).  $V_S$  are close to crustal rocks  
213 velocities when propagation is perpendicular to foliation and close to mantle ones when  
214 propagation is parallel to foliation. This implies low velocity contrasts for bulk sound waves  
215 and shear waves (antigorite-serpentinite  $V_P = 6.6-7.9 \text{ km.s}^{-1}$  and  $V_S = 2.9-4.6 \text{ km.s}^{-1}$ ) in  
216 comparison with the one of peridotites ( $V_P = 8.2-8.5 \text{ km.s}^{-1}$  and  $V_S = 4.7-4.9 \text{ km.s}^{-1}$ ). Hydrous  
217 minerals such as serpentines will become increasingly difficult to detect with depth but shear  
218 velocities present a higher contrast that will be discussed through the calculation of the shear-  
219 wave splitting.

220 The global trend at different pressure is similar to the one at 0 GPa, with minimum for  
221 incidence perpendicular to the foliation and maximum parallel to it (Figure 8). At  
222 intermediate orientations, shear wave splitting presents a minimum near  $40^\circ$  and a local  
223 maximum close to  $60^\circ$ . Along maximum shear wave splitting directions, delays for a 10-km  
224 thick serpentinite layer will be of 1.3s while it will be only 0.1-0.2s for the minimum values.  
225 But the delay is decreasing with pressure reaching less than 1s for incidence parallel to  
226 foliation for 7.7 GPa. Nevertheless, a variety of fabrics have been observed in naturally and  
227 experimentally deformed serpentine aggregates [Katayama *et al.*, 2009],[Soda and Takagi,  
228 2010],[Hirauchi *et al.*, 2010] but even with pressure, antigorite is not exactly explaining the  
229 trench parallel anisotropy. Shear wave splittings of 1-1.2s are reached for low pressure, ie in  
230 the shallow mantle wedge.

231

232 **Acknowledgments.** Thanks to Bin Chen who helped with the cell. This study was supported  
233 by ANR project SUBDEF grant n° ANR-08-BLAN-0192 to BR, CNRS-UIUC international  
234 exchange program, INSU program SEDIT, and by NSF grant EAR-0738871 to JDB.

235

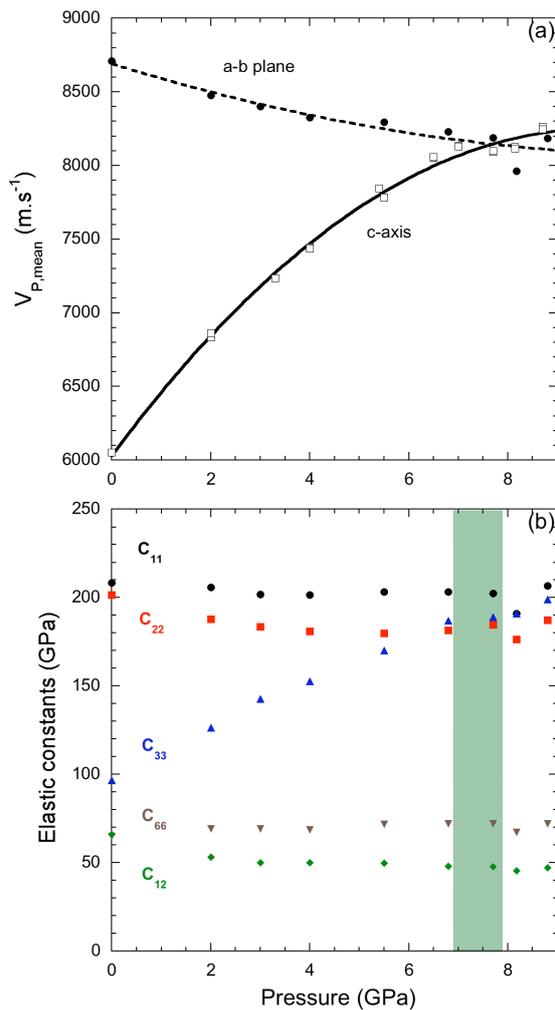
236

236 **Table 1.** Isotropic aggregate properties of antigorite single-crystal (Reuss scheme). The  
237 density, the bulk and shear modulus, the compressional and shear velocities are given as a  
238 function of pressure.  
239

Pressure (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	K <sub>S</sub> (GPa)	μ (GPa)	V <sub>P</sub> (km/s)	V <sub>S</sub> (km/s)
0	2.62	61.3	28.9	6.17	3.32
2	2.69	73.19	31.95	6.551	3.441
3	2.72	79.87	33.11	6.752	3.489
4	2.75	83.16	34.18	6.842	3.525
5.5	2.80	88.69	36.21	6.994	3.596
6.8	2.85	92.55	37.82	7.083	3.643
7.7	2.88	94.19	38.75	7.116	3.668
8.18	2.89	92.94	38.34	7.060	3.642
8.8	2.92	97.86	40.01	7.196	3.702

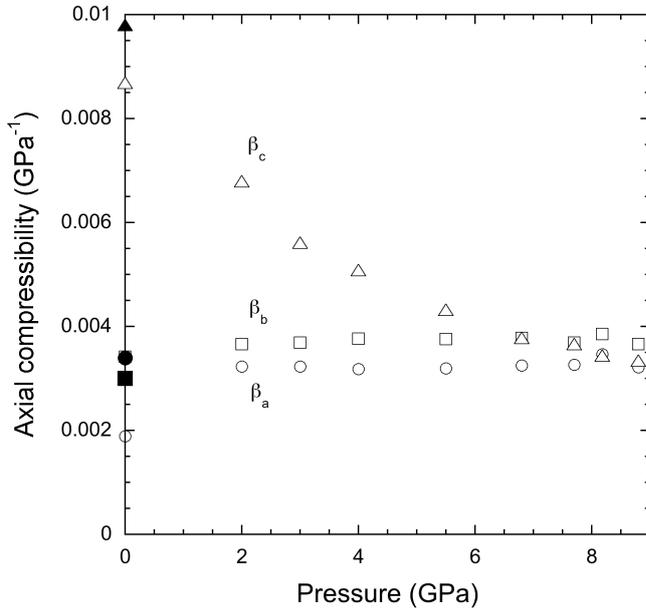
240  
241  
242

243 **Figure 1 (a)**: Mean P-wave velocities as a function of pressure. Plain circles and dashed line  
 244 (interpolation) represent velocities in the *a-b* plane (platelet geometry) and empty squares and  
 245 plain line (interpolation) represent velocities along the *c*-axis (backscattering geometry).  
 246 Velocities are reaching a same value ( $8150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) at high pressure. **(b)**: Elastic constants as a  
 247 function of pressure. A slight decrease of elastic constants  $C_{11}$  and  $C_{22}$  is observed, this is due  
 248 to the approximations in the calculations (see text). The general trend is constant and  $C_{11}$  and  
 249  $C_{22}$  are not clearly affected upon pressure.  $C_{33}$ , corresponding to the compression along *c*-  
 250 axis, shows a rapid increase until 7 GPa. *c*-axis is perpendicular to the sheets of the antigorite  
 251 phyllosilicate, compression along this axis reaches a constant stage.  $C_{66}$  and  $C_{12}$  are not  
 252 affected by the compression. The green shaded area represents the transition zone.



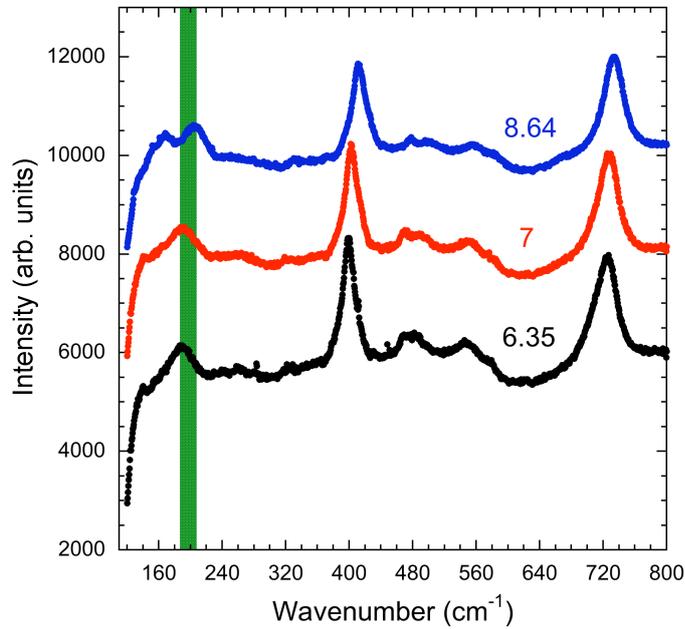
253  
 254  
 255

255 **Figure 2** Axial compressibilities as a function of pressure. The symbols are circles for  
256 compressibility along  $a$ -axis ( $\beta_a$ ), squares along  $b$ -axis ( $\beta_b$ ) and triangles along  $c$ -axis ( $\beta_c$ ).  
257 Plain symbols are X-Ray diffraction results at 0 GPa [*Nestola et al.*, 2009]. Compressibilities  
258 along  $a$  and  $b$ -axes are quite similar.  $c$ -axis is very compressible and its compressibility  
259 reaches also the ones of  $a$  and  $b$ -axes around 7 GPa.  $c$ -axis compressibility is in agreement  
260 with the increasing values of  $C_{33}$  upon pressure.  
261



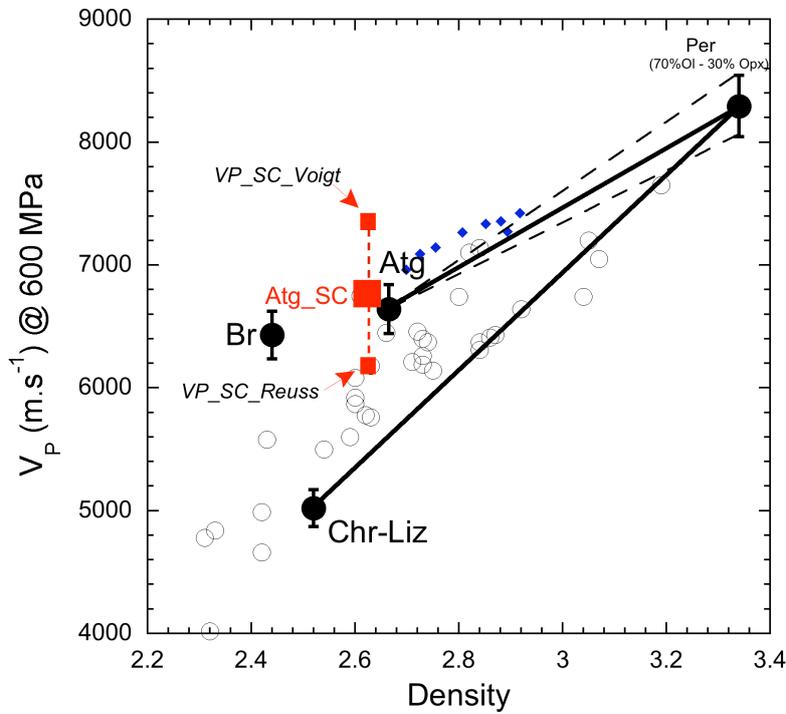
262

263 **Figure 3** Raman spectra of the low frequency shifts of antigorite at 6.35 GPa in black, at 7  
264 GPa in red and at 8.64 GPa in blue. Temperature is 100°C .The 200 cm<sup>-1</sup>-peak shows a shift  
265 from 7 to 8.64 GPa (green zone). The bands at 200 cm<sup>-1</sup> are attributed to metal-oxygen  
266 vibrations [Kloprogge *et al.*, 1999], bands at 650-700 cm<sup>-1</sup> are assigned to Si-O-Si bending  
267 modes. Differences in relative intensity of bands are due to orientation effects.  
268



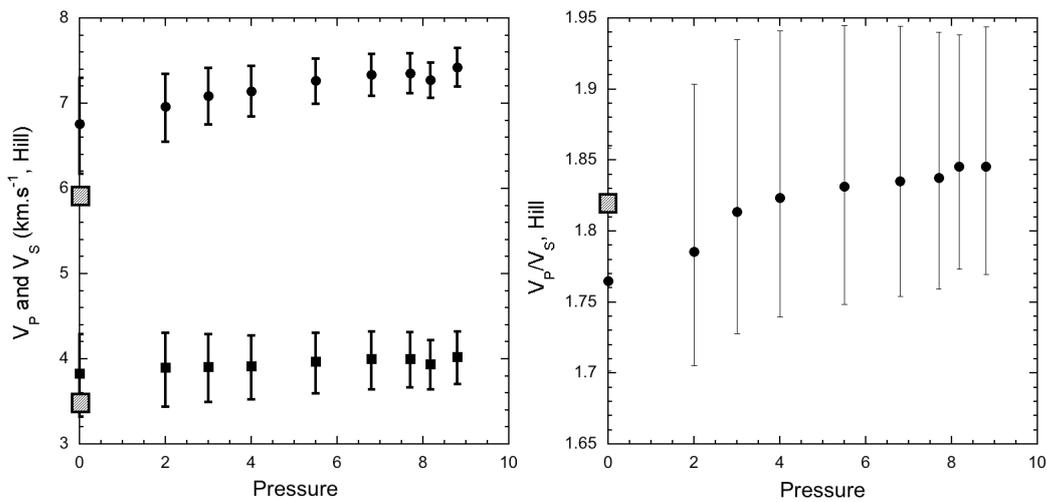
269  
270

270 **Figure 4** Compressional velocities as a function of density under the isotropic assumption.  
 271 Blue diamonds represents P-waves velocities of antigorite single-crystal. The red squares  
 272 represent the velocities for the single-crystal at 0 GPa with the upper (Voigt) and lower bound  
 273 (Reuss). The black circles are the ultrasonic measurements on different types of serpentinite  
 274 [Christensen, 2004]. Velocities are still lower than the ones of the isotropic peridotite  
 275 aggregate [Browaeyns and Chevrot, 2004] but increase slightly with pressure.  
 276



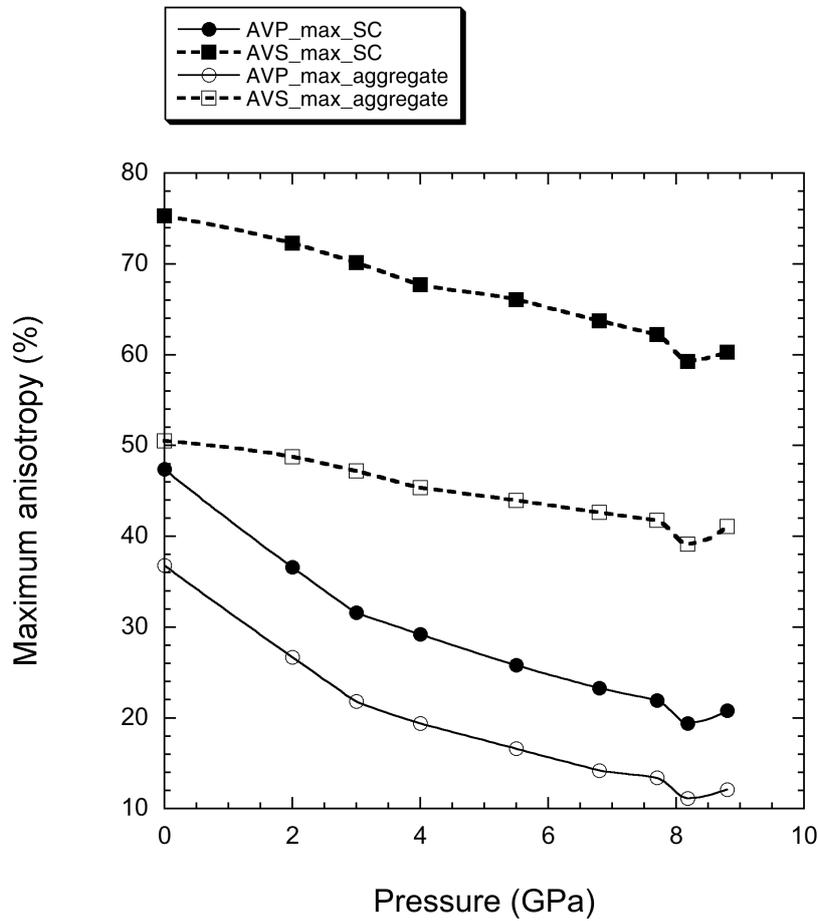
277  
 278  
 279  
 280  
 281  
 282  
 283  
 284  
 285  
 286  
 287  
 288  
 289  
 290  
 291  
 292  
 293  
 294  
 295  
 296  
 297  
 298  
 299  
 300  
 301

302 **Figure 5 (a):** Isotropic compressional and shear velocities of the antigorite single-crystal as a  
 303 function of pressure. The black circles represent the Voigt-Reuss-Hill scheme.  $V_p$ ,  $V_s$  are  
 304 plotted under the assumption of elastic isotropy. Error bars are the Voigt (upper bound) and  
 305 Reuss (lower bound) values. The black squares represent the ultrasonic measurements at 200  
 306 MPa on antigorite [Christensen, 1978]( $V_p=6.54 \text{ km.s}^{-1}$ ,  $V_s=3.58 \text{ km.s}^{-1}$ ). Isotropic velocities  
 307 are higher than ultrasonic measurements and increase with pressure. The velocity trend shows  
 308 a constant level after 7 GPa. Pressure does not affect velocities beyond 7 GPa. **(b):**  $V_p/V_s$   
 309 (Hill scheme) are plotted as a function of pressure. Error bars are the Voigt and Reuss bounds.  
 310 The black squares represent the ratio of velocities obtained at 200 MPa by ultrasonic  
 311 measurements.  $V_p/V_s$  increases quickly between 0 and 6 GPa and stabilizes around 7 GPa.



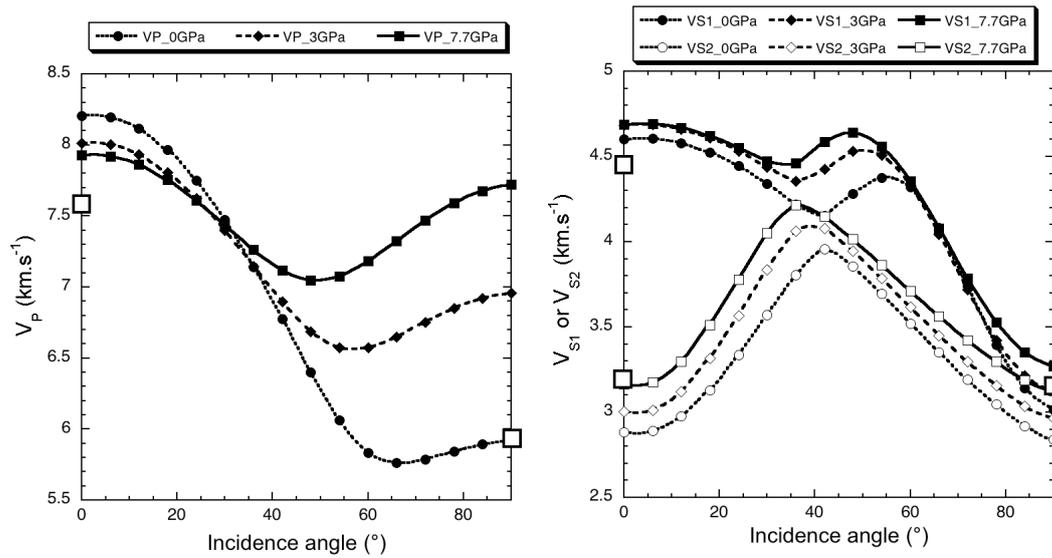
312  
 313  
 314  
 315  
 316

316 **Figure 6** Maximum anisotropy (%) for P-waves (circles, lines) and S-waves (squares, dashed  
 317 lines) for single-crystal (full symbols) and aggregate (empty symbols). Anisotropy is  
 318 decreasing with pressure for the single-crystal and the aggregate. The transition zone is  
 319 marked by a small decrease around 7-8 GPa. Anisotropy is higher for the single-crystal than  
 320 for the aggregate and shear-waves present higher anisotropies than the compressional ones.



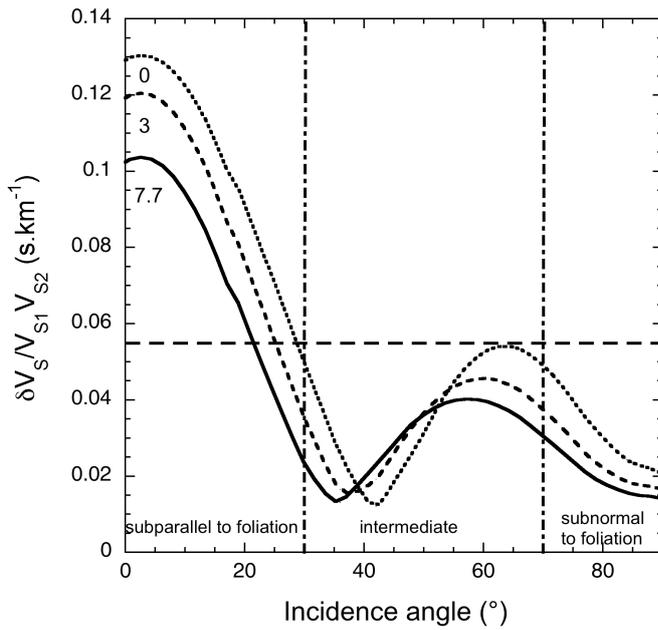
321

322 **Figure 7** Compressional and shear velocities as a function of incidence angle to foliation.  
 323 Squares represent ultrasonic bulk rock measurements on foliated serpentinites at ambient  
 324 conditions [*Kern et al., 1997*] with weaker LPO than the Cuba sample.  $V_P$  range from 5.9 to  
 325  $8.2 \text{ km.s}^{-1}$  at 0 GPa and the range becomes thinner with pressure. At 7.7 GPa,  $V_P$  range from 7  
 326 to  $7.9 \text{ km.s}^{-1}$ .  $V_S$  present the same patterns whatever the pressure. The splitting between  $V_{S1}$   
 327 and  $V_{S2}$  is high when the incidence is parallel to the foliation and almost null for an incidence  
 328 perpendicular to foliation. A crossover of the shear wave speed is leading to a singularity near  
 329  $40^\circ$  incidence.  
 330



331

332 **Figure 8** Shear wave splitting as a function of the angle of incidence between a seismic ray path  
 333 path and the foliation plane of serpentinite at different pressure (0, 3 and 7.7 GPa). A 10-km  
 334 thick layer in foliated serpentinite will result in decreasing shear wave splittings from 0 to 7.7  
 335 GPa between 0.25 and 1.3s to 0.14 and 1s. Patterns are similar but the global shear wave  
 336 splitting is decreasing of 20 % with pressure. The particular case of the Ryukyu arc [*Long and*  
 337 *van der Hilst, 2006*] is also explained by high-pressure results. For a 10-km thick serpentinite  
 338 layer with foliation parallel to the megathrust, local events will give a delay of 0.5-1.3s close  
 339 to the observations while teleseismic events would give delays lower than 0.55s in  
 340 disagreement with observations. Dashed line shows the average VRH value ( $0.055 \text{ s.km}^{-1}$ ).  
 341  
 342



343

## Reference

- Auzende, A. L., et al. (2002), Serpentinites from Central Cuba: petrology and HRTEM study, *European Journal of Mineralogy*, 14(5), 905-914.
- Auzende, A. L., et al. (2004), High-pressure behaviour of serpentine minerals: a Raman spectroscopic study, *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(5), 269-277.
- Bass, J. D. (1989), Elasticity of grossular and spessartite garnets by Brillouin spectroscopy *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, 94(B6), 7621-7628.
- Ben Ismail, W., and D. Mainprice (1998), An olivine fabric database: an overview of upper mantle fabrics and seismic anisotropy, *Tectonophysics*, 296(1-2), 145-157.
- Bezacier, L., et al. (2010), Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones, *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1-2), 198-208.
- Browaeys, J. T., and S. Chevrot (2004), Decomposition of the elastic tensor and geophysical applications, *Geophysical Journal International*, 159(2), 667-678.
- Christensen, N. I. (1974), Compressional wave velocities in possible mantle rocks to pressures of 30 kilobars, *Journal of Geophysical Research*, 79, 407-412.
- Christensen, N. I. (1978), Ophiolites, seismic velocities and oceanic crustal structure, *Tectonophysics*, 47(1-2), 131-157.
- Christensen, N. I. (2004), Serpentinites, peridotites, and seismology, *International Geology Review*, 46(9), 795-816.
- DeShon, H. R., and S. Y. Schwartz (2004), Evidence for serpentinization of the forearc mantle wedge along the Nicoya Peninsula, Costa Rica, *Geophysical Research Letters*, 31(21).
- Fouch, M. J., and K. M. Fischer (1998), Shear wave anisotropy in the Mariana Subduction Zone, *Geophys. Res. Lett.*, 25(8), 1221-1224.
- Hilairiet, N., et al. (2006), Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones, *Geophysical Research Letters*, 33(2).
- Hirauchi, K., et al. (2010), Spatial variations in antigorite fabric across a serpentinite subduction channel: Insights from the Ohmachi Seamount, Izu-Bonin frontal arc, *Earth and Planetary Science Letters*, 299(1-2), 196-206.
- Kamimura, A., et al. (2002), Crustal structure study at the Izu-Bonin subduction zone around 31 degrees N: implications of serpentinized materials along the subduction plate boundary, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 132(1-3), 105-129.
- Kamiya, S., and Y. Kobayashi (2000), Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle, *Geophysical Research Letters*, 27(6), 819-822.
- Katayama, I., et al. (2009), Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge, *Nature*, 461, 1114-1118.
- Kern, H., et al. (1997), Relationship between anisotropy of P and S wave velocities and anisotropy of attenuation in serpentinite and amphibolite, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 102(B2), 3051-3065.
- Kloprogge, J. T., et al. (1999), Single crystal Raman microscopic study of the asbestos mineral chrysotile, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(10), 2559-2564.
- Liu, W., et al. (2005), Elasticity of San Carlos olivine to 8 GPa and 1073 K, *Geophys. Res. Lett.*, 32(16), L16301.
- Long, M. D., and R. D. van der Hilst (2006), Shear wave splitting from local events beneath the Ryukyu arc: Trench-parallel anisotropy in the mantle wedge, *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 155(3-4), 300-312.
- Mainprice, D. (1990), An efficient FORTRAN program to calculate seismic anisotropy from the lattice preferred orientation of minerals, *Computers & Geosciences*, 16, 385-393.

- Mao, H. K., and P. M. Bell (1980), Design and operation of a diamond-window high-pressure cell for the study of single-crystal samples loaded cryogenically, in *Year Book - Carnegie Inst. Washington* 79, edited, pp. 409-411.
- Mao, H. K., et al. (1986), Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions, *Journal of Geophysical Research*, 91(B5), 4673-4676.
- Merrill, L., and W. A. Bassett (1974), Miniature diamond anvil pressure cell for single-crystal x-ray diffraction studies, *Rev. Sci.*, 45.
- Mookherjee, M., and L. Stixrude (2009), Structure and elasticity of serpentine at high-pressure, *Earth and Planetary Science Letters*, 279(1-2), 11-19.
- Musgrave, M. J. P. (1970), *Crystal Acoustics: Introduction to the study of elastic waves and vibrations in crystals*, San Francisco.
- Nestola, F., et al. (2009), Antigorite equation of state and anomalous softening at 6 GPa: an in situ single-crystal X-ray diffraction study, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1), 33-43.
- Park, J., and V. Levin (2002), Seismic Anisotropy: Tracing Plate Dynamics in the Mantle, *Science*, 296(5567), 485-489.
- Ramachandran, K., et al. (2006), Regional P wave velocity structure of the Northern Cascadia Subduction Zone, *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 111(B12).
- Reynard, B., and B. Wunder (2006), High-pressure behavior of synthetic antigorite in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from Raman spectroscopy, *American Mineralogist*, 91(2-3), 459-462.
- Sandercock, J. R. (1982), Trends in Brillouin-Scattering - Studies of Opaque Materials, Supported Films, and Central Modes, *Topics in Applied Physics*, 51, 173-206.
- Savage, M. K. (1999), Seismic anisotropy and mantle deformation: What have we learned from shear wave splitting?, *Rev. Geophys.*, 37(1), 65-106.
- Soda, Y., and H. Takagi (2010), Sequential deformation from serpentinite mylonite to metasomatic rocks along the Sashu Fault, SW Japan, *Journal of Structural Geology*, 32(6), 792-802.
- Ulmer, P., and V. Trommsdorff (1995), Serpentine Stability to Mantle Depths and Subduction-Related Magmatism, *Science*, 268(5212), 858-861.
- Watanabe, T., et al. (2007), Compressional and shear wave velocities of serpentinitized peridotites up to 200 MPa, *Earth Planets and Space*, 59(4), 233-244.
- Weidner, D. J., and H. R. Carleton (1977), Elasticity of coesite, *Journal of Geophysical Research*, 82(8), 1334-1346.
- Wunder, B., and W. Schreyer (1997), Antigorite: High-pressure stability in the system MgO--SiO<sub>2</sub>--H<sub>2</sub>O (MSH), *Lithos*, 41(1-3), 213-227.

### 3.3.2 Prédiction de l'effet de la température

La température est aussi un paramètre important dans les zones de subduction et il est intéressant de pouvoir estimer les variations de l'élasticité avec la température et la pression. Les mesures à haute température n'ont pas été faites mais il est possible d'estimer les variations avec les principes de la thermodynamique. Cette prédiction a été validée en utilisant les résultats des mesures obtenues sur l'olivine et elle a ensuite été testée sur les minéraux antigorite et glaucophane. Les mesures de DRX donnent accès à l'évolution du volume en fonction de la pression et les mesures Brillouin donnent accès à l'évolution des constantes élastiques en fonction de la pression. Nous avons considéré en première approximation que la variation est linéaire. Ceci est toutefois une approximation au premier ordre car il manque les mesures d'expansion thermique  $\alpha$  à diverses pressions pour les minéraux considérés : l'antigorite et le glaucophane. En représentant graphiquement  $\ln(C_{ij})$  en fonction de  $\ln(V)$ , il est possible de déterminer la pente  $\chi_{ij}$  par une régression linéaire :

$$\chi_{ij} = \frac{\partial(\ln C_{ij})}{\partial(\ln V)} \quad (3.1)$$

Ensuite, en faisant intervenir le coefficient d'expansion thermique à pression constante  $\alpha$  :  $\alpha = \frac{\partial(\ln V)}{\partial T}$ , il est possible d'obtenir la variation des constantes élastiques avec la température :

$$\alpha \chi_{ij} = \frac{\partial(\ln C_{ij})}{\partial T} \quad (3.2)$$

Ainsi, en effectuant le produit de  $\alpha$  et  $\chi_{ij}$ , on obtient l'évolution de  $\ln(C_{ij})$  avec la température, pour chaque pression. Il suffit de prendre l'exponentielle pour obtenir la variation de  $C_{ij}$  avec la température.

#### 3.3.2.1 Olivine

Les données expérimentales utilisées sont celles de l'olivine de San Carlos ( $\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{SiO}_4$ ). Le modèle a été testé pour la constante  $C_{11}$ . Les mesures d'élasticité et de Diffraction des

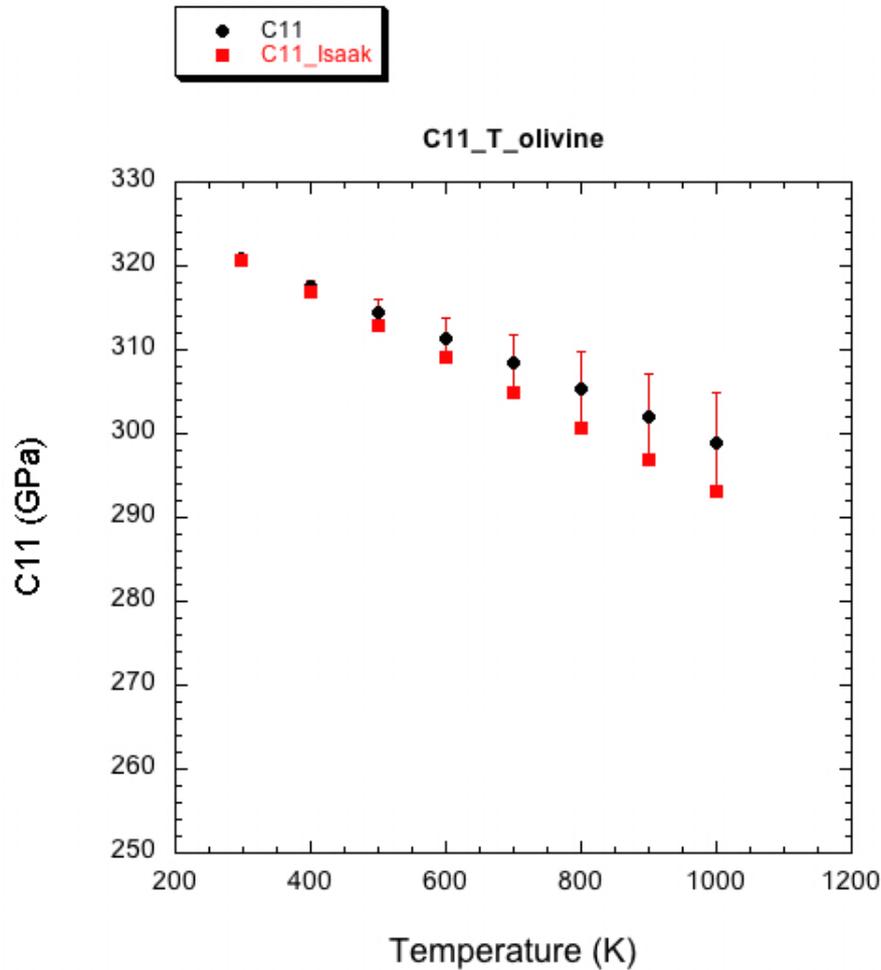


FIGURE 3.7 – Variation de la constante  $C_{11}$  d'un monocristal d'olivine (San Carlos) avec la température et comparaison avec les données expérimentales de Isaak (1992).

Rayons X à haute pression ont été réalisées par Zha *et al.* (1998), les mesures d'expansion thermique ont été réalisées par Suzuki (1975) et les mesures d'élasticité à haute température par Isaak (1992).

On obtient donc :  $\chi_{11} = -2.406 \text{ GPa} \cdot \text{Å}^{-3}$ ,  $\alpha$  l'expansion thermique a été mesurée par Suzuki (1975). Le graphe suivant présente les valeurs du modèle obtenues avec la température (en noir) et les valeurs expérimentales (en rouge). L'erreur maximale est obtenue à 1000 K et elle est de 2%. On peut donc conclure que le modèle simple présenté peut être utilisé pour déterminer l'évolution des constantes élastiques avec la température comme celles de l'antigorite et du glaucophane.

### 3.3.2.2 Antigorite

Tout d'abord, les résultats sur l'antigorite seront présentés avec les paramètres suivants :  $\alpha = 3.10^{-5}\text{K}^{-1}$  (valeur moyenne pour les serpentines), les valeurs de l'équation d'état de Hilairet *et al.* (2006a) et les mesures de haute pression réalisées lors de cette thèse. Les résultats seront présentés sous forme de tableau (Tableau 3.2) avec l'amplitude des variations de chaque constante élastique avec la température.

$\frac{dC_{ij}}{dT}$	pente minimale (0GPa) ( $GPa.K^{-1}$ )	pente maximale (8.8GPa) ( $GPa.K^{-1}$ )
$\frac{dC_{11}}{dT}$	0.0018	0.0019
$\frac{dC_{22}}{dT}$	0.0037	0.0042
$\frac{dC_{33}}{dT}$	-0.017	-0.035
$\frac{dC_{66}}{dT}$	-0.0013	-0.0014
$\frac{dC_{12}}{dT}$	0.0037	0.0054

TABLE 3.2 – Prédiction de l'évolution des constantes élastiques avec la température pour l'antigorite à haute pression (entre 0 et 8.8 GPa). Seules 5 constantes sont représentées car ce sont les 5 qui n'ont pas été contraintes lors du calcul.

Globalement, les constantes élastiques varient peu avec la température, seule  $C_{33}$  présente une plus forte diminution de l'ordre de 10 à 20 GPa. L'effet de la pression est compensé par celui de la température (Fig. 3.8) .

### 3.3.2.3 Glaucophane

Pour établir la dépendance en température du glaucophane, nous utilisons les résultats de haute pression de calculs *ab initio* réalisés par Mainak Mookherjee (Bayerisches GeoInstitut, publication en cours d'écriture) et nous partons des valeurs de constantes élastiques mesurées à température et pression ambiantes par la spectroscopie Brillouin. L'équation d'état du glaucophane a été mesurée par Jenkins *et al.* (2009) et l'expansion thermique du glaucophane ( $\alpha = 1.88.10^{-5}\text{K}^{-1}$ ) a été mesurée par Jenkins et Corona (2006). Les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{22}$  sont les plus affectées par la température et la pression. Les variations de la constante  $C_{11}$  seront présentées : cette constante diminue avec la température. La valeur obtenue par la spectroscopie Brillouin à température et pression ambiantes est présentée en couleur orange. La variation la plus importante concerne la

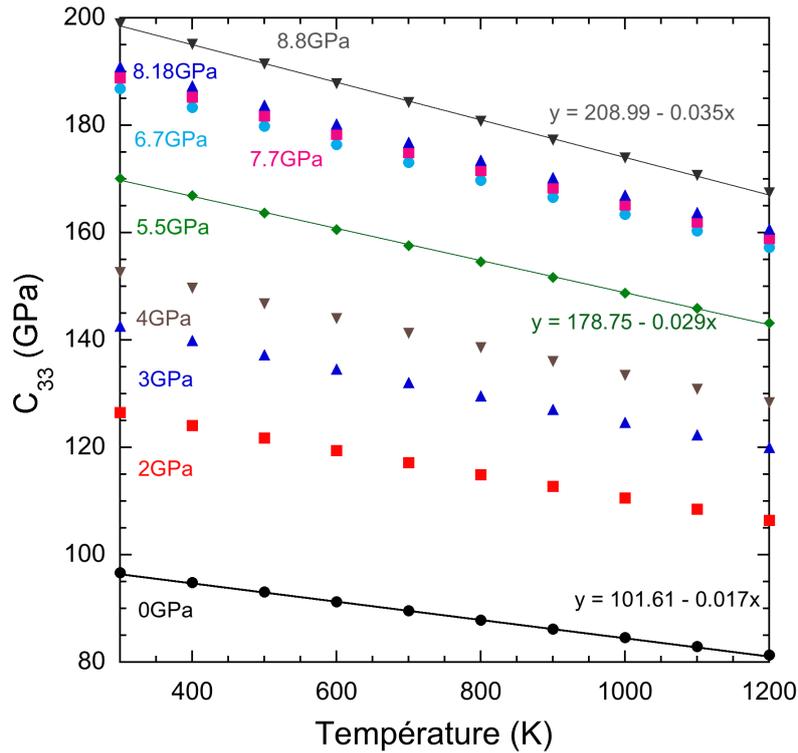


FIGURE 3.8 – Variations de la constante  $C_{33}$  avec la pression et la température.

pression la plus élevée (8.5 GPa,  $\frac{dC_{11}}{dT} = -0.023 \text{ GPa.K}^{-1}$ ).

### 3.4 Prédiction par la DFT des propriétés élastiques : applications au modèle lizardite

La modélisation *ab initio* des propriétés élastiques de la lizardite permet de calculer les constantes élastiques de la lizardite et d'évaluer ses propriétés sismiques. La lizardite est le polysome ( $m=1$ ) et elle représente un analogue simple de l'antigorite ( $m=17$ ) précédemment étudiée. L'étude *ab initio* de la lizardite permet de travailler sur un nombre d'atomes réduits (18 atomes) alors que l'antigorite nécessite plus de 300 atomes. La lizardite peut dès lors fournir une interprétation au premier ordre des changements complexes dans l'antigorite. De plus, jusqu'à présent, la lizardite  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  n'a pas pu être mesurée par la spectroscopie Brillouin parce qu'il n'existe pas d'échantillon naturel d'assez bonne qualité (plusieurs tests ont été réalisés sur plusieurs lizardite mais aucun n'a été concluant). Je présente dans cette partie les résultats des calculs *ab initio* non publiés mais

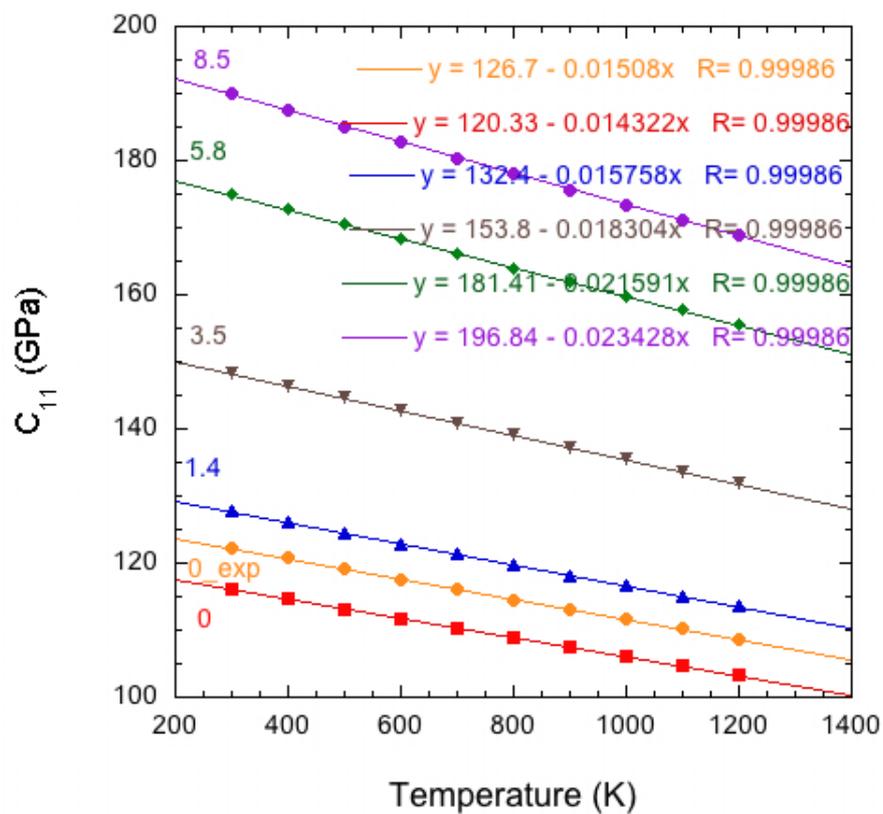


FIGURE 3.9 – Variations de la constante  $C_{11}$  avec la pression et la température. La valeur expérimentale est en orange. Les autres valeurs sont obtenues par le calcul ab initio (M. Mookherjee, données personnelles).

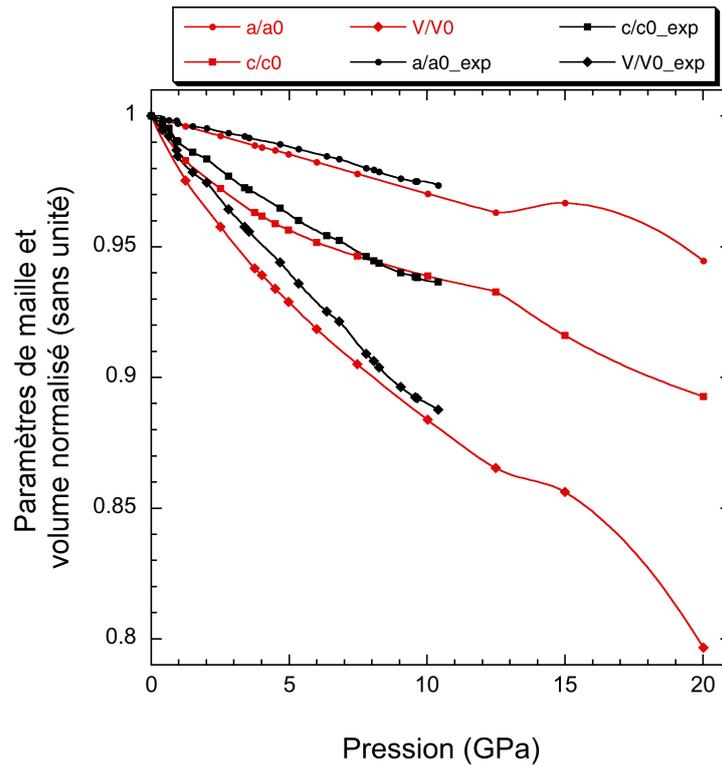


FIGURE 3.10 – Comparaison des résultats de calculs *ab initio* avec les mesures in-situ de diffraction des rayons X. Les rapports de paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que ceux de volume sont normalisés à la valeur à l'ambiante. Les résultats des calculs sont représentés en couleur claire (gris, bleu clair et orange) et les résultats expérimentaux en couleur foncée (noir, bleu et rouge). L'adéquation du calcul numérique aux mesures expérimentales est excellente. Au-delà de 15 GPa, la structure s'effondre.

dont les articles sont en cours de rédaction. Ces résultats seront confrontés aux mesures de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie Raman. Cette partie abordera trois aspects : la thermodynamique avec les équations d'état, l'élasticité avec le calcul *ab initio* et les mesures de vitesses acoustiques et les analyses structurales.

Les calculs de structure (relaxation) sont en excellent accord avec les mesures de diffraction de rayons X faites par Hilairet *et al.* (2006b) (équation d'état). Les calculs ont été réalisés avec l'approximation GGA et les pseudo-potentiels FHI (Fritz-Haber-Institute, schéma Troullier-Martins). La symétrie est P31m, soit hexagonale ( $a = b = 5.3\text{\AA}$ ,  $c = 7.25\text{\AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 120^\circ$ ).

En première approximation, on observe un bon accord entre le calcul et la mesure expérimentale avec des valeurs proches à 1 à 2% (Fig. 3.10). Au-delà de 15 GPa, la chute des valeurs s'explique par un effondrement de la structure (voir partie 3.4.1) (Mookherjee

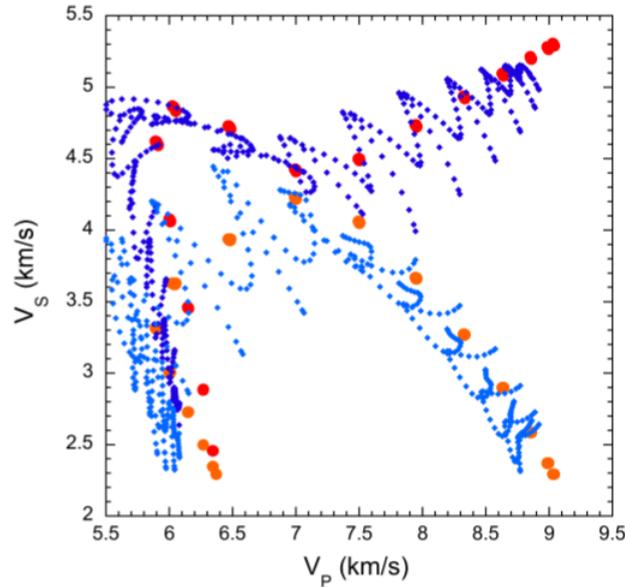


FIGURE 3.11 – Vitesses  $V_P$  en fonction des vitesses  $V_S$ . On observe l'adéquation entre les serpentines : la lizardite calculée (en rouge ( $V_{S1}$ ) et orange ( $V_{S2}$ )) et l'antigorite mesurée (en bleu foncé ( $V_{S1}$ ) et bleu clair ( $V_{S2}$ )).

et Stixrude, 2009).

La figure 3.11 présente les valeurs de vitesses des ondes P et S pour l'antigorite (mesurées par spectroscopie Brillouin) et les valeurs calculées pour la lizardite. Nos résultats sont cohérents entre la lizardite et l'antigorite : on observe une superposition des mesures et du calcul ainsi que le croisement des vitesses des ondes S.

### 3.4.1 Élasticité

Cette adéquation a permis ensuite de calculer l'élasticité de la lizardite. Nombreuses ont été les études (calcul atomistique par Auzende *et al.* (2006), calculs *ab initio* par Reynard *et al.* (2007) et Mookherjee et Stixrude (2009)). La lizardite modélisée est hexagonale. Pour les cristaux de symétrie hexagonale, le tenseur des constantes élastiques se simplifie par symétrie. Au lieu de 21 constantes indépendantes (symétrie triclinique), il y en a 5 indépendantes et  $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$ .

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

A 0 GPa, le tenseur élastique obtenu pour la lizardite est le suivant :

$$C = \begin{bmatrix} 214.9 & 72.2 & 7.2 & 0 & 0 & 0 \\ 72.2 & 214.9 & 7.2 & 0 & 0 & 0 \\ 7.2 & 7.2 & 46.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 14.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 14.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 71.3 \end{bmatrix}$$

Nos résultats permettent de mettre en évidence une irrégularité dans l'élasticité vers 5 et 6 GPa qui pourrait être interprétée comme une transition de phase. (Fig.3.12). Cette transition n'a pas été observée jusqu'à présent mais elle semble être confirmée par les dernières mesures expérimentales sur l'antigorite (DRX par Nestola *et al.* (2010) et spectroscopie Brillouin et Raman dans cette thèse). La figure 3.12 est un tracé des diverses constantes élastiques avec la pression. La courbure (inflexion) qui apparaît entre 5 et 6 GPa semble confirmer l'irrégularité. Nestola *et al.* (2010) explique une transition similaire dans l'antigorite par un « amollissement » de la structure.

On observe deux régimes de compression de la lizardite (en accord avec les résultats de Mookherjee et Stixrude (2009) :

- régime de basse pression ( $P < 4.5 \text{ GPa}$ ) : une faible liaison hydrogène est présente et les constantes élastiques augmentent.

- régime de pression intermédiaire ( $4.5 < P < 10 \text{ GPa}$ ) : les hydroxyles bougent vers la verticale et entraînent une diminution des angles de la liaison Si-O-Si. Certaines valeurs de constantes élastiques diminuent.

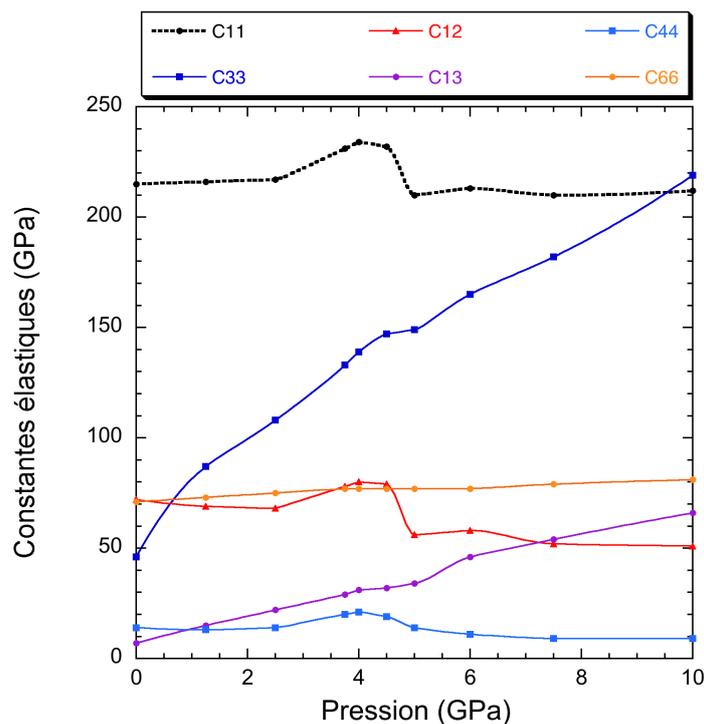


FIGURE 3.12 – Représentation des constantes élastiques en fonction de la pression. Une petite courbure autour de 5 GPa est en faveur d’une transition de phase.

Un troisième régime apparaît au-delà de 15 GPa : l’instabilité de la structure qui cause en partie la chute du paramètre de maille  $c$  (voir Fig. 3.10). Mookherjee et Stixrude (2009) observe ce troisième régime au-delà de 22 GPa, ceci est probablement dû aux pseudo-potentiels utilisés. Une instabilité mécanique est observée au-delà de 50 GPa mais elle aura peu d’impact pour une interprétation géologique car la lizardite est stable jusqu’à quelques GPa.

### 3.4.2 Données de spectroscopie Raman et de Diffraction des Rayons

## X

Pour confirmer et mettre en évidence la transition de phase décelée à l’aide du calcul *ab initio*, des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées au laboratoire de Sciences de la Terre afin de suivre cette transition de phase. De plus, un ré-examen des données de diffraction des rayons X a aussi permis de localiser une anomalie de compression qui a pu être mise en lien avec l’anomalie élastique de la lizardite.

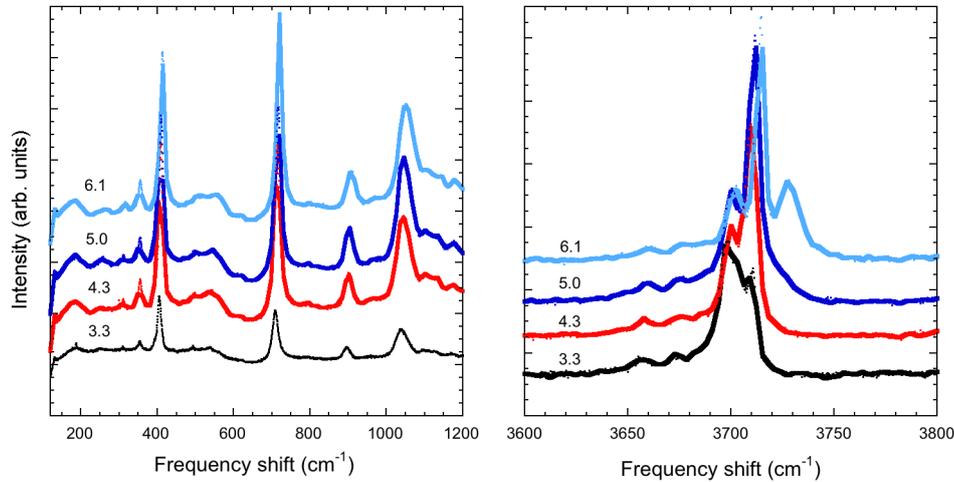


FIGURE 3.13 – Spectres Raman à 25°C de la lizardite aux basses fréquences et hautes fréquences. Aux hautes fréquences, trois pics groupés au départ sont observés. Puis vers 5 GPa, un décalage important avec la pression apparaît.

### 3.4.2.1 La transition de phase observée en spectroscopie Raman

Comme il a été vu précédemment, la lizardite présente une transition de phase autour de 5 GPa. Nous avons tenté de la mettre en évidence à l'aide de la spectroscopie Raman afin de comprendre un changement dans la structure s'il a lieu. Les mesures ont été réalisées à haute température (22, 60, 100 et 200 °C) et à haute pression (de 0 à 12 GPa). Cette anomalie est visible à haute fréquence (nombre d'onde entre 3600 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ ) dans la gamme de vibrations de la liaison O-H : en effet, trois pics groupés sont présents à basse pression et un décalage important entre eux apparaît à partir de 5 GPa. Le changement de dépendance en pression d'un des modes O-H caractérise un changement de comportement de la structure qui peut être relié à une transition de phase. Les deux figures (3.13) montrent que la transition est plus discrète à basse fréquence.

De plus, les changements observés autour de 5 GPa indiquent une anomalie peut-être elle-même précédée d'une autre vers 3.3 GPa. La pression exacte de transition reste toutefois assez mal définie entre 3 et 5 GPa. La figure 3.14 présente toutes les mesures réalisées à haute pression à différentes températures (22 et 100°C) pour les hautes fréquences (pour éviter une figure trop encombrée, seules les températures 22 et 100°C ont été représen-

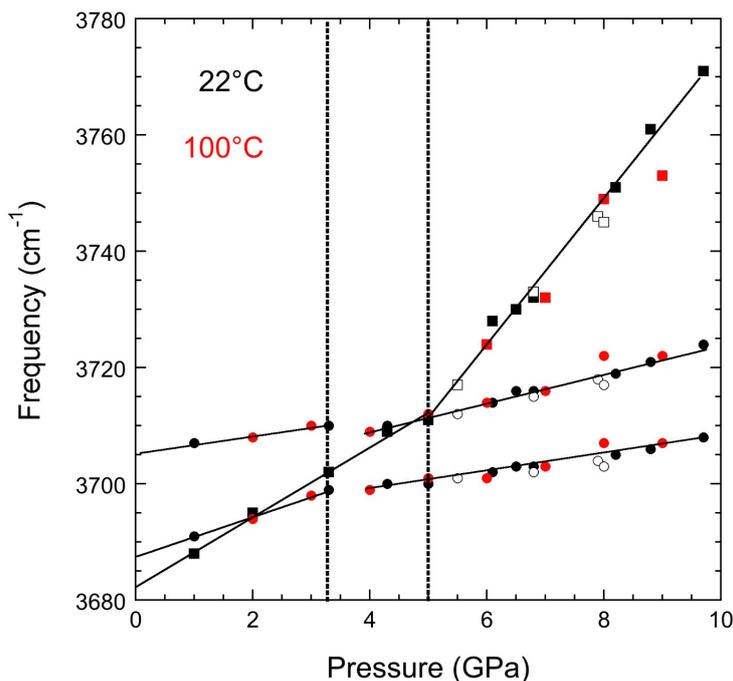


FIGURE 3.14 – Hautes fréquences du spectre Raman de la lizardite à haute pression aux températures 25 et 100°C. Les pointillés verticaux à 3.3 et 5 GPa permettent de mettre en évidence les possible transitions de phase, visibles à la fois à basse et haute température.

tées, la tendance est la même à 60 et 200°C). Il est possible de suivre plusieurs tendances et donc de visualiser les transitions entre 3.3 et 5 GPa. On observe par ailleurs que la température n'influence pas la pression de transition. De plus, les liaisons O-H sont aussi affectées au-dessus de 7 GPa et peuvent expliquer les décalages en fréquences observés lors des mesures de spectroscopie Raman (Auzende *et al.*, 2004; Reynard et Wunder, 2006).

### 3.4.2.2 La transition de phase par la diffraction des rayons X (DRX)

Toutefois, les mesures de spectroscopie Raman ne nous permettent pas de comprendre parfaitement ce qu'il se passe autour de 5 GPa. Nous avons donc utilisé en complément les données de diffraction des rayons X pour comprendre les mécanismes de cette anomalie. En effet, elle était passée inaperçue lors des mesures sur poudre par Hilairet *et al.* (2006a) et Hilairet *et al.* (2006b). Nestola *et al.* (2010) ont réalisé les mêmes mesures sur monocristaux d'antigorite et mis en lumière l'anomalie en la nommant "amollissement de la structure". Nous présentons ici les résultats de DRX couplés aux résultats de calculs *ab initio* sur la lizardite (Fig. 3.15). L'anomalie n'est pas visible vers 3 GPa mais elle

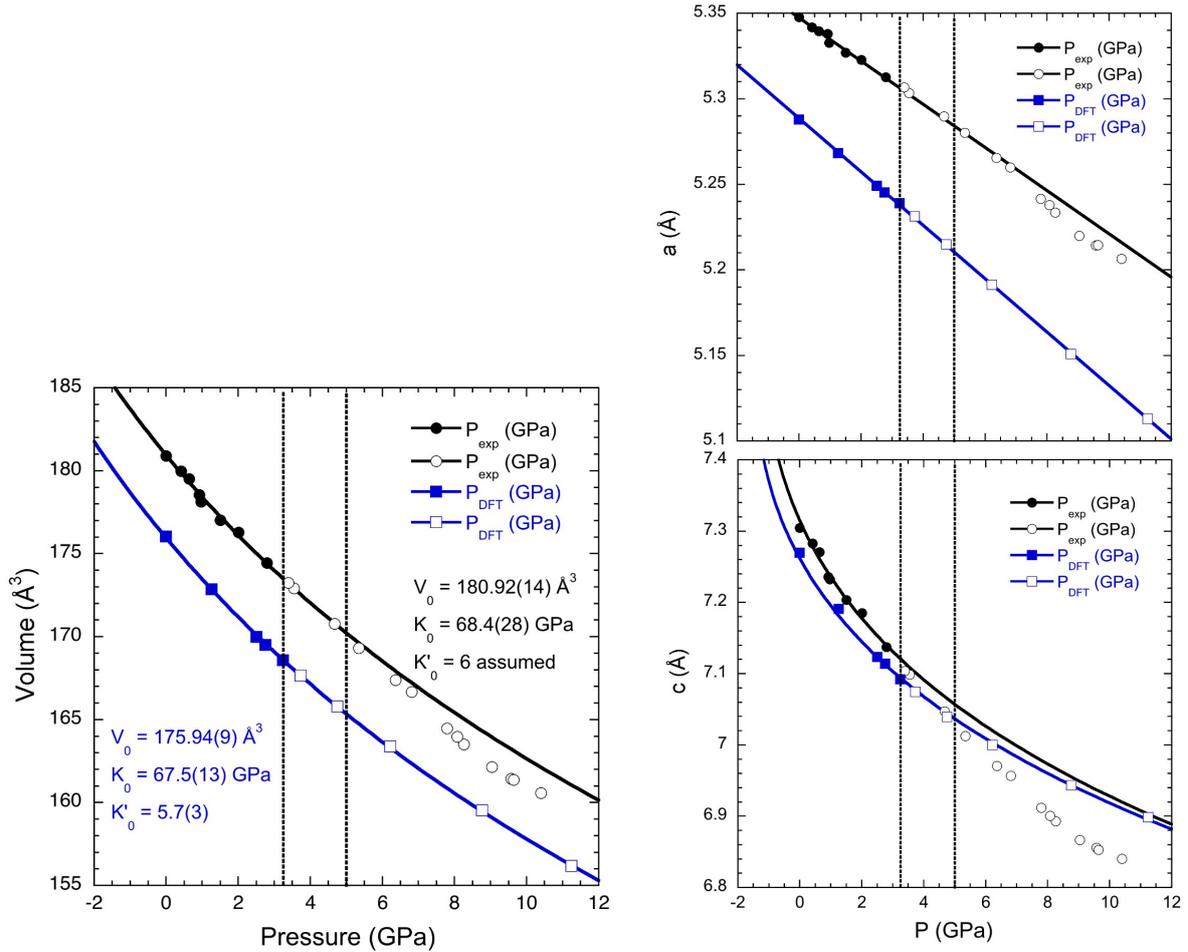


FIGURE 3.15 – Volume, paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la pression pour la lizardite (données DRX, en noir (Hilairt *et al.*, 2006b) et DFT, en bleu). Interpolation avec une loi de Birch-Murnaghan du 3ème ordre ( $K'_0 \neq 4$ ). Les limites à 3 et 5 GPa sont tracées en pointillés. Le volume  $V_0$  du calcul DFT est proche de celui mesuré expérimentalement. De plus, le module d'incompressibilité  $K_0 = 67.5(13)$  GPa pour la DFT et  $K_0 = 68.4(28)$  GPa pour la DRX est en accord avec celui mesuré expérimentalement sur la serpentine antigorite par la spectroscopie Brillouin ( $K_0 = 67.9(19)$  GPa, Hill).

apparaît discrètement vers 5 GPa, et s'affirme complètement au-delà de 7 GPa. La figure 3.15 présente la variation du volume et des paramètres de maille  $a$  et  $c$  en fonction de la pression pour la lizardite (DRX en noir et DFT en bleu). On observe une diminution du volume avec la pression. A partir de 6 GPa, le volume mesuré expérimentalement devient plus faible et ne suit plus une loi de type Birch-Murnaghan du 3ème ordre. Il en est de même pour les paramètres  $a$  et  $c$ . Le paramètre  $c$  diminue plus rapidement avec la pression et ses valeurs s'éloignent de la courbe de Birch-Murnaghan à part de 6 GPa. Ceci est visible à la fois pour les calculs DFT et pour les mesures DRX. La loi du 3ème ordre

permet de déterminer un volume  $V_0$  de 175.94(9)Å pour le calcul DFT en accord avec celui déterminé expérimentalement : 180.92(14)Å. De plus, le module d'incompressibilité présente des valeurs comparables. Ces résultats en excellent accord permettent aussi de confirmer le choix des pseudo-potentiels dans ce calcul *ab initio*.

#### 3.4.2.3 Conclusion

La transition vers 3.3 GPa a été mise en évidence sur l'antigorite par le calcul *ab initio*, en particulier par Capitani *et al.* (2009). Mookherjee et Stixrude (2009) ont détecté une transition vers 7 GPa sur la lizardite. La transition observée en calcul *ab initio* vers 7 GPa est liée à une compressibilité différentielle des couches de tétraèdres et d'octaèdres qui disparaît à partir de 7 GPa. Elle cause aussi une dépendance non-linéaire en pression de paramètres structuraux et élastiques comme par exemple pour les constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{33}$  qui diminuent avec la pression ((Mookherjee et Stixrude, 2009). Dans nos calculs, seul  $C_{11}$  diminue et  $C_{33}$  présente une petite inflexion. L'inflexion correspond donc à la fois à une observation d'inflexion dans les modes Raman et à une inflexion dans l'équation d'état. Mais, nous n'avons pas de preuve claire de transition de phase. Toutefois, Nestola *et al.* (2010) expliquent qu'ils n'ont pas de données structurales pour être en mesure de préciser s'il y a un changement de symétrie dans la structure de l'antigorite. Mais, si l'amollissement observé est lié à une transition de phase, celle-ci n'est pas du 1er ordre car elle n'est pas accompagnée d'une discontinuité notable dans le changement de volume. Par ailleurs, les récents calculs *ab initio* sur la lizardite et l'antigorite (Tsuchiya *et al.*, 2009) ne montrent pas cette anomalie autour de 5 GPa, il est donc difficile de conclure.

## 3.5 Prédiction du rôle du fer dans les serpentines par le calcul *ab initio*

### 3.5.1 La lizardite ferreuse et son équation d'état

Afin de réaliser une étude approfondie du rôle du fer dans l'élasticité de la lizardite, nous avons remplacé un atome de magnésium par un atome de fer : la formule de la

lizardite calculée était donc  $Mg_2FeSi_2O_5(OH)_4$ . En effet, la lizardite naturelle est généralement constituée de magnésium et de fer, il paraît donc primordial d'étudier l'influence du fer. Le protocole est le même (approximation GGA, pseudo-potentiels FHI) : nous effectuons tout d'abord la relaxation de la structure à diverses pressions. Nous présentons les résultats (en rouge pour la lizardite magnésienne et en bleu pour la lizardite ferreuse) sous la forme d'un graphe paramètres de maille et volume normalisés (cercles pour  $a$ , carrés pour  $c$  et losanges pour le volume) en fonction de la pression (Fig. 3.16). Sur ce graphe apparaissent les valeurs calculées par la DFT pour le pôle Mg et le pôle Fe ainsi que les résultats de mesures DRX (en noir) sur une lizardite naturelle (Hilairt *et al.*, 2006b). Globalement, le fer n'a pas d'influence sur l'équation d'état même si le paramètre  $c$  est un peu plus faible que dans la lizardite purement magnésienne. La courbe de compression se situe en dessous de la courbe de compression expérimentale. Ainsi, la présence de fer affecte en particulier l'axe  $c$  et donc la compression suivant cet axe. Le fer ( $R=1.3$  à  $1.5\text{\AA}$ ) est un atome un peu plus gros que le magnésium ( $R=1.4\text{\AA}$ ). Ceci n'explique donc pas pourquoi le volume de la lizardite ferreuse est toujours plus faible que celui de la lizardite purement magnésienne. Une distorsion autour de l'atome de fer pourrait expliquer la diminution du volume observée dans la lizardite ferreuse.

### 3.5.2 Elasticité

Les calculs des constantes élastiques ont été réalisés pour la lizardite ferreuse à 0, 2.5, 5 et 10 GPa (Fig 3.17). L'évolution des constantes élastiques est continue entre les points de pression 0, 2.5 et 10 GPa. Une anomalie à 5 GPa est visible pour les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , celle-ci est comparable à l'anomalie de compression ou transition de phase observée sur la lizardite magnésienne. Ainsi, il est possible de faire l'analogie avec la lizardite magnésienne mais quelques points de calculs supplémentaires sont nécessaires pour encadrer au mieux cette transition entre 4 et 6 GPa.

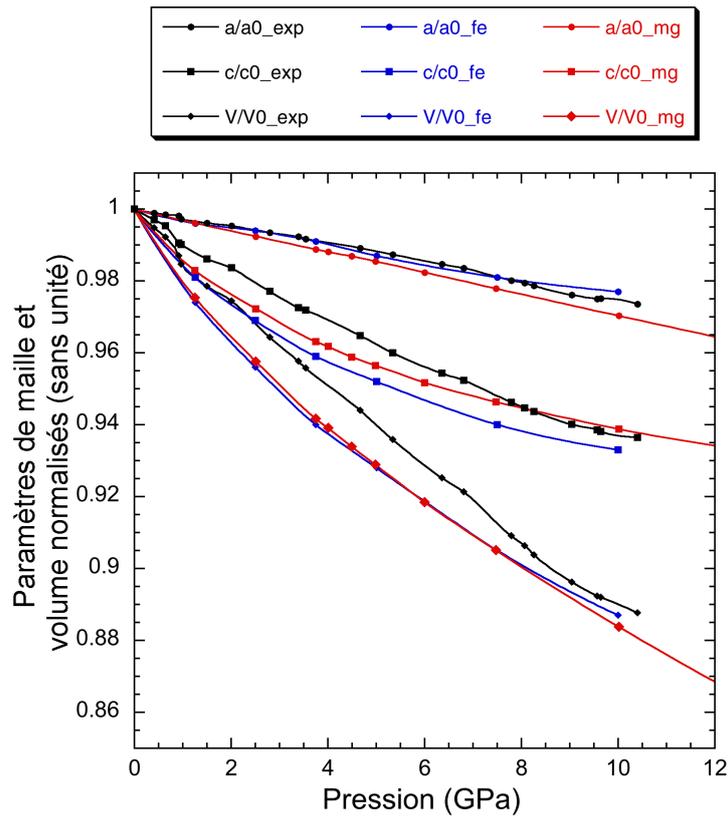


FIGURE 3.16 – Paramètres de maille et volume de la lizardite en fonction de la pression pour les mesures expérimentales (DRX, noir) et pour les calculs *ab initio* pour la lizardite ferreuse (en bleu) et la lizardite magnésienne (en rouge).

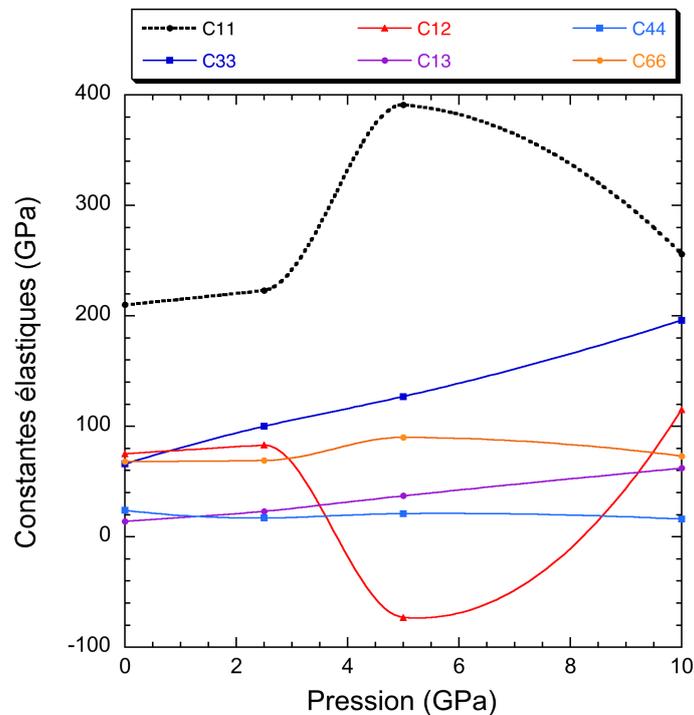


FIGURE 3.17 – Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de la lizardite ferreuse en fonction de la pression. Seules quatre pression ont été calculées. On observe une anomalie vers 5 GPa, marquée par les constantes  $C_{11}$  et  $C_{12}$  dont les valeurs évoluent brutalement.

Ce chapitre présentait en détail les résultats acquis pendant cette thèse : les mesures expérimentales sur le glaucophane et l'antigorite par la spectroscopie Brillouin, les mesures sur l'antigorite et la lizardite par la spectroscopie Raman et enfin les données de calcul *ab initio* sur la lizardite magnésienne et ferreuse. Le chapitre suivant présente une discussion générale des données acquises, consacrée aux implications géophysiques dans les zones de subduction.

## Discussion des résultats et implications pour la sismicité des zones de subduction

### Sommaire

---

<b>4.1 Le rapport <math>V_P/V_S</math> et les vitesses <math>V_P</math> et <math>V_S</math> dans les zones de subduction . . . . .</b>	<b>130</b>
4.1.1 Les serpentines . . . . .	131
4.1.2 Les schistes bleus et écloğites à glaucophane . . . . .	134
<b>4.2 Anisotropie du coin de manteau . . . . .</b>	<b>138</b>
4.2.1 Les orientations préférentielles de l'antigorite . . . . .	140
4.2.2 Les serpentinites hydro-fracturées (« fluid-filled cracks ») . . . . .	143
4.2.3 Le rôle de l'olivine . . . . .	146
<b>4.3 Le couplage sismique et les zones de faibles vitesses . . . . .</b>	<b>149</b>
4.3.1 Lien entre la serpentine et le couplage sismique . . . . .	149
4.3.2 Les serpentines et l'origine des zones de faibles vitesses . . . . .	152
<b>4.4 Les tremors non volcaniques . . . . .</b>	<b>154</b>
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>159</b>

Ce chapitre s'articule autour de plusieurs points qui n'ont pas tous été développés dans les articles du chapitre 3. L'ensemble des mesures des propriétés élastiques réalisées permet de discuter leurs implications sismiques dans les zones de subduction. L'accent sera mis sur les serpentines (serpentines à antigorite, serpentines hydro-fracturées) qui ont été largement plus étudiées expérimentalement et numériquement dans le cadre de cette thèse. L'olivine sera aussi présentée dans le cadre de la discussion du coin de manteau. Il est aussi important de s'intéresser à leur rhéologie (étude de la déformation lorsqu'on applique une contrainte) qui est en lien direct avec le potentiel sismogène des zones à serpentinites. La sismicité de ces zones de subduction reste d'actualité et plusieurs explications tentent d'appréhender les observations (couplage sismique, zones de faibles vitesses, tremors non volcaniques) et de les associer à la présence éventuelle de serpentines. Comme vu dans le chapitre précédent, les mesures haute pression ont confirmé la présence d'une anomalie vers 7 GPa pour l'antigorite et 5-6 GPa pour la lizardite.

## **4.1 Le rapport $V_P/V_S$ et les vitesses $V_P$ et $V_S$ dans les zones de subduction**

Le rapport  $V_P/V_S$  est souvent représenté pour caractériser la réponse sismique liée aux minéraux hydratés ou à la présence de fluides, il remplace le rapport de Poisson  $\nu$  (pour un milieu isotrope,  $\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{\left(\frac{V_P}{V_S}\right)^2 - 2}{\left(\frac{V_P}{V_S}\right)^2 - 1} \right]$ ) car il permet de représenter objectivement les données issues de la sismologie quelle que soit l'anisotropie. En effet, quand le milieu est anisotrope, il y a trois vitesses ( $V_P, V_{S1}$  et  $V_{S2}$ ) et donc deux rapports de vitesses. Le rapport  $V_P/V_S$  donne plus d'informations sur la composition quand par exemple les vitesses  $V_P$  sont proches et que la discrimination peut se faire sur les vitesses  $V_S$  (2.4% de différence pour les  $V_P$  d'un granite et d'un basalte et 13% pour les  $V_S$  des mêmes roches). De nombreuses expériences en laboratoire ont montré que le rapport  $V_P/V_S$  est très sensible aux variations chimiques et physiques. Ce rapport est influencé par :

- la minéralogie : l'abondance relative de différents minéraux est un élément qui influence ce rapport. Un granite présentera un rapport inférieur à 1.73 alors qu'un

gabbro sera caractérisé par un rapport supérieur à 1.85.

- le degré de fusion et la quantité d'eau piégée : le rapport  $V_P/V_S$  est aussi influencé par le pourcentage de fusion dans les roches. La quantité d'eau piégée n'a que peu d'influence sur la valeur de ce rapport, une faible augmentation du taux de fusion entraîne une forte augmentation de ce rapport (Watanabe, 1993). Toutefois, cette conclusion a été remise en cause par Healy *et al.* (2009).

Nous nous intéresserons tout particulièrement aux rapports  $V_P/V_S$  et à leurs variations en fonction de la composition minéralogique. En effet, les images tomographiques représentent le rapport  $V_P/V_S$  qui s'obtient avec la technique de la fonction récepteur ou de l'inversion des temps d'arrivée. Le temps d'arrivée de la phase PS convertie à une interface est fonction de trois inconnues : l'épaisseur  $H$  de la couche et les vitesses  $V_P$  et  $V_S$  dans celle-ci. Les mesures de vitesses sismiques données par la spectroscopie Brillouin mais aussi toute autre mesure acoustique (ultrasons, diffusion inélastique, effet Mossbauer) donnent exactement les vitesses acoustiques utilisables pour les images tomographiques. De plus, le rapport représenté sur les images tomographiques correspond au rapport  $V_P/V_{S1}$ . En effet, la sismologie ne différencie pas les vitesses des ondes S et utilise les premières qui arrivent.

#### 4.1.1 Les serpentines

Il est important d'expliquer le rapport  $V_P/V_S$  afin de l'utiliser dans la détection des serpentinites dans le coin de manteau et dans le plan de subduction. En effet, les rapports mesurés jusqu'à présent dans les serpentinites ne prenaient pas en compte l'anisotropie d'une roche. La valeur isotrope de 1.73 était donc la valeur de référence pour l'interprétation des images tomographiques (péridotite « sèche », Christensen, 2004). Toutefois, Christensen (2004) a mesuré un rapport  $V_P/V_S$  de 1.83 pour une serpentinite à antigorite. Ainsi, tous les rapports élevés rapportés dans la littérature ont été associés systématiquement à de la serpentine dans les images tomographiques. C'est pourquoi des mesures sur monocristal étaient nécessaires. Les constantes élastiques de l'antigorite obtenues dans cette thèse nous permettent de déterminer le rapport  $V_P/V_S$ . Ce rapport dans le cas

isotrope s'élève à 1.76. Il est donc un peu plus élevé que celui de la péridote « sèche » mais beaucoup plus faible que celui mesuré dans la serpentinite à antigorite. En conjuguant l'anisotropie importante du monocristal antigorite (47% pour  $V_P$  et 75% pour  $V_S$ ) et la composition de cette serpentinite (faible en autres serpentines : chrysotile et en fissures), les vitesses acoustiques sont réduites et le rapport  $V_P/V_S$  augmente. Afin de relier le rapport  $V_P/V_S$  aux images tomographiques, les orientations préférentielles (LPO) de l'antigorite ont été mesurées et couplées aux mesures de constantes élastiques. Par conséquent, l'anisotropie de la roche totale est prise en compte et ce rapport varie entre 1.3 et 2.8 pour l'agrégat suivant la direction de propagation. Ceci nous permet entre autre de confirmer les résultats de Christensen (2004), car un rapport de 1.73 n'est plus valable dès que le manteau est hydraté. Il est clair que le rapport  $V_P/V_S$  varie moins dans une péridotite mais il peut être plus important en présence de serpentinitisation. Cependant, l'étude des valeurs réelles  $V_P$  et  $V_S$  semble plus judicieuse car chacune des vitesses est modifiée et étudier un rapport des deux entraîne une perte d'informations. En particulier, les vitesses  $V_P$  sont abaissées par la serpentinitisation comme le montre la figure 4.1. Les vitesses  $V_P$  sont représentées en fonction de la densité. La valeur isotrope est reportée en rouge avec les bornes supérieures et inférieures. Elle se situe parfaitement à proximité des mesures ultrasoniques sur l'antigorite et est bien inférieure aux vitesses du manteau (péridotite). On considère que la serpentinitisation est de 100% pour l'antigorite et donc que la serpentinitisation augmente de la péridotite à l'antigorite.

Etant données les vitesses observées dans le coin de manteau des zones de subduction (Kanto-Tohoku (Japon)  $V_P=6.8$  km.s<sup>-1</sup> (Uchida *et al.*, 2009), Japon central  $V_P=6.9$  km.s<sup>-1</sup> ((Kamiya et Kobayashi, 2000),  $V_P=6.4$  km.s<sup>-1</sup> (Kamimura *et al.*, 2002), Fig. 4.3), certaines vitesses des ondes P sont bien inférieures à la limite isotrope Reuss et entraînent une serpentinitisation de plus de 100%. Ce résultat n'est pas physique, l'isotropie ne permet pas de comprendre ces faibles vitesses d'ondes P. Pour cela, l'anisotropie doit être comptabilisée. Les vitesses obtenues sur la figure 4.2 varient entre 5.9 et 8.3 km.s<sup>-1</sup> pour les ondes P en fonction de l'incidence (du rai sismique) à la foliation (le plan *a-b* s'oriente parallèlement à la foliation) et permettent d'expliquer les observations tomographiques

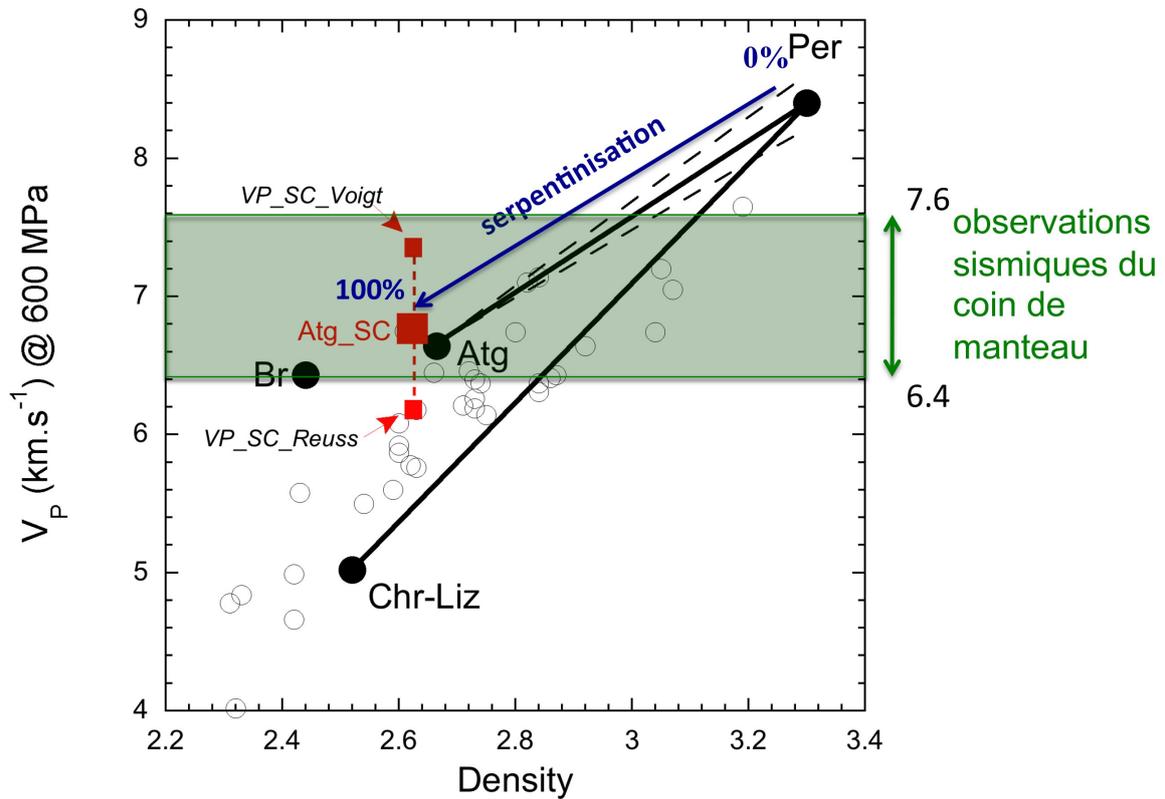


FIGURE 4.1 – Vitesses des ondes P en fonction de la densité avec l’hypothèse d’un agrégat isotrope. Les cercles noirs (vides et pleins) correspondent aux mesures ultrasoniques (Christensen, 1989, 2004)

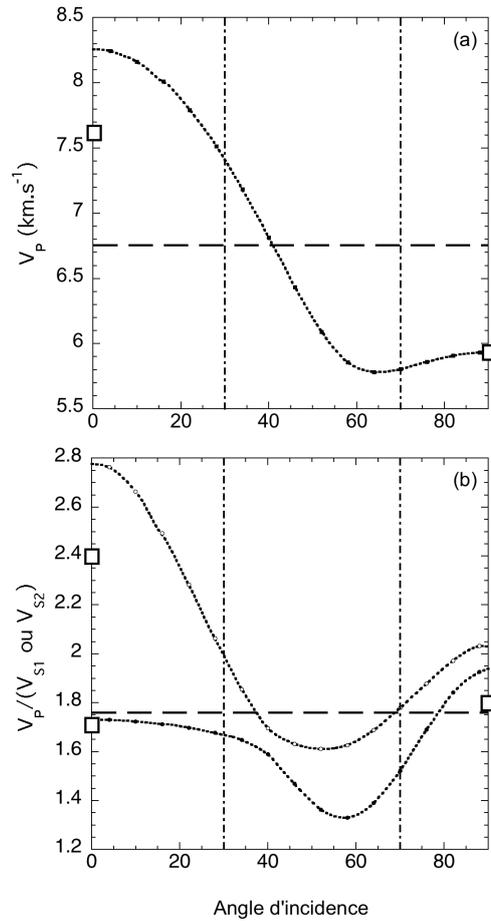


FIGURE 4.2 – Vitesses des ondes P et rapports  $V_P/V_S$  en fonction de l'incidence (du rai sismique) à la foliation. Les carrés noirs représentent les valeurs des mesures ultrasoniques. Le tireté horizontal correspond à la valeur isotrope de l'antigorite. (Bezacier *et al.*, 2010)

(Fig. 4.3).

#### 4.1.2 Les schistes bleus et élogites à glaucophane

Cette étude a permis de déterminer l'ordre de grandeur de la profondeur de déte- tabilité des schistes bleus et élogites à glaucophane au cours de la subduction de la croûte océanique. Pour ce faire, les mesures acoustiques ont été faites sur le glaucophane (amphibole sodique, caractéristique des faciès de HP-BT), puis couplées aux orientations préférentielles. Enfin, les vitesses  $V_P$  et les rapports  $V_P/V_S$  ont été déterminés en fonction de l'incidence (du rai sismique) à la foliation pour le schiste bleu et l'élogite à glaucophane (Fig. 4.4).

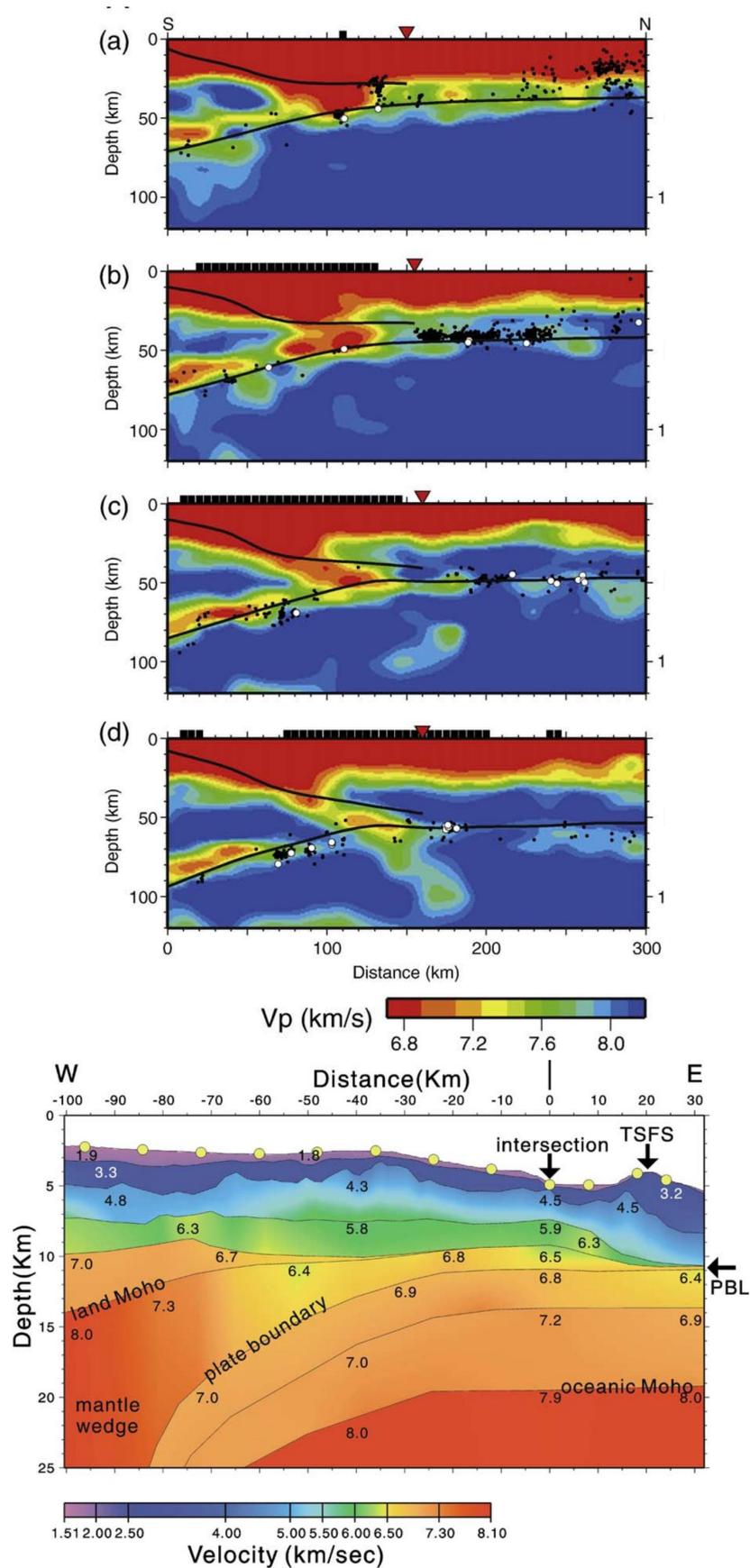


FIGURE 4.3 – Images tomographiques du coin de manteau dans la zone Kanto-Tohoku (Uchida *et al.*, 2009) et zone Centrale (Kamimura *et al.*, 2002). Les vitesses mesurées dans le coin de manteau peuvent atteindre  $6.4\text{-}6.8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ .

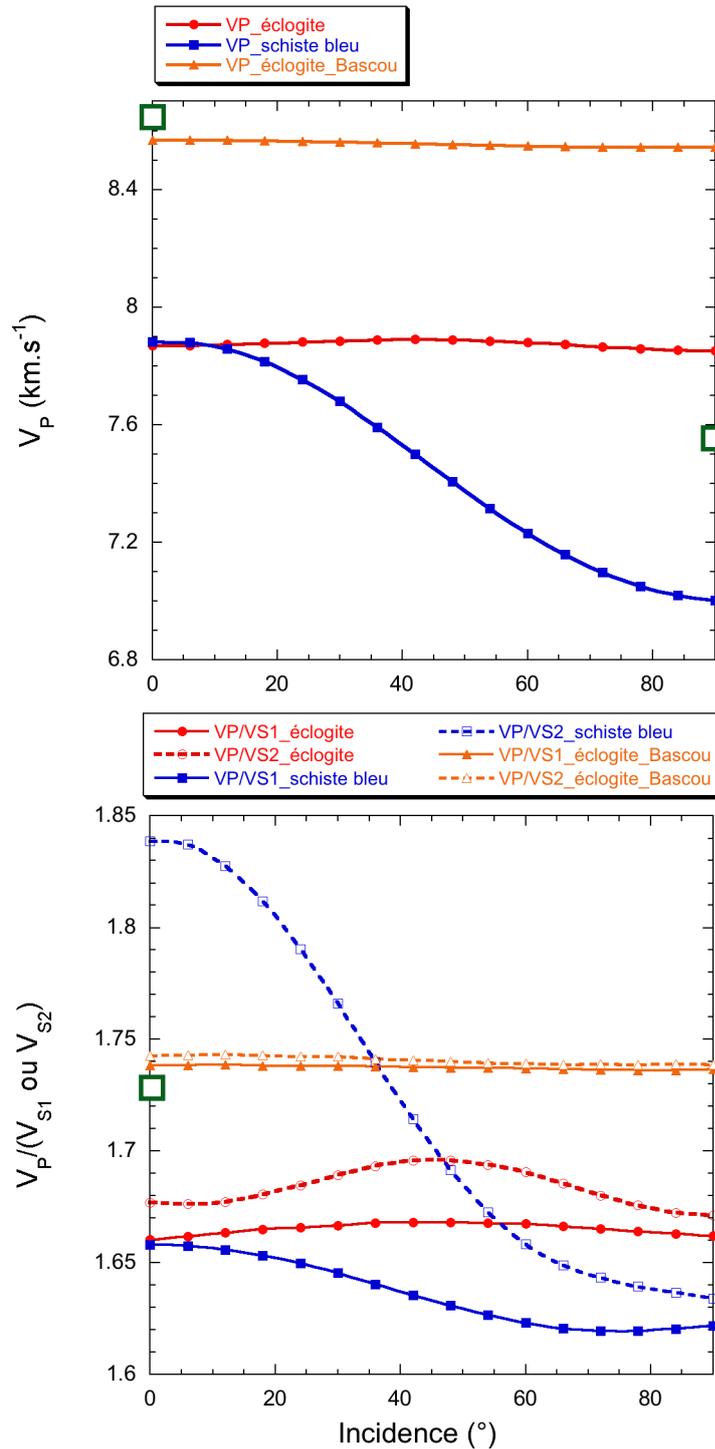


FIGURE 4.4 – Vitesses  $V_P$  et rapports  $V_P/V_S$  en fonction de l'incidence à la foliation pour le schiste bleu, l'éclogite à glaucophane et l'éclogite « sèche » (grenat-omphacite, Bascou *et al.*, 2001), le carré vert représente les vitesses  $V_P$  maximale et minimale et le rapport  $V_P/V_S$  isotrope pour la péridotite « sèche ». Les valeurs modèles de l'éclogite « sèche » sont obtenues avec les orientations préférentielles de l'éclogite à glaucophane, en modifiant les proportions des phases présentes.

Le haut de la figure 4.4 montre que les variations de vitesses  $V_P$  en fonction de l'incidence sont faibles pour les écloïtes. L'écloïte « sèche » (en orange, écloïte à omphacites et grenat, Bascou *et al.* (2001)) présente toutefois des vitesses plus élevées que l'écloïte hydratée (en rouge). Le schiste bleu présente, lui, une large gamme de vitesses entre 7 et 7.9 km.s<sup>-1</sup>. L'écloïte hydratée sera plus difficile à détecter car ses vitesses se trouvent exactement dans le champ de vitesses des péridotites. En revanche, le schiste bleu présente une gamme de vitesses un peu plus large, notamment avec des vitesses bien plus faibles que la minimale des péridotites.

Le schiste bleu présente une plus grande variabilité des rapports  $V_P/V_S$  (de 1.63 à 1.84) que l'écloïte à glaucophane (1.66 à 1.7). L'écloïte « sèche » (grenat-omphacite) présente des valeurs constantes autour de 1.74 qui sont similaires à la valeur déterminée pour la péridotite « sèche » (1.73). L'écloïte « sèche » n'a pas de minéraux hydratés, ceci explique pourquoi son rapport  $V_P/V_S$  reste proche de celui de la péridotite « sèche ». L'ajout d'une phase hydratée comme l'amphibole glaucophane à une écloïte modifie significativement son rapport  $V_P/V_S$ , par exemple, ce rapport est abaissé entre 1.66 et 1.7. Ainsi, sur les images tomographiques il sera plus facile de distinguer les schistes bleus et les écloïtes à glaucophane des péridotites du manteau.

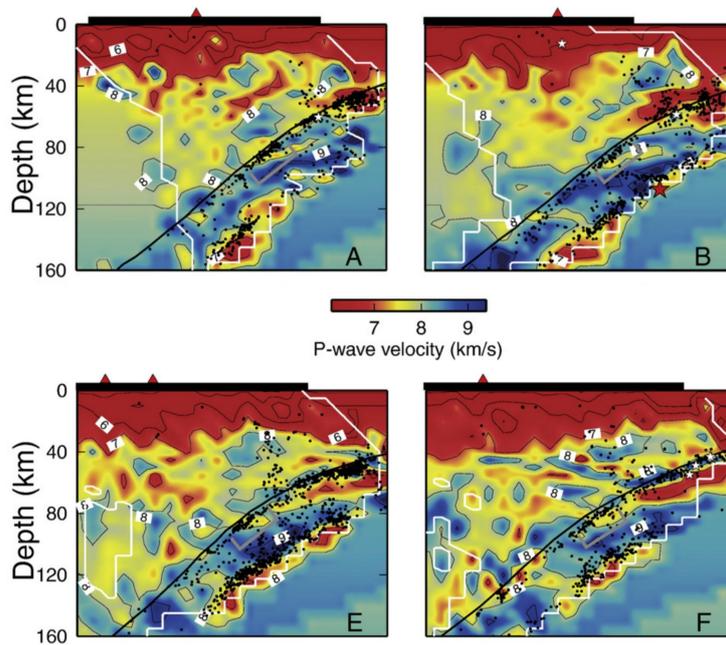
Nakajima *et al.* (2009) ont étudié la zone de subduction du Nord-Est du Japon dans la région d'Hokkaïdo (Fig. 4.5). Ils observent des contrastes forts des vitesses  $V_P$  jusqu'à 80 km ; au-delà, la croûte océanique devient presque invisible par rapport au manteau environnant. Sur les transects E et F, on suit des faibles vitesses ( $V_P$ ) jusqu'à 80 km de profondeur. Au-delà, quelques patches à 6-7 km.s<sup>-1</sup> sont visibles jusqu'à 120 km au maximum. Ces patches peuvent être attribués aux schistes bleus et écloïtes hydratées. Pour les ondes S, le contraste est plus important jusqu'à 120 km, il apparaît donc plus facile de suivre la transition schiste bleu à écloïte anhydre. Cependant, nos mesures montrent que pour les ondes P, il est possible de suivre la croûte jusqu'à 80 km de profondeur alors que pour les ondes S, le contraste de vitesse est plus faible pour les écloïtes et les écloïtes anhydres alors qu'il est fort pour les schistes bleus. Par conséquent, le modèle choisi n'explique pas la présence de zones de faibles vitesses en profondeur et le glaucophane

n'apporte pas les informations nécessaires pour comprendre les images tomographiques. Au-delà du champ de stabilité du glaucophane, d'autres phases doivent entrer en jeu pour interpréter les zones de faibles vitesses rémanentes ainsi que les contrastes élevés de  $V_S$  (Nakajima *et al.*, 2009). Ceci peut s'expliquer par la présence d'autres phases hydratées ou par des réactions chimiques (l'état d'oxydation couplé aux transferts de fluides et à de petites variations de température). En effet, certaines zones de subduction présentent des couches de faibles vitesses (LVL : Low Velocity Layer) qui ne peuvent être expliquées par la présence d'éclogites ou de schistes bleus. Toutefois, des mesures ultrasoniques à haute pression sur la lawsonite ont permis de montrer que ce minéral présente un module de cisaillement particulièrement faible (52.7(0.2) GPa  $\ll$  63.7(0.9) GPa pour le glaucophane) et pourrait donc être un bon candidat pour expliquer ces couches de faibles vitesses (Chantel *et al.*, 2010).

## 4.2 Anisotropie du coin de manteau

Les diverses mesures sismiques réalisées dans plusieurs zones de subduction rendent compte de retards importants des ondes S ainsi que d'une anisotropie parallèle à la fosse (Russo et Silver, 1994; Fischer et Wiens, 1996; Buttles et Olson, 1998; Park *et al.*, 2004; Kneller et van Keken, 2007; Behn *et al.*, 2007). Le manteau supérieur est anisotrope et jusqu'à présent son anisotropie était attribuée aux orientations préférentielles de l'olivine. Cependant, l'anisotropie forte parallèlement à la fosse en terme de retard des ondes S (1 à 2s) est difficile à expliquer seulement avec l'olivine. Les mesures sur serpentine semblent apporter une meilleure réponse quant aux décalages temporels élevés car la serpentine (antigorite) est plus anisotrope. Nous discuterons ceci en trois parties : la première sera exclusivement consacrée à l'antigorite, la seconde portera sur les serpentinites hydrofracturées, enfin, la troisième sera consacrée aux olivines en général.

Profils verticaux obtenus à partir des ondes P (Hokkaido, Japon)



Profils verticaux obtenus à partir des ondes S

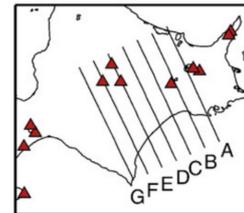
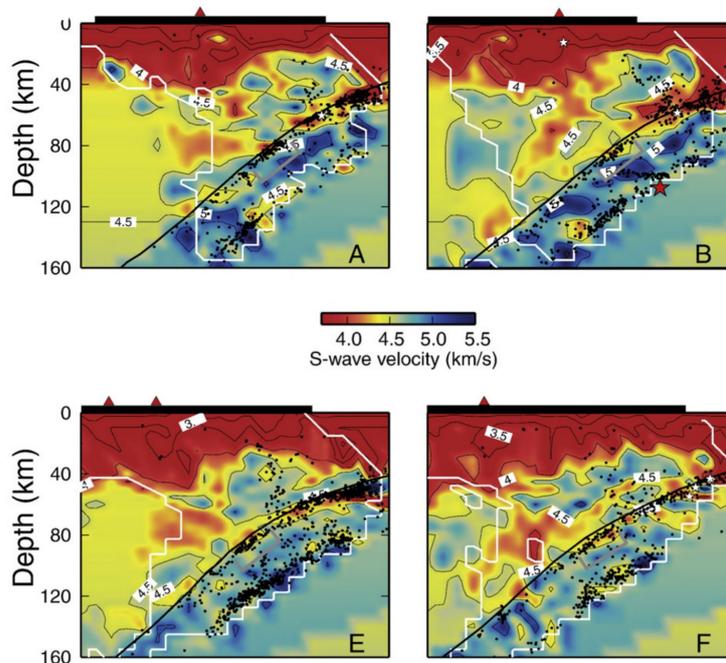


FIGURE 4.5 – Vitesses  $V_P$  et  $V_S$  dans la zone de subduction d'Hokkaido. Quelques zones de faibles vitesses des ondes P et S sont observées dans le coin de manteau au-delà de 80 km (couleur rouge sur les profils E et F). (Nakajima *et al.*, 2009)

### 4.2.1 Les orientations préférentielles de l'antigorite

Plusieurs études ont été réalisées récemment sur l'antigorite car sa forte anisotropie pouvait être incriminée dans le retard des ondes S et dans l'anisotropie parallèle à la fosse. Ces mesures ont été motivées en particulier par les études sismiques de Long et van der Hilst (2006) sur la zone de subduction de l'arc de Ryukyu au Japon. Les premières mesures d'orientations préférentielles ont été réalisées sur de la serpentine déformée en presse par Katayama *et al.* (2009). Nous avons ensuite mesuré les constantes élastiques et les orientations préférentielles de l'antigorite, afin de déterminer l'anisotropie de cette serpentine. Puis, des mesures sur une serpentine mylonitisée ont été faites par Soda et Takagi (2010) ainsi que des mesures sur la serpentinite des chaînes de montagnes sous-marines par Hirauchi *et al.* (2010) (Fig. 4.6).

Nos mesures montrent des vitesses rapides dans le plan  $a$ - $b$ , soit deux axes rapides :  $a$  et  $b$  (équivalent d'un système transverse isotrope). Les axes  $a$  et  $b$  s'alignent dans la foliation et l'axe  $c$ , axe lent, est perpendiculaire à la foliation. Hirauchi *et al.* (2010) obtiennent des LPO très proches de celles que nous obtenons mais ils observent l'axe  $b$  dans la linéation. L'axe lent est aussi perpendiculaire à la foliation. Katayama *et al.* (2009) mesurent des LPO semblables dans une serpentine déformée expérimentalement. Le plan  $a$ - $b$  (plan des feuillets) est parallèle à la foliation et à la direction préférentielle de cisaillement (le long de la plaque plongeante). Ils démontrent que l'axe  $a$  (suivant la linéation, parallèle à la plaque plongeante) est moins rapide que l'axe  $b$  (parallèle à la fosse). L'axe lent  $c$  est toujours orienté perpendiculairement à la foliation. Par contre, les mesures de Soda et Takagi (2010) sont un peu différentes : l'axe  $b$  est parallèle à la linéation, la dispersion de l'axe  $c$  est moins marquée que pour les autres études. Ceci ressemble à un système avec un seul axe rapide, comme pour l'olivine. Chaque étude a démontré ainsi une anisotropie forte de l'antigorite, quelle que soit la déformation subie. Cette anisotropie joue un rôle dans la propagation des ondes de cisaillement qui se séparent au passage d'une couche de serpentine.

Il est important de discuter ces résultats au regard des implications sismiques et en particulier de l'explication de l'anisotropie parallèle à la fosse (trench-parallel anisotropy,

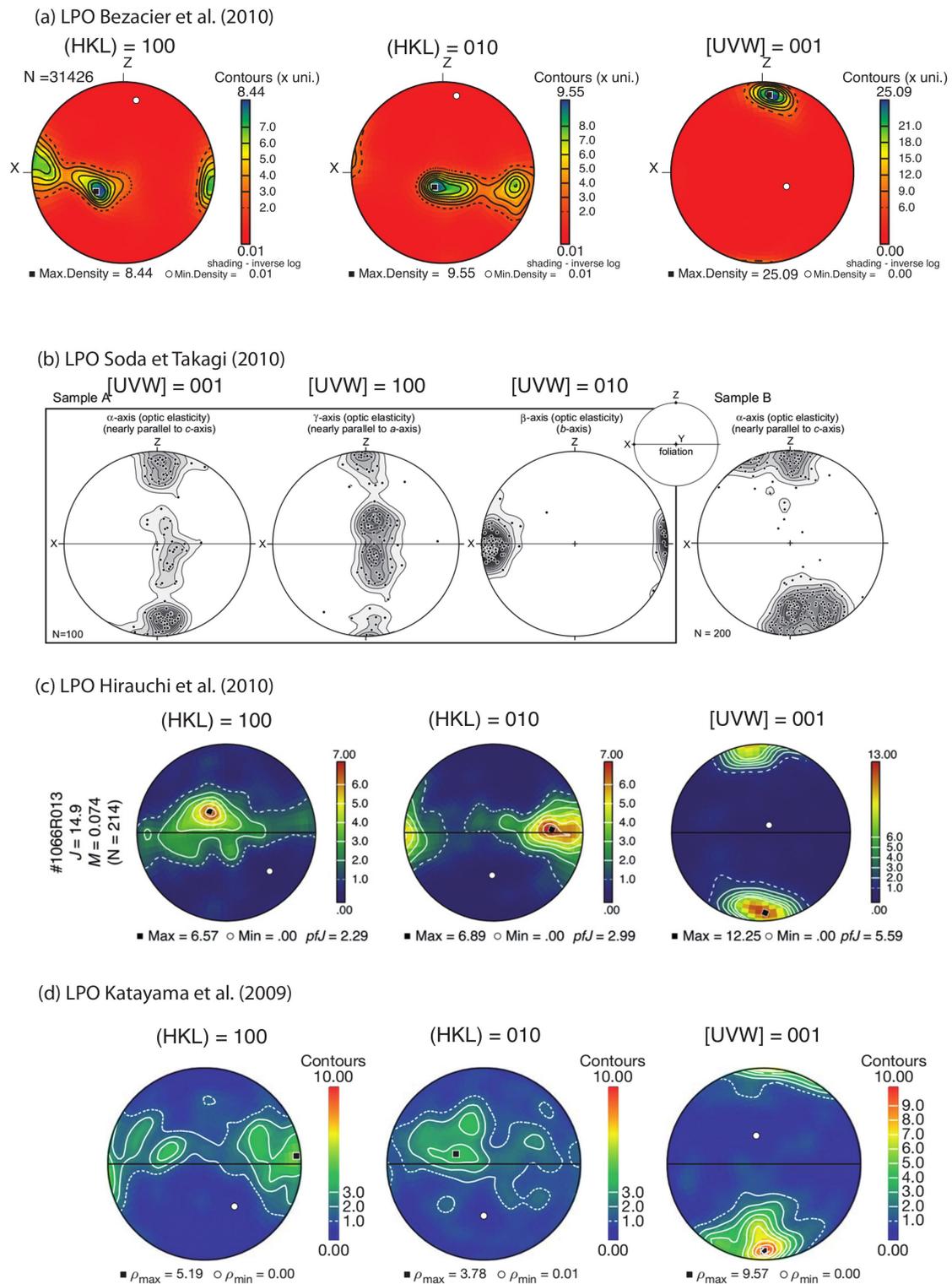


FIGURE 4.6 – Orientations préférentielles de l’antigorite (LPO). Les orientations préférentielles correspondent aux serpentines les plus déformées. (a) Bezacier *et al.* (2010), (b) Soda et Takagi (2010), (c) Hirauchi *et al.* (2010), (d) Katayama *et al.* (2009)

Long et van der Hilst (2006)). Katayama *et al.* (2009) proposent un modèle de couche serpentinisée avec une foliation parallèle au plan de subduction. De cette manière, un rai sismique qui arrive verticalement à la foliation, échantillonne la couche serpentinisée anisotrope et les ondes S sont ainsi séparées : l'une se déplace à grande vitesse parallèlement à la fosse et l'autre plus lente se déplace le long du plan de subduction. Toutefois, en général les rais sismiques n'arrivent pas tous verticalement et ceci dépend aussi de la localisation de la source. En effet, certains rais sismiques sont verticaux (Long et van der Hilst, 2006) et d'autres auront une incidence variable à la foliation proposée (Fig. 4.7). C'est l'objet de l'article 2. Notre étude prend en compte la propagation des ondes sismiques ainsi que leur incidence à la foliation. Par conséquent, si on considère le modèle proposé par Katayama *et al.* (2009), l'incidence à la foliation des rais issus de séismes locaux ou de télé-séismes est variable et entraîne donc des décalages importants. Il en résulte de faibles décalages pour une incidence élevée à la foliation c'est-à-dire pour les télé-séismes. A l'opposé, de forts décalages pour les séismes locaux sont attendus pour de faibles incidences à la foliation. Les observations de Long et van der Hilst (2006) montrent un décalage moyen de 1 à 1.5s dans l'arc quel que soit le type de séismes. Ainsi, le modèle géométrique simple avec une couche de serpentinite foliée parallèle à la plaque subduite (Katayama *et al.*, 2009) n'explique pas les observations. Nous proposons donc une variation de la foliation sous forme de plis plurikilométriques (incidence variable du rai sismique), ainsi le décalage moyen sera de  $0.055 \text{ s.km}^{-1}$ , ceci rend envisageable des plis d'une vingtaine de kilomètres d'épaisseur, soit un décalage de 1.1 s en moyenne.

Il existe une autre ombre au raisonnement de Katayama *et al.* (2009). En effet, l'étude de Long et van der Hilst (2006) se concentre sur l'arc de Ryukyu et la figure présente l'ensemble des rais sismiques pour les séismes locaux (en gris) et les télé-séismes (en noir). En observant les distances à la fosse, il semble que les rais représentés n'échantillonnent pas le coin de manteau serpentinisé. Ceci est donc discutable et ne concerne donc peut-être pas le coin de manteau total, ni l'anisotropie parallèle à la fosse. Ainsi, la serpentine pourrait avoir une influence modérée sur les retards sismiques observés ainsi que sur l'anisotropie parallèle à la fosse. Mais on ne sait toujours pas à l'heure actuelle quelle autre phase

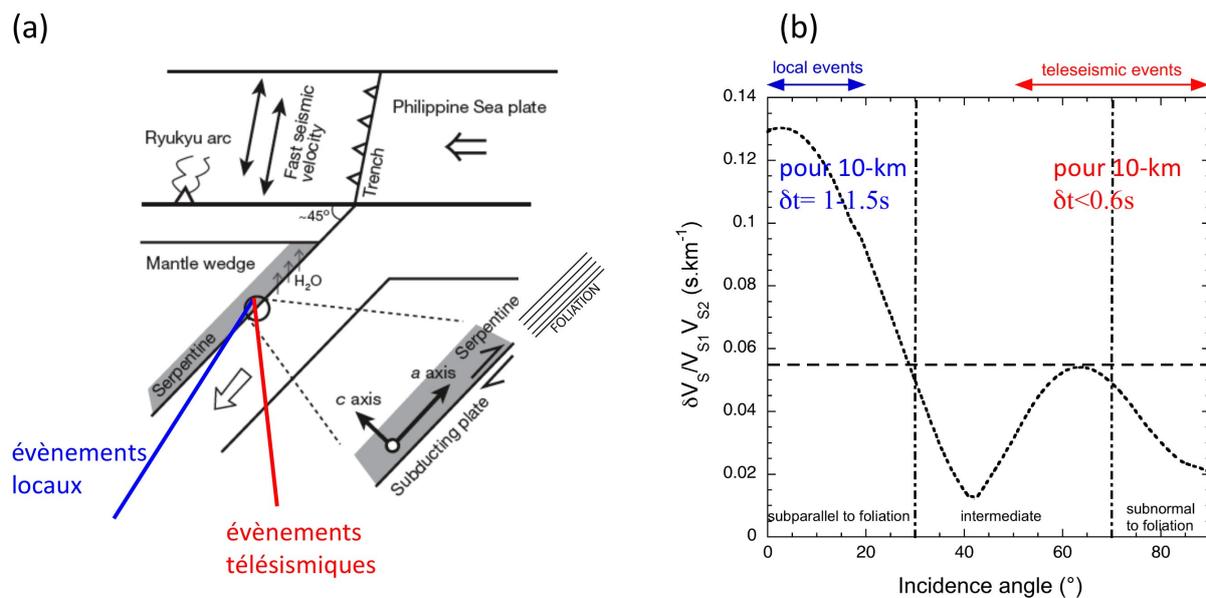


FIGURE 4.7 – (a) Modèle de Katayama *et al.* (2009) présentant les « chemins » suivis par les rais sismiques provenant des séismes locaux et des télé-séismes, (b) Interprétation des décalages par l'incidence à la foliation.

pourrait être à l'origine de ces retards importants. Des mesures à haute pression ont été réalisées sur l'antigorite et l'anisotropie de la serpentine diminue avec la pression. La pression n'a donc pas d'influence majeure sur l'anisotropie. Toutefois, l'étude de Bellesiles *et al.* (2009) prouve la présence de deux orientations distinctes d'anisotropie pour la zone de subduction de l'Alaska. Il faut toutefois rester vigilant sur le chemin suivi par les rais sismiques pour être sûr qu'ils ne passent pas à côté du coin de manteau serpentinisé.

#### 4.2.2 Les serpentinites hydro-fracturées (« fluid-filled cracks »)

Ce passage porte sur une étude récente réalisée par Healy *et al.* (2009) sur les serpentinites hydro-fracturées. Cette étude tente d'expliquer l'anisotropie sismique des axes rapides parallèlement à la fosse. Les mesures de terrain ont montré la présence d'hydrofractures dans les roches subductées (serpentinites et schistes bleus) et de nouveau exhumées en surface dans les Alpes. Pendant la déshydratation d'une roche, les hydrofractures sont produites en continu du fait de la déformation ductile, du fluide et de la formation de veines fragiles. Selon Healy *et al.* (2009), les hydrofractures ont une influence sur les propriétés élastiques de la serpentinite en profondeur et ceci a été modélisé par des fractures

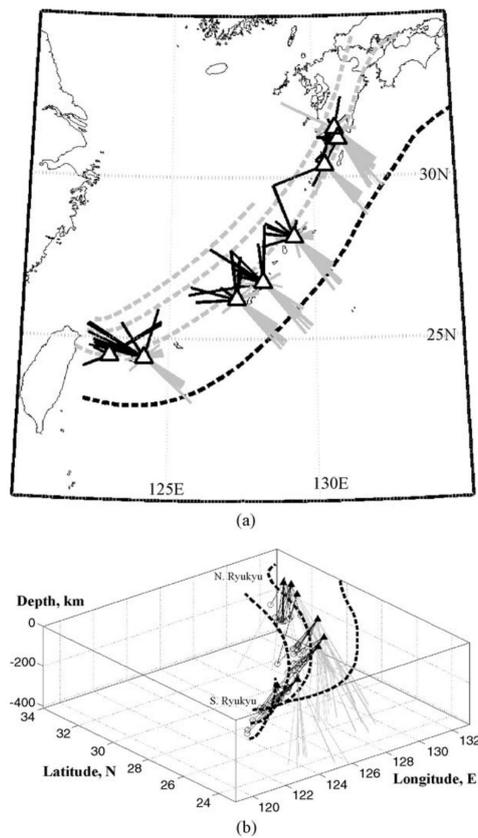


FIGURE 4.8 – Trajets suivis par les rais des séismes locaux (en gris) et des télé-séismes (en noir). Il se trouve que les acquisitions sismiques échantillonnent une zone éloignée du coin de manteau serpentinsé.

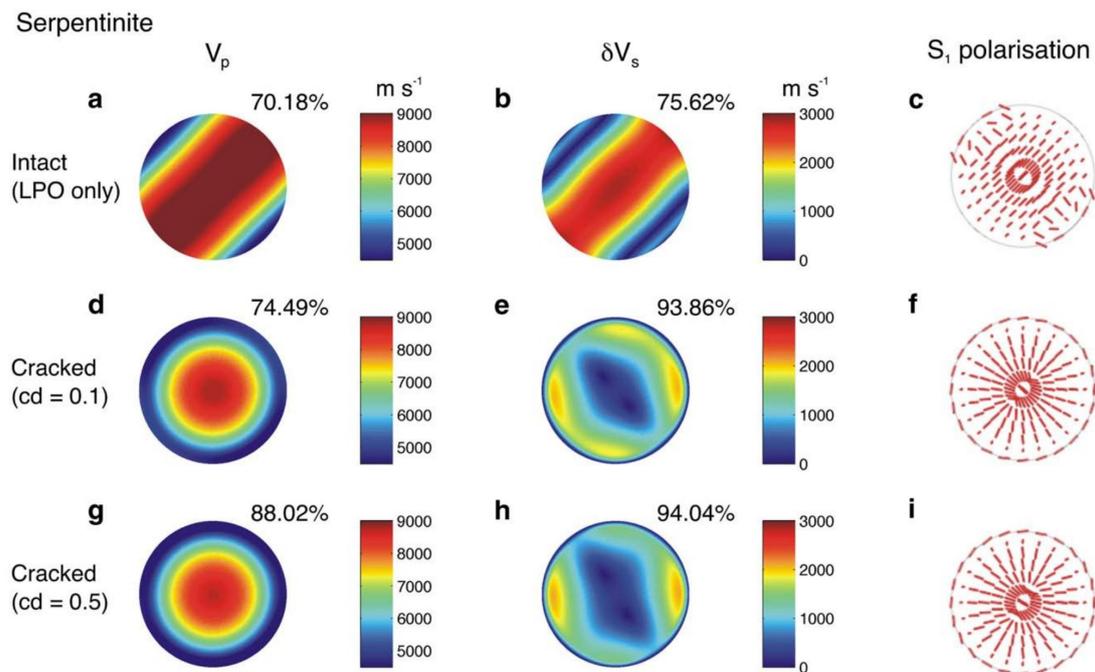


FIGURE 4.9 – Evolution de l’anisotropie des ondes S et P et de la polarisation des ondes  $S_1$  en fonction de la densité de fractures. Pour la serpentinite, les vitesses élevées des ondes P sont parallèles au plan de subduction orienté sur une diagonale bas-gauche haut-droit. La polarisation des ondes  $S_1$  est perpendiculaire à la fosse pour une onde S se propageant verticalement en traversant le plan de subduction. Lorsque la roche se déshydrate et que le nombre de fractures augmente,  $V_P$  est maximum horizontalement le long du plan et les ondes  $S_1$  sont polarisées parallèlement à la fosse.

formant un angle de  $45^\circ$  avec la foliation. L’étude montre une rotation des axes rapides des ondes P et  $S_1$  qui deviennent parallèles à la fosse pour les stations sismiques situées au-dessus du coin de manteau (Fig. 4.9). En effet, les LPO varient beaucoup lorsqu’on ajoute des hydro-fractures (la densité de fractures est de 0.5) et l’anisotropie augmente de 70% à 88% pour les ondes P, et de 75% à 94% pour les ondes S. De plus, la polarisation des ondes  $S_1$  évolue de perpendiculaire à la fosse à parallèle lorsqu’il y a des fractures.

Ceci est une nouvelle approche qui explique l’anisotropie autrement que par de fortes contraintes, la présence d’eau (voir le paragraphe 4.2.3) ou de flux de matières parallèlement à la fosse. Toutefois, il faut une orientation particulière des fractures à  $45^\circ$  de la foliation pour obtenir la forte anisotropie parallèle à la fosse. En effet, lorsque les orientations préférentielles sont parallèles au plan de subduction et qu’on ajoute des plans de fractures horizontaux, l’intersection est sub-horizontale et sa direction est parallèle à la fosse. On obtient donc une anisotropie parallèle à la fosse. Ce modèle est confronté au

même problème que Katayama *et al.* (2009) parce que les rais passent à côté du coin de manteau serpentinisé.

### 4.2.3 Le rôle de l'olivine

A l'instar des serpentines, l'olivine apparaît comme une bonne candidate pour expliquer les retards des ondes S et l'anisotropie parallèle à la fosse (à proximité de la fosse) observée dans plusieurs zones de subduction (Java-Sumatra (Hammond *et al.*, 2010), Andes et Iles Mariannes (Kneller et van Keken, 2007), arc de Ryukyu (Japon, (Long et van der Hilst, 2006)). Pour le monocristal d'antigorite, l'anisotropie des ondes S est bien plus importante ( $AV_S=75\%$ ) que celle du monocristal d'olivine ( $AV_S=18\%$ ,  $a$  est l'axe rapide et  $b$  est l'axe lent Ben Ismail et Mainprice (1998)). Néanmoins, deux types d'olivine peuvent être discutées pour le coin de manteau :

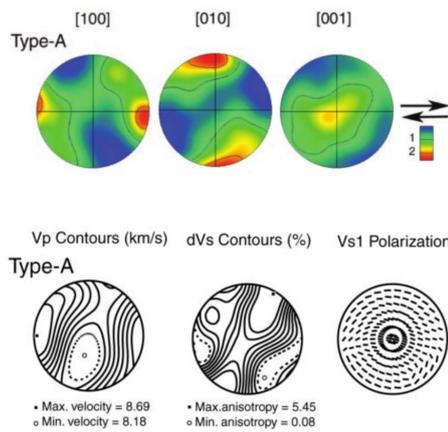
- l'olivine de type A (faible en eau et contrainte faible) : l'axe [100] est parallèle au plan de cisaillement et le plan (010) est sub-parallèle à ce même plan. La polarisation de l'onde  $S_1$  (la plus rapide) est parallèle à l'écoulement (le long de la plaque plongeante) donc perpendiculaire à la fosse.

- l'olivine de type B (riche en eau et contrainte forte) : l'axe [001] est parallèle au plan de cisaillement et le plan (010) est parallèle à ce même plan. La polarisation de l'onde  $S_1$  est perpendiculaire à l'écoulement donc parallèle à la fosse (Fig. 4.10). Ceci peut donc être mis en lien avec l'anisotropie parallèle à la fosse.

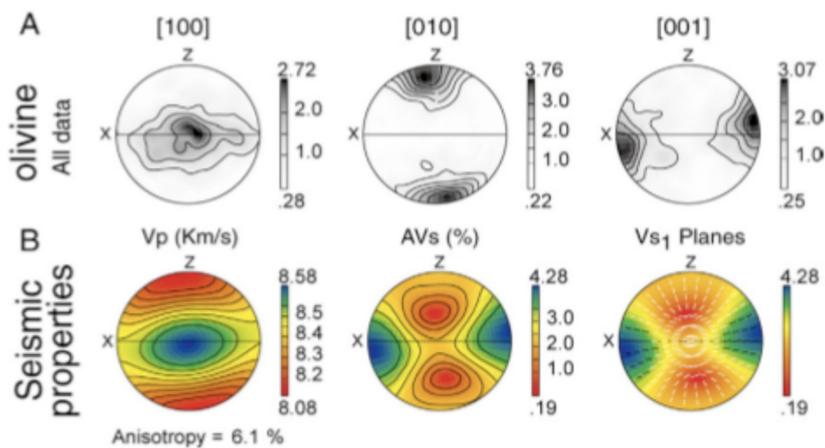
Les mesures de fabriques réalisées pour l'article sur l'antigorite (Bezacier *et al.*, 2010) peuvent être comparées aux mesures de fabriques sur l'olivine (Fig. 4.10). Ceci couplé aux constantes élastiques donne comme anisotropie des ondes S :  $AV_{S,moyen} < 10\%$  pour les agrégats d'olivines de type A et B, et  $AV_S=50\%$  pour la serpentinite antigorite. Ainsi, le retard des ondes S sera un peu plus faible pour l'olivine comparativement à la serpentine et donc n'expliquera pas les décalages de 1 à 2s, sauf si on considère une couche de péridotite déformée de 100 à 150 km d'épaisseur (Fig. 4.11).

En terme de délais (pour ce qui concerne l'arc de Ryukyu), pour atteindre 1 à 2s de délais entre les ondes S, en utilisant les anisotropies de la serpentinite et de la péridotite

Olivine type A (Jung and Karato 2001)



Olivine type B (Tasaka et al. 2008)



Antigorite (Bezacier et al. 2010)

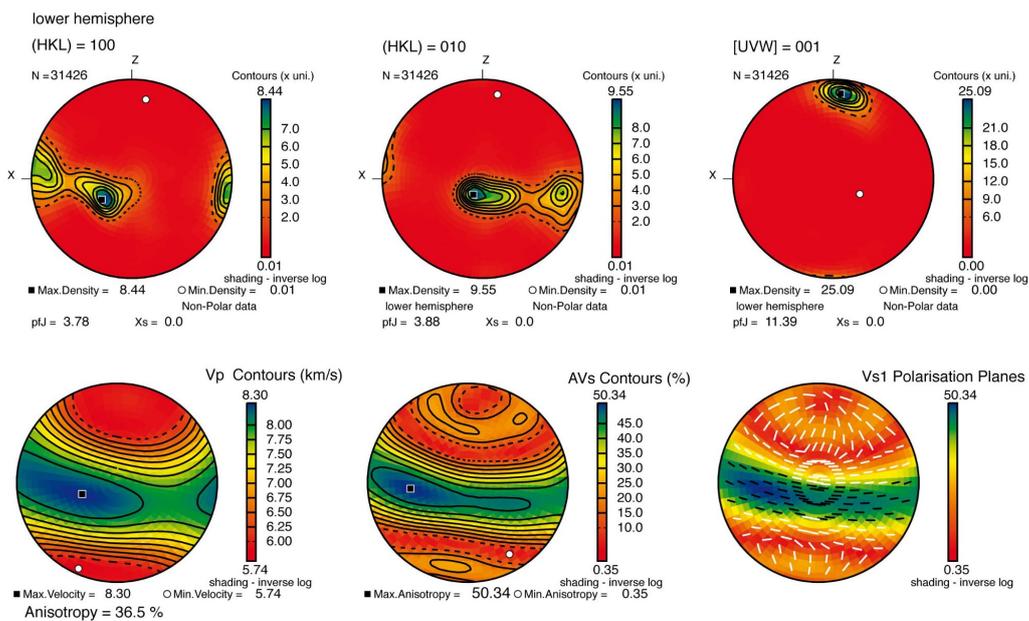


FIGURE 4.10 – Orientations préférentielles et anisotropie de l'olivine de type A (Jung et Karato, 2001), de type B (Tasaka *et al.*, 2008) et de l'antigorite (Bezacier *et al.*, 2010). X correspond à la linéation et le plan XY est le plan de foliation.

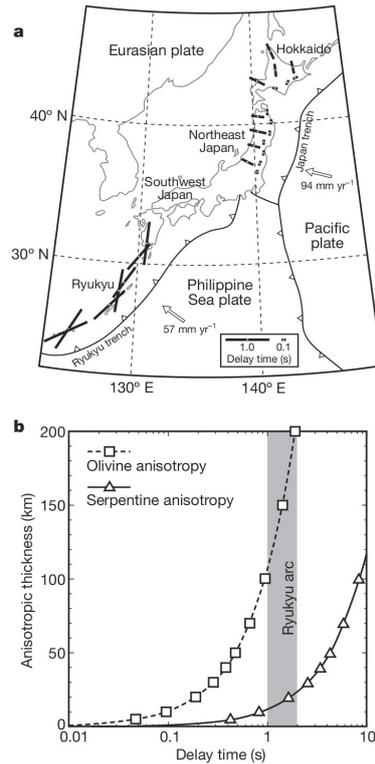


FIGURE 4.11 – Observations du shear-wave splitting dans la subduction de l’arc de Ryukyu et comparaison des modèles olivine et serpentine. (Katayama *et al.*, 2009)

à olivine de type B, le modèle propose une couche d’épaisseur de moins de 50 km pour la serpentinite et de plus de 100 km pour la péridotite (Fig. 4.11). Une couche de 150 km d’épaisseur de péridotite pourrait être présente dans le coin de manteau et l’olivine de type B expliquerait l’anisotropie parallèle à la fosse.

De même, l’étude réalisée par Kneller *et al.* (2008) explique les retards élevés pour des séismes locaux pour l’olivine de type B ( $AV_{S,max} < 10\%$ ) mais laisse en suspens les retards des ondes télésismiques (il faut un minéral beaucoup plus anisotrope pour atteindre des retards de l’ordre d’1s). Les mesures réalisées précédemment nous permettent de comprendre un peu mieux les zones de subduction et d’interpréter les images tomographiques. Toutefois, l’olivine de type B reste une bonne candidate pour le coin de manteau plus profond, aux pressions auxquelles l’antigorite pourrait disparaître. Elle permet aussi d’expliquer l’anisotropie parallèle à la fosse. Afin d’éclaircir les mécanismes de déformation dans les zones de subduction, les paramètres élastiques doivent aussi être reliés à la déformation. Pour cela, le paragraphe suivant s’intéressera aux mesures de déformations réalisées sur la serpentine (l’antigorite). En effet, ce matériel étant plutôt mou, il peut se

déformer assez facilement et donc influencer sur la sismicité.

## 4.3 Le couplage sismique et les zones de faibles vitesses

### 4.3.1 Lien entre la serpentine et le couplage sismique

Dans cette partie, on s'intéressera aux mesures de déformation sur les serpentines (voir le manuscrit de thèse, Hilairet (2007)). En effet, les matériaux de faible viscosité comme les serpentines se déforment plus facilement et donc ont un rôle à jouer dans la répartition de la déformation et des contraintes en générale, en particulier si leur volume atteint un seuil critique. Le changement dans le comportement rhéologique a lieu pour un volume de 10 à 15% de serpentines (Escartin *et al.*, 2001).

Les études sismiques présentées au chapitre 3 démontrent l'existence d'un coin de manteau serpentinisé et d'une couche de serpentinites au-dessus de la plaque plongeante dans la plupart des zones de subduction. Les mesures réalisées par Hilairet *et al.* (2007) indiquent que les serpentines ont une très faible viscosité à HP-HT. Les équations d'état et les propriétés élastiques (Hilairet *et al.*, 2006a,b; Bezacier *et al.*, 2010) suggèrent que les serpentinites sont présentes en grande quantité dans les zones de subduction. Il est important de s'intéresser aux processus de déformation sur différentes échelles de temps comme par exemple ceux des échelles de temps de la convection dans le manteau ( $10^{-14}$  à  $10^{-9}$  s $^{-1}$ ). Le manque de données de rhéologie des serpentines à haute pression a limité les études des conditions dans lesquelles la présence de serpentinites peut affecter la dynamique du coin de manteau. Il s'agit donc d'évaluer la quantité de déformation transmise dans le coin de manteau, l'entraînement de la couche de serpentinites et les vitesses de fluage des serpentinites par rapport aux vitesses de déshydratation et d'hydratation du manteau.

Les contraintes de fluage permises par une couche de serpentinites, avec gradient de température modérément élevé à  $10^{-10}$  s $^{-1}$  (Conder, 2005) sont proches de 80 MPa alors qu'elles ont inférieures à 10 MPa pour  $10^{-14}$  s $^{-1}$ . Les ordres de grandeur de fluage des serpentinites sont bien plus faibles que ceux de l'olivine, du pyroxène ou du plagioclase (Fig.

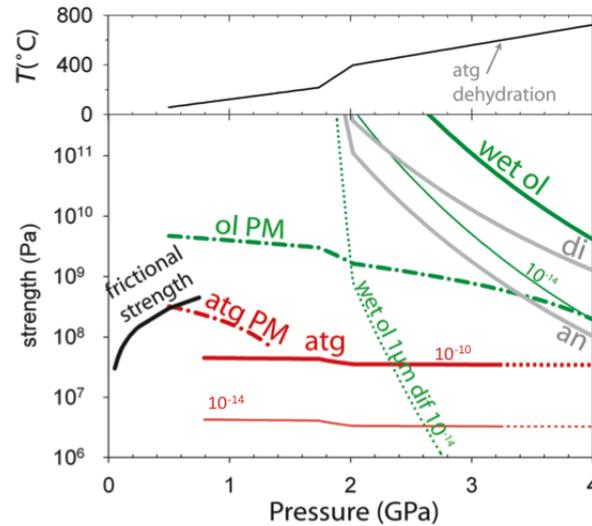


FIGURE 4.12 – Comparaison des contraintes de fluage dans l’antigorite (rouge) avec celles de l’olivine (wet ol, vert), du pyroxène (di) et du plagioclase (an) le long de la surface d’une plaque en subduction. Les lois de fluage sont extrapolées à des vitesses de déformation de  $10^{-10} s^{-1}$  (courbes épaisses continues : mécanisme de déformation par glissement de dislocation ; épaisses discontinues : mécanisme de Peierls) et  $10^{-14} s^{-1}$  pour l’antigorite et l’olivine (traits continus fins). (Hilaret *et al.*, 2007)

4.12). Ainsi, les contrastes de rhéologie importants peuvent être liés à une serpentinitisation incomplète à la surface de la plaque subductante. La répartition des contraintes est donc hétérogène et cela augmente le potentiel sismogénique de la région (Hilaret *et al.*, 2007; Hilaret et Reynard, 2009).

Pour des contraintes de 10 à 100 MPa, le fluage des serpentinites pourrait être responsable de l’établissement d’un coin très visqueux et froid dans les zones de subduction à flux de chaleur réduit comme Honshu ou l’Alaska (Van Den Beukel et Wortel, 1988; Wada *et al.*, 2008). Ceci nécessite une zone de faible température et est incompatible avec les modèles de rhéologie de l’olivine à hautes températures. En effet, avec ces faibles températures et cette rhéologie, la viscosité trop élevée interdit la déformation et pourrait provoquer un couplage fort entre 30 et 200 km de profondeur avec la plaque subductante. Mais ce n’est pas plausible puisque la subduction a bien lieu et la sismicité s’atténue fortement au delà de 30 à 50 km de profondeur. Ainsi, une couche serpentinitisée accommodant la déformation rassemble les observations des flux de chaleur, des contraintes et du découplage sismique.

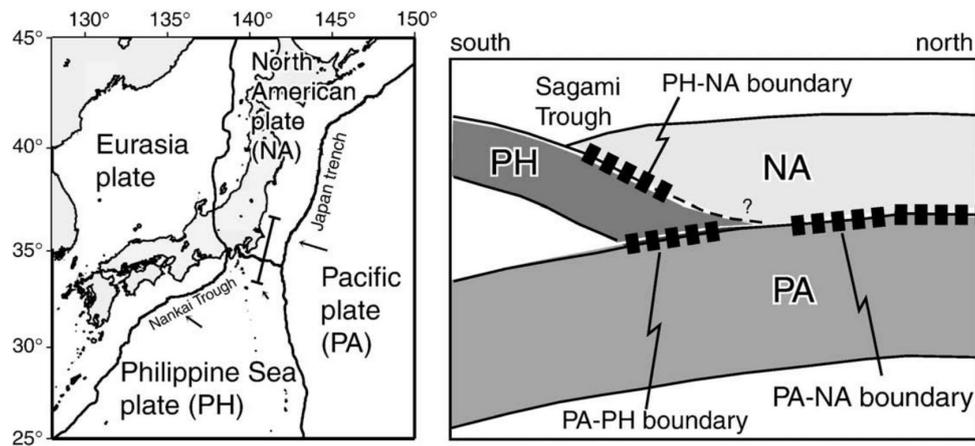


FIGURE 4.13 – Point triple du Japon, subduction des trois plaques : plaque Pacifique (PA), plaque Nord Américaine (NA) et plaque des Philippines (PH).

Le couplage sismique ou le couplage interplaque est contrôlé par plusieurs paramètres : les vitesses absolues de la plaque supérieure perpendiculaire à la fosse, l'âge de la plaque subductante (Uyeda et Kanamori, 1979; Peterson et Seno, 1984), la température (Hyndman et Wang, 1993) et les sédiments non consolidés (Oleskevich *et al.*, 1999). Récemment, des mesures haute résolution du couplage interplaque ont montré une distribution hétérogène du couplage sur une seule et même zone de subduction. Ces observations ont amené Uchida *et al.* (2009) à étudier de plus près ces divers facteurs. Cette étude a été menée sur la zone Kanto (Nord-Est du Japon) où trois limites de plaques sont présentes (point triple) : la plaque Pacifique (PA) ainsi que la plaque des Philippines (PH) subductent toutes les deux sous la plaque Nord Américaine (NA) (Fig. 4.13). Ceci signifie que la plaque se situant sur la plaque Pacifique change de structure de la plaque NA à la plaque PH. Par ailleurs, la sismicité est complexe dans cette zone, avec des séismes de magnitude supérieure à 7 au Nord et une sismicité plus faible, sans séismes  $M > 7$  au Sud. La double subduction présentée rassemble ici l'unique opportunité d'étude de l'influence de l'état thermique de la plaque subductante sur le couplage.

Afin de déterminer le couplage, il faut calculer tout d'abord le glissement. La loi proposée par Nadeau et Johnson (1998) permet d'estimer le glissement cumulé en fonction du moment sismique :  $\log(d) = -2.36 + 0.17\log(M_0)$  où  $d$  est en cm et  $M_0$  en dyne.cm. En utilisant ensuite le taux de convergence de la plaque ( $v_0$ ) et le taux de glissement ( $v$ ),

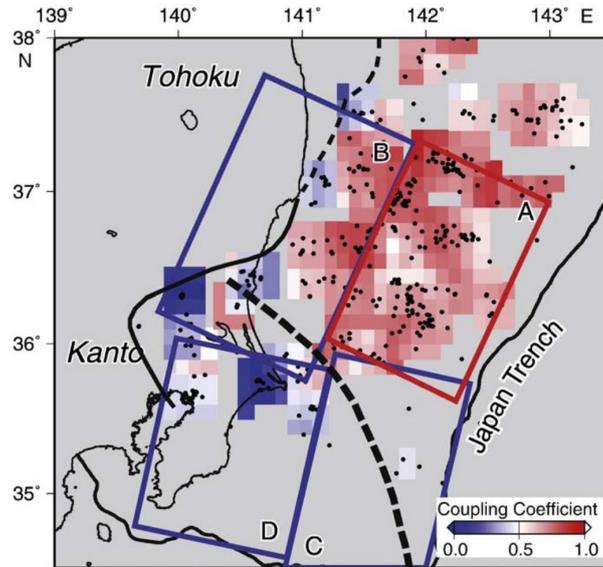


FIGURE 4.14 – Coefficient de couplage pour la zone triple du Japon : plaques des Philippines, Américaine et Pacifique.

on obtient le coefficient de couplage ( $c$ ) :  $c = (\nu - \nu_0)/\nu_0$ . Un coefficient de couplage nul indique que la faille glisse doucement à son taux à long terme alors qu'un coefficient de 1 indique que la faille est bloquée, ce qui génère des contraintes qui seront relâchées sous forme de tremblements de terre ultérieurement. La figure 4.14 montre ainsi la dispersion du couplage pour la zone étudiée. En particulier,  $c$  est faible au Sud en conséquence d'un glissement rapide et d'une convergence lente, alors que  $c$  est élevé au Nord, dû à un glissement lent et une convergence rapide.

### 4.3.2 Les serpentines et l'origine des zones de faibles vitesses

Les calculs de vitesses permettent d'obtenir des images tomographiques mettant en évidence des régions de faibles vitesses entre 0 et 30 km de profondeur, à proximité des limites de plaques, assimilées à de la croûte. Par ailleurs, on observe aussi une zone de faible vitesse au-dessus de la plaque PA dans la région où la plaque PH subducte (Fig. 4.15). Cette zone présente de faibles vitesses à la fois pour les ondes P et S, le rapport  $V_P/V_S$  varie entre 1.75 et 1.90 et le couplage est faible. De plus, cette zone de faibles vitesses n'existe pas (ou n'a pas été détectée) pour la subduction inférieure de la plaque Pacifique (PA) sous la plaque Nord Américaine (NA). Les mesures réalisées dans cette

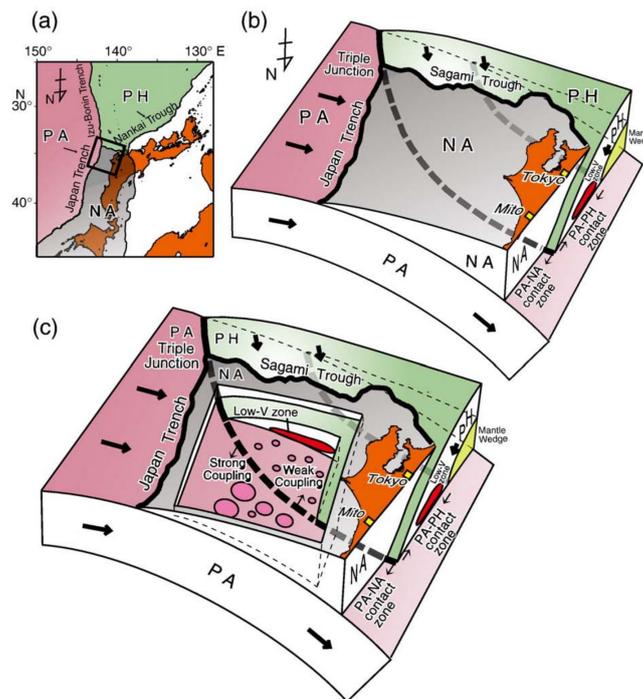


FIGURE 4.15 – Bloc diagramme 3D du point triple entre la plaque Pacifique (PA), la plaque Philippines (PH) et la plaque Nord Américaine (NA). La zone de faible vitesse est représentée en rouge. (Uchida *et al.*, 2009)

thèse (Fig. 4.1) permettent d'estimer un pourcentage de serpentinitisation pour les vitesses des ondes P observées ( $V_P < 7.2 \text{ km.s}^{-1}$ ) : on obtient environ 80% de serpentinitisation dans l'hypothèse isotrope. Cette valeur est assez élevée et on peut l'expliquer par la présence de fluides qui abaissent significativement les vitesses sismiques.

Une autre étude menée par Kamimura *et al.* (2002) permet d'attribuer les roches ou minéraux aux zones de faible vitesse détectées. Une chaîne de volcans de boue serpentineuse a été détectée à l'aplomb de la subduction le long de la fosse Izu-Bonin en pleine mer (Leg 125 ODP, zone située au Sud de la zone Kanto). Cette zone présentant les mêmes vitesses a été interprétée comme de la péridotite serpentinisée par Kamimura *et al.* (2002). Ce groupe a aussi détecté les mêmes vitesses ( $V_P = 6.4-6.8 \text{ km.s}^{-1}$ ) lors d'études de la zone Izu-Bonin. Ces vitesses correspondent à une serpentinitisation supérieure à 100% mais ce résultat n'est pas physique. On peut expliquer cette valeur par l'anisotropie non prise en compte mais aussi probablement par la présence de fluides qui abaissent les vitesses. Dans cette zone, peu de gros séismes ont eu lieu ( $M > 7$ ) entre 0 et 100 km et beaucoup plus à plus grande profondeur ( $> 400 \text{ km}$ ). Pour mieux comprendre ces formations de serpentine

(diapirisme), une étude de sismique réflexion/réfraction a été menée dans cette zone, avec deux transects : perpendiculaire et parallèle à la fosse. Les mesures ont montré la présence d'une fine couche entre les deux plaques, caractérisée par une faible vitesse juste à proximité du diapir de serpentine. Ce matériel de faible vitesse est interprété comme du chrysotile, qui est une phase de basse température. Les mesures de coefficient de friction montre que le chrysotile a un coefficient  $\mu$  de 0.2 qui entraîne un faible couplage alors que l'antigorite et la lizardite ( $\mu > 0.4$  de 25 à 194°C) entraînent un fort couplage (Moore *et al.*, 1997). Les récentes mesures sur serpentines donnent un coefficient de friction pouvant atteindre 0.55 à haute température au delà de 100°C pour le chrysotile (Moore *et al.*, 2004) et plus faible pour l'antigorite et la lizardite. En effet, Chernak et Hirth (2010) montrent que ce coefficient est de 0.15 pour l'antigorite en comparaison avec  $\mu = 0.5-0.85$  à température ambiante (Reinen *et al.*, 1994). Ainsi, lizardite et antigorite pourraient jouer un rôle de lubrifiant et donc faire décroître sensiblement l'activité sismique le long de la zone de subduction. Les mesures d'élasticité sur l'antigorite réalisées dans cette thèse confirment la présence d'antigorite dans les zones de faibles vitesses ainsi qu'une faible sismicité.

#### 4.4 Les tremors non volcaniques

Depuis quelques années, des tremors non volcaniques sont observés dans les zones de subduction et sont associés à un glissement lent (Shelly *et al.*, 2006; Obara, 2002; Rogers et Dragert, 2003). Etant donné le rôle de lubrifiant de la serpentine, la question de savoir si ce glissement lent est associé à de la serpentine reste ouverte. Les tremors volcaniques (ou microséismes profonds basse fréquences, DLF (deep low-frequency) en anglais) sont associés à la remontée de magma du manteau vers la croûte inférieure et suggèrent une migration de fluides. Ces événements DLF ont lieu à des profondeurs proches de celle du Moho et sont responsables de forts tremblements de terre. Suite au gros tremblement de terre de Kobe (1995), le Japon s'est équipé d'une multitude de sismographes à haute sensibilité afin de promouvoir une recherche avancée sur la sismicité du Japon et en particulier la micro-sismicité. Ce réseau de sismographes permet d'enregistrer pour la première fois les tremors non volcaniques au Sud-Ouest du Japon (Obara, 2002). Ils se

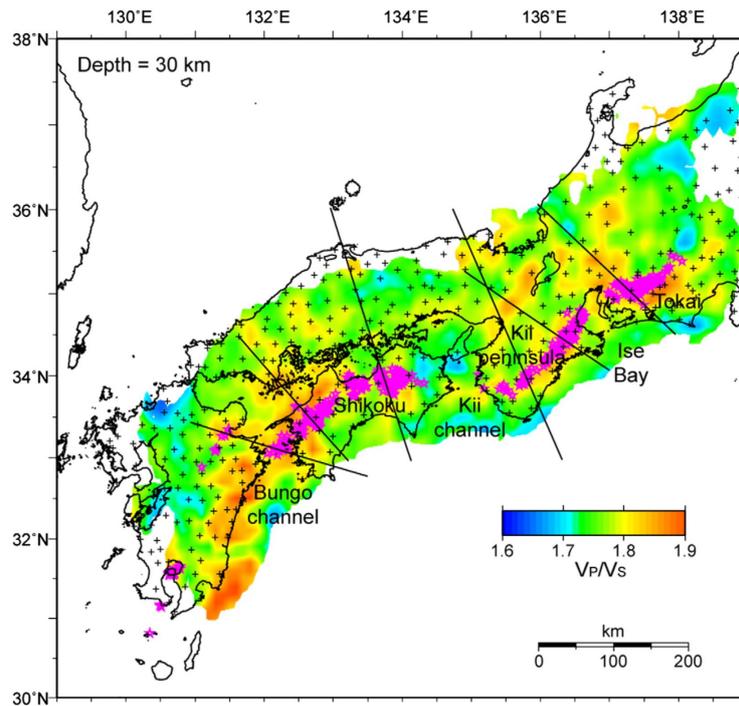


FIGURE 4.16 – Cartographie à la profondeur de 30 km des rapports  $V_P/V_S$ . Les étoiles violettes représentent les tremors. Les signes + représentent les stations sismiques. (Matsubara *et al.*, 2009)

situent en profondeur (jusqu'à 30 km) à proximité des zones de fort tremblements de terre ( $M > 8$ ) et sont caractérisés par une activité qui peut durer de quelques heures à plusieurs semaines. Ils se reproduisent généralement tous les trois à six mois. Ces tremors ont été aussi observés dans la zone des Cascades et corrélés au glissement lent de la plaque (« séismes lents »). Leur source peut couvrir une zone de plus de 600 km le long de la zone de subduction. La source n'est pas homogène sur 600 km mais est représentée par des petits clusters. Les observations indiquent que la zone de source de ces tremors est bloquée mais qu'il y a du glissement de temps en temps à intervalles réguliers (Obara *et al.*, 2004).

Récemment, ces tremors du Sud-Ouest du Japon ont été localisés dans des zones où le rapport  $V_P/V_S$  est élevé (Matsubara *et al.*, 2008; Honda et Nakanishi, 2003). La figure 4.16 montre l'association des tremors à 25-35 km de profondeur avec le fort rapport  $V_P/V_S$  (entre 1.8 et 1.9). Plusieurs coupes ont été faites le long du Japon Sud-Ouest afin de mieux comprendre le lien entre tremors et rapport  $V_P/V_S$  élevé (Figure 4.17).

Dans la région de Shikoku, les tremors se situent au niveau des zones de fort rap-

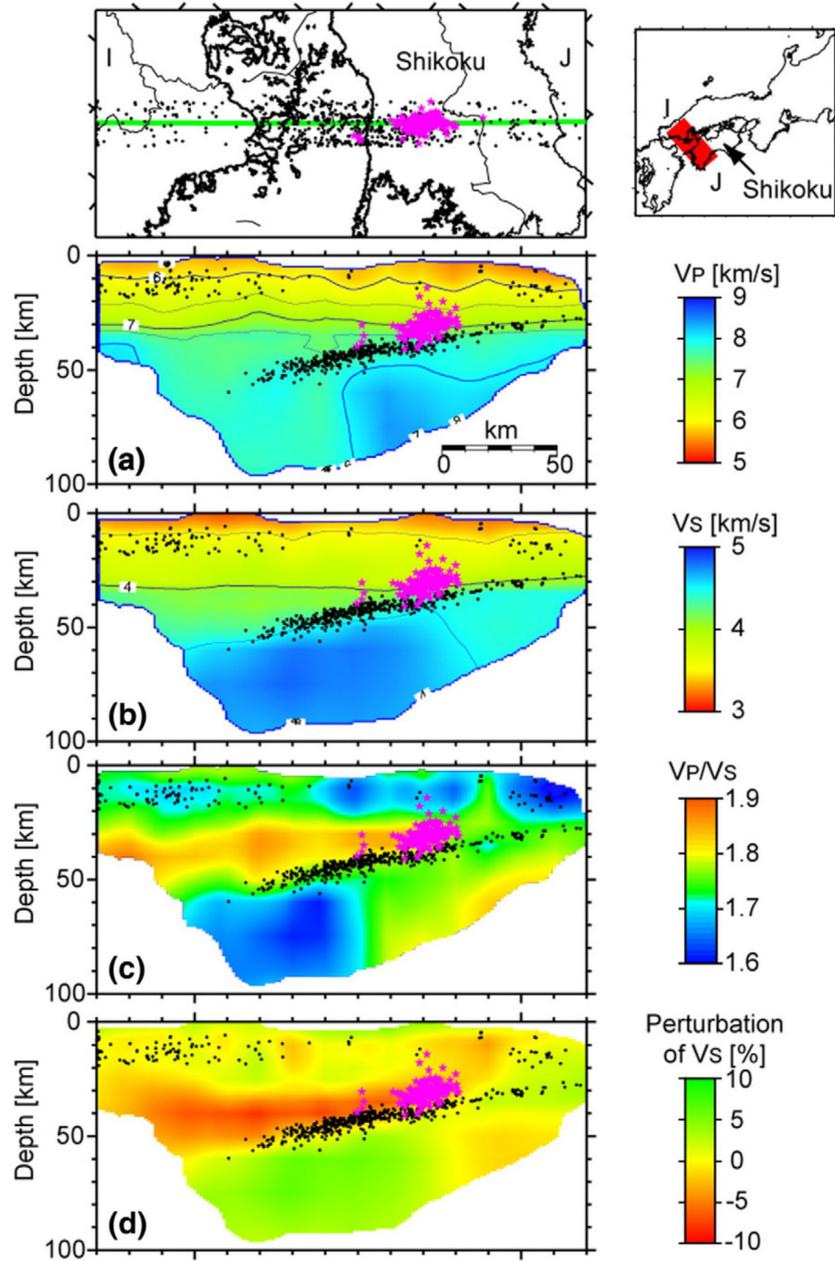


FIGURE 4.17 – Coupe verticale sur le transect Shikoku. Les microséismes sont représentés en noir et les tremors en violet. Le lieu de tremors correspond au lieu de rapports  $V_P/V_S$  élevés (entre 1.8 et 1.9). (Matsubara *et al.*, 2009)

port  $V_P/V_S$  (Fig. 4.17). La température dans cette zone est d'environ 400°C (Gutscher et Peacock, 2003). Les tremors sont créés par la déshydratation de la croûte océanique en subduction entraînant une pression porale élevée. En utilisant la relation établie par Christensen et Salisbury (1972) et les vitesses sismiques déterminées ( $V_P=7-7.5 \text{ km.s}^{-1}$  et  $V_S=3.8-4.1 \text{ km.s}^{-1}$ ), il est possible d'estimer la serpentinitisation du coin de manteau de la plaque, soit 15-25%. Les serpentinites réduisent la friction et les tremors actifs ont lieu à la limite. Le rapport  $V_P/V_S$  est de 1.84-1.88 vers 20-35 km de profondeur, ces valeurs sont plus élevées que dans la région de Tokai ( Nord-Est, Fig. 4.16).

L'association de ces tremors et glissements lents (ETS en anglais : episodic tremor and slip) aux mouvements de fluides a été suggéré ces dernières années en se basant sur des mesures sismiques avec pression porale fluide élevée dans la croûte océanique subductante (Shelly *et al.*, 2006; Audet *et al.*, 2009). Il faut rappeler que les glissements lents se font dans une direction inverse de la convergence de la plaque et peuvent s'expliquer par un glissement à l'interface (Dragert *et al.*, 2001). Audet *et al.* (2009) proposent un modèle pour expliquer la genèse de ces tremors (basé sur l'étude des Cascades) : (1) la déshydratation de la croûte océanique libère des fluides qui sont piégés à la limite de la plaque par la croûte sus-jacente mais aussi relargués dans le coin de manteau ; (2) les fluides piégés font augmenter la pression dans la croûte océanique en profondeur et diminuer la contrainte sur la plaque ; (3) lorsque les conditions sont proches de la pression porale fluide lithostatique, la contrainte effective est suffisamment faible pour permettre de faibles glissements ; (4) le glissement et l'hydrofracturation se propageant, ceci augmente la perméabilité et génère un flux de fluide dans la plaque sus-jacente ou le long de la plaque plongeante, créant ainsi des glissements lents et des tremors ; (5) le pompage des fluides par la plaque en subduction fait décroître la pression porale fluide et produit un retour négatif qui d'une part augmente la contrainte effective et d'autre part stoppe le mouvement de glissement inverse.

La dernière étude proposée par Hirose et Obara (2010) montre que les tremors et glissements se reproduisent exactement aux mêmes endroits : le lieu a donc été mieux contraint et il s'agit du « spot » de glissement à l'interface avec la plaque subductante.

Ceci suggère que les épicentres des tremors et les sources des glissements sont proches. De plus, la corrélation du moment sismique avec la durée de l'évènement (proportionnel) suggère que ces multiples séismes « lents » pourraient être des manifestations diverses d'un simple processus de glissement à l'interface de la plaque en profondeur. Le possible rôle de la serpentine reste encore à démontrer mais pourrait en tout cas expliquer les rapports  $V_P/V_S$  élevés ainsi que les glissements lents.

## Conclusion

L'objectif de cette thèse est de comprendre l'anisotropie sismique observée dans les zones de subduction par l'étude des minéraux hydratés (glaucophane et antigorite). C'est par l'acquisition de nouvelles compétences expérimentales et numériques qu'il a été possible d'étudier l'élasticité à température et pression ambiantes mais aussi à haute pression. La connaissance de l'élasticité est essentielle pour la compréhension et l'interprétation des mesures d'anisotropie sismique. Cependant, malgré les progrès réalisés dans les techniques expérimentales en général, et en particulier dans les mesures de haute pression, la mesure des constantes élastiques des serpentines est toujours délicate. Les premières mesures acoustiques sur serpentine ont été réalisées avec la méthode ultrasonique sur des agrégats polycristallins (Christensen, 1978; Kern *et al.*, 1997).

Les mesures d'élasticité par spectroscopie Brillouin se sont révélées fructueuses : elles ont été simples avec le glaucophane. Le monocristal utilisé était d'une très belle qualité optique et après avoir déterminé trois orientations, nous avons mesuré les propriétés élastiques du glaucophane. Pour la serpentine antigorite, les mesures ont été difficiles. En effet, une seule orientation du minéral était disponible, nous avons donc travaillé dans des géométries d'acquisition plus complexes afin d'obtenir le maximum de mesures dans toutes les orientations possibles pour contraindre au mieux la matrice des constantes élastiques. De plus, les mesures à haute pression ont été tentées avec plusieurs géométries d'acquisition et elles nous permettent de présenter un travail presque complet sur l'élasticité de l'antigorite à température ambiante et à haute pression.

Dans un second temps, nous avons mesuré les orientations préférentielles du glaucophane dans une éclogite et un schiste bleu et de l'antigorite dans une serpentinite à antigorite. La plus grande difficulté a été rencontrée dans la préparation de l'échantillon de serpentinite. En effet, un polissage minutieux s'impose pour acquérir des images interprétables afin de déterminer l'anisotropie de la roche totale. Cette étude a permis de conclure à une forte anisotropie de la serpentinite ( $AV_P=36\%$ ,  $AV_S=50\%$ ) et à une anisotropie plus élevée du schiste bleu ( $AV_P=16\%$ ,  $AV_S=10\%$ ) par rapport à l'éclogite ( $AV_P=3\%$ ,  $AV_S=1.7\%$ ). Ces mesures constituent une première étape dans la compréhension des images sismiques. En effet, des retards de temps d'arrivée des ondes S (shear wave splitting) et des zones de faibles vitesses sont observés dans les zones de subduction. Les données expérimentales de constantes élastiques couplées aux mesures d'orientations préférentielles permettent d'évaluer ces retards ainsi que les ordres de grandeur des vitesses sismiques. Ainsi, les points 1 (coin de manteau) et 2 (plan de subduction) de la figure 4.18 ont été en partie expliqués par l'étude des serpentines. Les retards des ondes S peuvent être expliqués par la présence d'antigorite mais les fabriques mesurées ne permettent pas d'expliquer entièrement l'anisotropie parallèle à la fosse, ni même les serpentinites hydrofracturées. De plus, il semblerait que les rais sismiques suivis (Long et van der Hilst, 2006) n'échantillonnent pas complètement le coin de manteau. Ainsi, si la serpentine est présente dans le coin de manteau et qu'elle est responsable de l'anisotropie observée, il faut invoquer la présence de plis plurikilométriques pour atteindre les retards de l'ordre de 1 à 1.5 s. Le point 3 (croûte océanique subductée) concerne l'évolution de la croûte océanique en profondeur et en particulier l'apparition de nouvelles phases hydratées comme le glaucophane. Sismiquement, les contrastes observés sont forts à la fois pour les ondes P et les ondes S alors que les mesures effectuées sur des échantillons naturels montrent un contraste plus fort sur  $V_P$  que sur  $V_S$ . Ceci indique qu'il existe probablement une autre phase hydratée qui permettrait d'augmenter les contrastes de vitesses des ondes S (en abaissant significativement les vitesses), comme la lawsonite par exemple.

Une autre partie de cette thèse concernait le calcul *ab initio*. Les résultats présentés sont cohérents avec les seules mesures expérimentales sur l'antigorite en spectroscopie

Brillouin. Il reste toutefois une certaine incompréhension quant aux structures à plus haute pression. Le prolongement naturel de cette étude est maintenant d'étudier le rôle du fer sur l'élasticité et la propagation des ondes sismiques dans la lizardite. Des compositions plus réelles ont été testées et nos résultats préliminaires montrent déjà qu'une anomalie élastique et structurale a été observée entre 4 et 6 GPa à la fois sur la lizardite magnésienne et sur la lizardite ferreuse.

Ces travaux ont prouvé qu'il est maintenant possible d'étudier précisément l'élasticité de matériaux dans les conditions de pression de la Terre. Les méthodes expérimentales et numériques que nous avons utilisées doivent maintenant être étendues pour mesurer un effet notable : celui de la température. Un modèle a été proposé pour évaluer l'effet de la température mais il serait intéressant de le confronter aux mesures expérimentales. Par ailleurs, d'autres phases hydratées comme la chlorite (contenant jusqu'à 12.5%wt d'eau) pourraient jouer un rôle dans la sismicité des zones de subduction. Il est donc nécessaire de mesurer ses propriétés élastiques.

Enfin, les mesures de vitesses réalisées au cours de cette thèse et celles disponibles dans la littérature permettront d'établir un modèle tomographique de la zone de subduction. Pour cela, nous pourrions combiner les nouvelles propriétés élastiques et les récentes orientations préférentielles des minéraux hydratés afin de tester des géométries possibles de subduction à deux dimensions, en calculant leur réponse sismique et en la comparant à des profils sismiques obtenus par diverses méthodes (sismique réflexion, fonction récepteur, tomographie...).

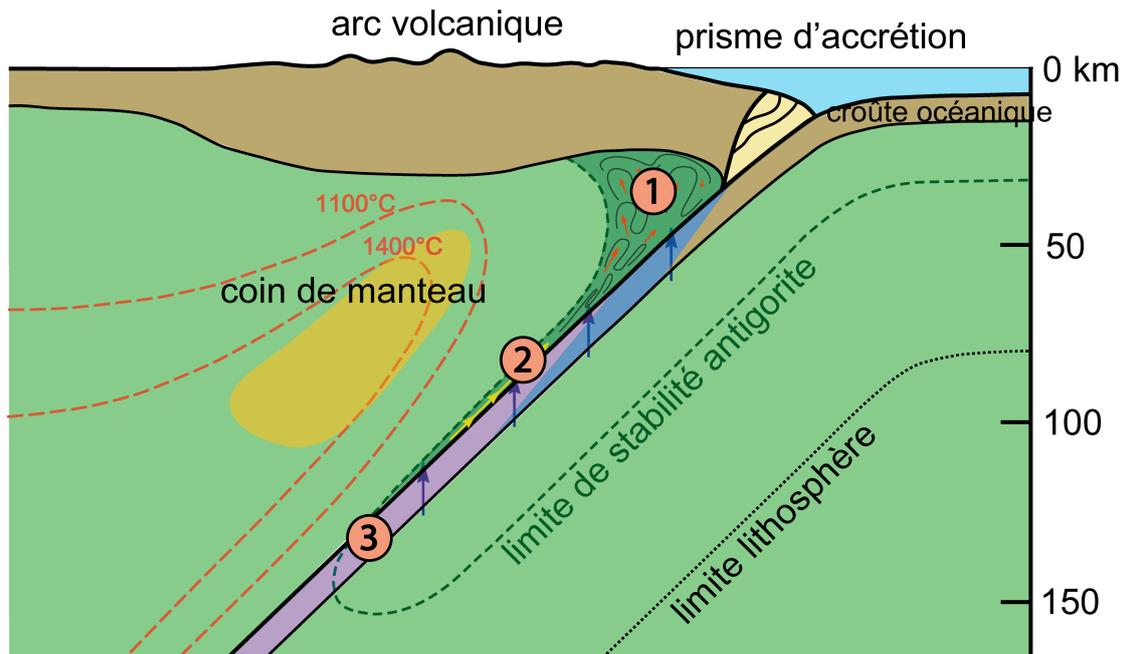


FIGURE 4.18 – Schéma récapitulatif d'une zone de subduction. Cette figure reprend celle du début de cette thèse et les apports de cette étude y sont explicités. Zone 1 : des plis plurikilométriques permettent d'expliquer les décalages temporels des ondes S qui sont de l'ordre d'1 à 1.5 s au niveau de l'arc de Ryukyu (voir chapitre 3 et article EPSL). Zone 2 : en considérant une foliation qui s'aligne le long du plan de subduction, on n'explique pas complètement les décalages observés à ce niveau, toutefois la présence de serpentine est confirmée par des vitesses plus faibles lors d'une incidence des rais sismiques perpendiculairement à la foliation. Zone 3 : la détection schistes bleus semble facilitée du fait d'un contraste souvent plus élevé entre manteau environnant et croûte océanique métamorphisée mais les éclogites à glaucophane présentent un signal encore discret. Notre étude a permis en particulier de confirmer la profondeur de détection de ces roches.

## Annexes

## **A. Article : « Electron back-scattering diffraction (EBSD) measurements of antigorite lattice-preferred orientations »**

Cet article présente le travail réalisé sur la serpentine de Cuba afin de réaliser des mesures d'orientations préférentielles. Il s'agit d'un article sur les techniques employées pour le polissage et l'acquisition. Il est publié dans le *Journal of Microscopy*. (Volume 239, Issue 3, Pages 245-248, année 2010, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1365-2818.2010.03398.x/abstract>).

---

## B. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les serpentines dans le cadre de mesures in-situ à haute pression et à haute température en cellule à enclumes de diamants. Les mesures ont été réalisées sur le spectromètre confocal Raman LabRam du laboratoire de sciences de la Terre. Ce spectromètre est couplé à un laser Ar<sup>+</sup> continu (Spectra Physics<sup>TM</sup>) comme source lumineuse monochromatique. La spectroscopie Raman est une technique non invasive et non destructive. Elle permet de caractériser.

La spectroscopie Raman a donc été utilisée pour suivre l'évolution des minéraux lizardite et antigorite de 0 à 12 GPa et à différentes températures 25°C, 60°C, 100°C et 200°C.

### L'effet Raman

L'effet Raman a été mis en évidence par les scientifiques indiens C.V. Raman et K.S. Krishnan à Calcutta en 1928. Lorsqu'une onde électromagnétique monochromatique est envoyée sur un échantillon, la majeure partie de la lumière est transmise mais une petite partie est diffusée. On assiste à un changement de direction de propagation qui n'obéit pas aux lois de l'optique géométrique. Environ  $10^{-3}$  de l'intensité incidente est diffusée par l'échantillon. L'essentiel de cette lumière diffusée possède la même fréquence (même longueur d'onde) que la lumière incidente : c'est la diffusion de Rayleigh (diffusion élastique). Une infime partie (de longueur d'onde différente du faisceau incident) inférieure à  $10^{-6}$  de la lumière incidente interagit de manière **inélastique** avec l'échantillon, en induisant des transitions entre ces niveaux vibrationnels, c'est l'**effet Raman** ou **diffusion Raman**. Les positions relatives des pics Raman par rapport à la raie Rayleigh permettent de déduire les fréquences de vibrations actives en Raman (Fig 4.19).

Si on choisit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration ( $v=1$  et  $v=2$ ) soumise à une onde électromagnétique, suivant l'énergie des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption

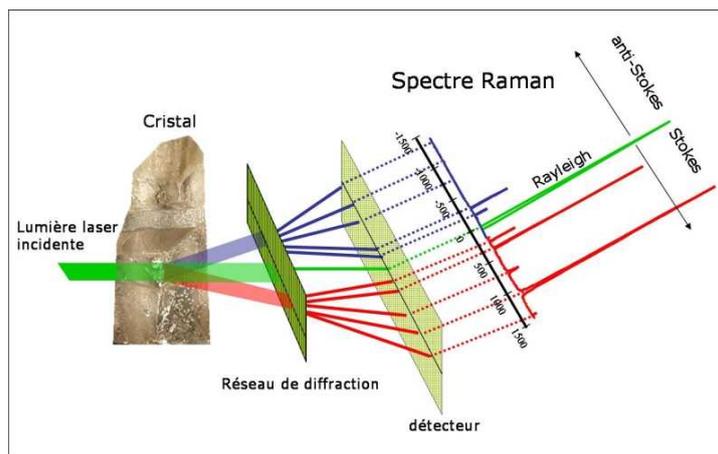


FIGURE 4.19 – Schéma simplifié de la spectroscopie Raman. Le cristal est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique. Une partie de cette lumière est diffusée par l'échantillon. Si on analyse la lumière diffusée par l'échantillon par un système de réseau et de détecteur, on observe que la lumière incidente après interaction avec le cristal a gagné (anti-Stokes) ou perdu de l'énergie (Stokes). Source Philippe Gillet.

du photon, il s'agit de la spectroscopie infrarouge.

- si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe le phénomène de diffusion : *Rayleigh* si le photon incident et diffusé ont la même énergie, *Raman Stokes* si le photon diffusé est à plus faible énergie (le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental  $E_0$  à l'état excité  $E_1$ ) et *Raman anti-Stokes* si le photon est à plus grande énergie (la molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité  $E_1$  à l'état fondamental  $E_0$ ).

## Le spectromètre Raman LabRam HR800 confocal

Le spectromètre Raman utilisé au cours de cette étude est un instrument LabRam HR800 (Jobin Yvon Horiba) de distance focale 800 mm avec un microscope confocal. Il est couplé à une source monochromatique intense issue d'un laser  $\text{Ar}^+$  continu (Spectra Physics<sup>TM</sup>), réglé à une longueur d'onde de 514.5 nm (laser vert). Le dispositif est polyvalent et permet l'association avec une cellule à enclumes de diamants.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'objectif d'un microscope optique

---

qui collecte également le signal rétrodiffusé. L'objectif utilisé est un objectif Mitutoyo (x50) caractérisé par une ouverture numérique de 0.42, une distance de travail de 20.5 mm et une distance focale de 4 mm. Le faisceau rétrodiffusé est transmis et envoyé sur le filtre Notch, qui rejette la raie Rayleigh. Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille sur la fente d'entrée du spectromètre. Après réflexion sur un miroir sphérique (Msp1), le faisceau entre sous la forme d'un faisceau parallèle dans un réseau de 1800 traits/mm. Après dispersion, le signal est collecté par un deuxième miroir sphérique (Msp2) et focalisé sur la fente de sortie du spectromètre. L'analyse du signal reçu se fait avec un détecteur CCD refroidi par effet Peltier (Figure 4.20).

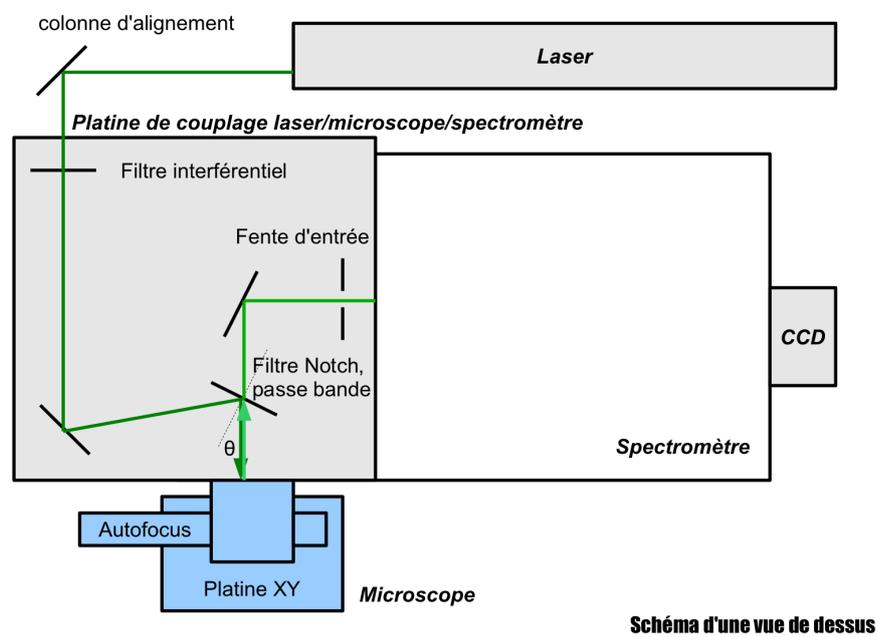
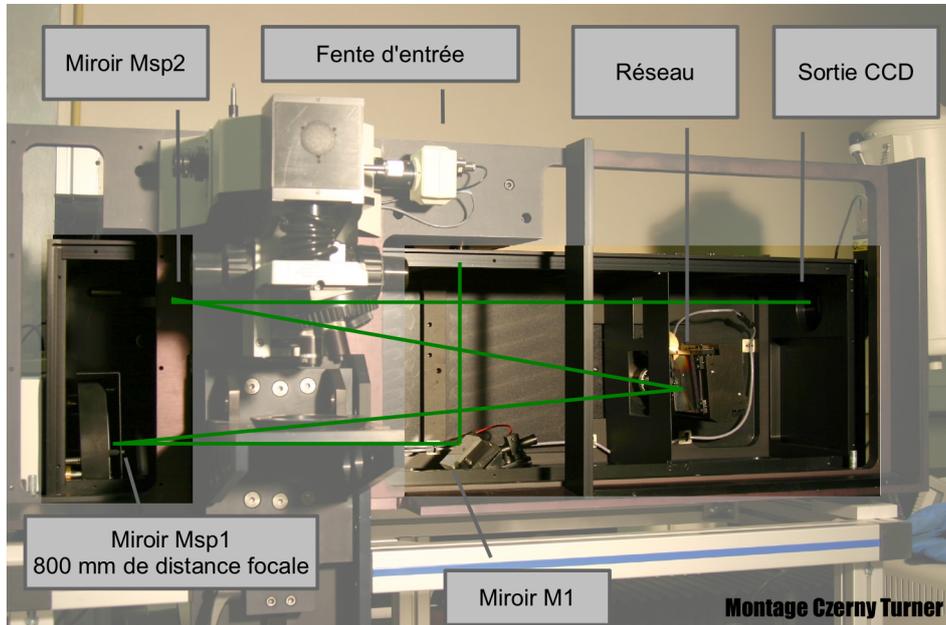


FIGURE 4.20 – Schémas simplifiés du trajet suivi par le faisceau laser. Source Gilles Montagnac.

## Table des figures

- 1 Coupe schématique d'une zone de subduction. Les numéros 1 (coin de manteau serpentinisé), 2 (plaque plongeante et serpentinites) et 3 (croûte océanique métamorphisée) correspondent aux zones étudiées dans cette thèse. Les fluides éjectés de la croûte océanique métamorphisée (flèches bleues verticales) réagissent avec les roches du manteau, produisant ainsi de la serpentine (vert foncé). Les flux de serpentines sont représentés par des flèches jaunes dans le chenal et rouges dans le coin de manteau. La ligne en tiretés verts représente la limite du champ de stabilité de l'antigorite. Le prisme d'accrétion superficiel (20 premiers kilomètres), les isothermes et la région de fusion partielle sont représentés sur la figure (figure modifiée d'après Schmidt et Poli (1998) et Hilairt et Reynard (2009)). . . . . 9
- 1.1 Carte de localisation des zones de subduction (traits rouges) à la surface de la Terre, d'après Arrial (2009). La grande majorité se situe autour de l'océan Pacifique (ceinture de feu). . . . . 13
- 1.2 Activité sismique sur la Terre de 2000 à 2009. Cette carte présente les lieux d'activité sismique importants relevés par l'USGS National Earthquake Information Center (NEIC). En particulier, au niveau des dorsales océaniques et au niveau de la ceinture du Pacifique, les séismes sont plus nombreux. On retrouve les séismes les plus profonds autour du Pacifique au niveau de la subduction andine, du Japon et de l'arc indonésien. . . . . 13

1.3	Carte des aires continentales. Les bandes étroites grises correspondent aux lieux de formation des chaînes de montagnes.(Haug, 1907) . . . . .	15
1.4	Facies métamorphiques. SB : schiste bleu, Ep : épidote, Gt : grenat, (d'après Hacker, 1996) . . . . .	17
1.5	Figure de gauche : géothermes des zones de subduction et géotherme du manteau. Les géothermes sont calculés avec les données de la figure juxtaposée de Hyndman et Peacock (2003). Figure de droite : en A, la subduction est chaude, on observe des isothermes très proches (gradient de l'ordre de 10°C/km); en B, la subduction est froide et les isothermes sont espacées (gradient 6°C/km). Les domaines de stabilité des phases du manteau sont accolés à ceux des phases hydratées. On constate que les phases DHMS peuvent être stables jusqu'à plus de 600 km (Mainprice et Ildefonse, 2009).	18
1.6	Anomalie thermique et topographique modélisée au niveau des zones de subduction (D'après Caron <i>et al.</i> (2007)). Modèle numérique avec une vitesse de subduction de 6 cm/an. On observe la dépression des isothermes le long du plan de subduction. ( <a href="http://www.see.leeds.ac.uk/structure/dynamicearth/subduction/thermalbig.htm">http://www.see.leeds.ac.uk/structure/dynamicearth/subduction/thermalbig.htm</a> ) . . . . .	20
1.7	Magnitude des séismes autour du Pacifique. La zone Pacifique est la plus active du monde avec des déplacements supérieurs à 5 cm/an. . . . .	22
1.8	Image de tomographie sismique du coin de manteau le long de l'île d'Honshu au Japon. Les foyers des séismes sont représentés par des cercles. Les vitesses des ondes P sont représentées en couleur avec en rouge les vitesses lentes et en bleu les vitesses rapides. On observe aussi deux zones parallèles de tremblements de terre et dont la partie supérieure définit la partie supérieure de la plaque en subduction. (Zhao <i>et al.</i> , 1992) . . . . .	25

---

1.9	Trajets des principaux rais associés aux ondes transmises et converties au Moho lors de l'arrivée d'une onde P (Vergne, 2002). L'onde P transmise en une onde P sera nommée P, une onde P transmise en une onde S sera nommée PS. Les lettres minuscules sont utilisées pour indiquer une propagation vers le « bas ». Il faut ajouter aussi l'ensemble des réflexions/conversions multiples se produisant à l'intérieur de chaque couche ainsi qu'à la surface libre. La surface réfléchit l'ensemble de l'énergie reçue. Elle engendre donc des réflexions multiples d'amplitude significative. En pratique, toutes les réflexions multiples internes aux couches (hormis à la surface libre) sont considérées comme négligeables pour cette technique. . . . .	26
1.10	Profil de réflectivité obtenu avec la technique fonction récepteur sous le Japon Nord Est. Les réflecteurs donnés par les mesures fonction récepteur des sauts de vitesse des ondes S locales sont présentés en A. La conversion P-S est sensible au changement de vitesse des ondes S. Les couleurs rouge et bleue correspondent respectivement à une augmentation de vitesse et une diminution. En B, une interprétation du profil est proposée. La limite croûte océanique - serpentine est visible entre les lignes bleue et rose. . . .	28
1.11	Deux modèles de perturbation de vitesses P (à gauche) et de vitesses S (à droite) à partir de l'information de la coda pour la zone de subduction des Cascades. Les perturbations de vitesses ( $\Delta v/v$ ) lentes sont rouges et les rapides bleues. Une augmentation de la pente du plan de subduction est visible à partir de 40 km de profondeur ainsi qu'un signal plus faible et un épaissement de la croûte océanique. Ceci est interprété comme une délamination de la croûte subductante sous forme de couches entraînant un enfermement des fluides aqueux libérés par les réactions métamorphiques et donc un signal plus faible. (Rondenay <i>et al.</i> , 2001) . . . . .	29
2.1	Spectromètre Brillouin. (Bass <i>et al.</i> 2008) . . . . .	34

2.2	Spectre Brillouin acquis pour un échantillon de glaucophane. Les pics correspondent aux vitesses acoustiques $V_P$ , $V_{S1}$ et $V_{S2}$ . Le spectre est symétrique de part et d'autre de la raie Rayleigh (au centre). . . . .	35
2.3	Géométrie d'acquisition plaquette dite « platelet », géométrie symétrique avec application au montage de cellule à enclumes de diamants, d'après Sinogeikin et Bass, 2000. $q$ représente le vecteur d'onde du phonon, $\alpha$ est l'angle d'incidence entre le rayon incident et la face du diamant, $k_i$ et $k_s$ sont les vecteurs d'onde incident et sortant, $\theta$ est l'angle interne de diffusion et $\theta^*$ est l'angle de diffusion externe. . . . .	38
2.4	Géométrie in and out same face (proche de la géométrie « backscattering »). $q$ , le vecteur d'onde du phonon, est représenté en vert. . . . .	40
2.5	Géométrie de coin, dite « the edge ». $q$ , le vecteur d'onde du phonon, est représenté en vert. . . . .	41
2.6	Géométrie « backscattering », angle de diffusion proche de $180^\circ$ . $q$ , le vecteur d'onde du phonon, est représenté en vert. $k_i$ et $k_s$ sont les vecteurs d'onde incident et diffusé. . . . .	42
2.7	Principe de chargement de la Cellule à Enclumes de diamants. A : mise en place du joint sur la tablette d'un diamants, chargement de l'échantillon et d'un ou plusieurs grains de rubis pour mesurer la pression. B : remplissage du trou avec un milieu transmetteur de pression. C : mise en place du second diamant. D : compression de la chambre entre les deux diamants (source P. Gillet). . . . .	46
2.8	Spectres de fluorescence du rubis $Cr^{3+} : Al_2O_3$ à 3 GPa et 6 GPa, excité par la raie 514.5 nm d'un laser $Ar^+$ . . . . .	48
2.9	Géométrie EBSD (Oxfords Instruments) . . . . .	50
2.10	Bandes de Kikuchi et indexation des plans (Oxford Instruments). . . . .	50
3.1	Structure du glaucophane. Les octaèdres centrés autour des atomes de Magnésium et d'Aluminium sont représentés en vert et rose respectivement (source <a href="http://webmineral.com/data/Glaucophane.shtml">http://webmineral.com/data/Glaucophane.shtml</a> ). . . . .	59

---

3.2	Les différents types de serpentines : A = lizardite, B=chrysotile, C=antigorite. Les triangles représentent les tétraèdres de Si et les carrés les octaèdres de Mg plus ou moins déformés (Mével, 2003). . . . .	73
3.3	Représentation de l'anisotropie du monocristal d'antigorite. La vitesse des ondes P est plus élevée dans le plan <i>a-b</i> . L'axe <i>c</i> est perpendiculaire au plan <i>a-b</i> et la vitesse des ondes P est plus lente dans cette direction. L'anisotropie maximale des ondes P est de 47% et celle des ondes S de 75%. . . . .	75
3.4	Projections stéréographiques des orientations préférentielles et anisotropie sismique de l'agrégat de serpentine. Le plan (XY) est le plan de foliation et X est suivant la linéation. Les plans (001) s'alignent dans la foliation. Les directions <i>a</i> et <i>b</i> sont aussi dans la foliation mais il n'est pas possible de discriminer l'axe <i>a</i> de l'axe <i>b</i> . Les figures d'anisotropie de l'agrégat montrent des vitesses des ondes P plus rapides dans la foliation. De plus, les ondes S <sub>1</sub> montrent un maximum de vitesse dans la foliation alors que les ondes S <sub>2</sub> sont plus lentes dans cette même foliation. On observe une séparation des ondes S ou « shear-wave splitting ». Les ondes S <sub>1</sub> sont polarisées dans le plan de foliation. . . . .	76
3.5	Graphes des vitesses V <sub>P</sub> , V <sub>S1</sub> , V <sub>S2</sub> en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement sismique à la foliation et $\delta V_S/V_{S1}V_{S2}$ (estimation de l'épaisseur de la couche de serpentine par la séparation des ondes S). La séparation des ondes S est clairement marquée lorsque l'incidence à la foliation est faible. . . . .	77
3.6	Variations de volume de l'antigorite en fonction de la pression pour les données sur monocristal (Nestola <i>et al.</i> , 2010) et sur poudres (Hilaret <i>et al.</i> , 2006a) et normalisation des paramètres de mailles en fonction de la pression. 91	91
3.7	Variation de la constante C <sub>11</sub> d'un monocristal d'olivine (San Carlos) avec la température et comparaison avec les données expérimentales de Isaak (1992). . . . .	114
3.8	Variations de la constante C <sub>33</sub> avec la pression et la température. . . . .	116

- 3.9 Variations de la constante  $C_{11}$  avec la pression et la température. La valeur expérimentale est en orange. Les autres valeurs sont obtenues par le calcul *ab initio* (M. Mookherjee, données personnelles). . . . . 117
- 3.10 Comparaison des résultats de calculs *ab initio* avec les mesures in-situ de diffraction des rayons X. Les rapports de paramètres de maille  $a$  et  $c$  ainsi que ceux de volume sont normalisés à la valeur à l'ambiante. Les résultats des calculs sont représentés en couleur claire (gris, bleu clair et orange) et les résultats expérimentaux en couleur foncée (noir, bleu et rouge). L'adéquation du calcul numérique aux mesures expérimentales est excellente. Au-delà de 15 GPa, la structure s'effondre. . . . . 118
- 3.11 Vitesses  $V_P$  en fonction des vitesses  $V_S$ . On observe l'adéquation entre les serpentines : la lizardite calculée (en rouge ( $V_{S1}$ ) et orange ( $V_{S2}$ )) et l'antigorite mesurée (en bleu foncé ( $V_{S1}$ ) et bleu clair ( $V_{S2}$ )). . . . . 119
- 3.12 Représentation des constantes élastiques en fonction de la pression. Une petite courbure autour de 5 GPa est en faveur d'une transition de phase. . 121
- 3.13 Spectres Raman à 25°C de la lizardite aux basses fréquences et hautes fréquences. Aux hautes fréquences, trois pics groupés au départ sont observés. Puis vers 5 GPa, un décalage important avec la pression apparaît. . . . . 122
- 3.14 Hautes fréquences du spectre Raman de la lizardite à haute pression aux températures 25 et 100°C. Les pointillés verticaux à 3.3 et 5 GPa permettent de mettre en évidence les possible transitions de phase, visibles à la fois à basse et haute température. . . . . 123

---

3.15	Volume, paramètres de maille $a$ et $c$ en fonction de la pression pour la lizardite (données DRX, en noir (Hilairret <i>et al.</i> , 2006b) et DFT, en bleu). Interpolation avec une loi de Birch-Murnaghan du 3ème ordre ( $K'_0 \neq 4$ ). Les limites à 3 et 5 GPa sont tracées en pointillés. Le volume $V_0$ du calcul DFT est proche de celui mesuré expérimentalement. De plus, le module d'incompressibilité $K_0 = 67.5(13)$ GPa pour la DFT et $K_0 = 68.4(28)$ GPa pour la DRX est en accord avec celui mesuré expérimentalement sur la serpentine antigorite par la spectroscopie Brillouin ( $K_0 = 67.9(19)$ GPa, Hill). . . . .	124
3.16	Paramètres de maille et volume de la lizardite en fonction de la pression pour les mesures expérimentales (DRX, noir) et pour les calculs <i>ab initio</i> pour la lizardite ferreuse (en bleu) et la lizardite magnésienne (en rouge). .	127
3.17	Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de la lizardite ferreuse en fonction de la pression. Seules quatre pression ont été calculées. On observe une anomalie vers 5 GPa, marquée par les constantes $C_{11}$ et $C_{12}$ dont les valeurs évoluent brutalement. . . . .	127
4.1	Vitesses des ondes P en fonction de la densité avec l'hypothèse d'un agrégat isotrope. Les cercles noirs (vides et pleins) correspondent aux mesures ultrasoniques (Christensen, 1989, 2004) . . . . .	133
4.2	Vitesses des ondes P et rapports $V_P/V_S$ en fonction de l'incidence (du rai sismique) à la foliation. Les carrés noirs représentent les valeurs des mesures ultrasoniques. Le tireté horizontal correspond à la valeur isotrope de l'antigorite. (Bezacier <i>et al.</i> , 2010) . . . . .	134
4.3	Images tomographiques du coin de manteau dans la zone Kanto-Tohoku (Uchida <i>et al.</i> , 2009) et zone Centrale (Kamimura <i>et al.</i> , 2002). Les vitesses mesurées dans le coin de manteau peuvent atteindre $6.4-6.8 \text{ km.s}^{-1}$ . . . . .	135

4.4	Vitesses $V_P$ et rapports $V_P/V_S$ en fonction de l'incidence à la foliation pour le schiste bleu, l'éclogite à glaucophane et l'éclogite « sèche » (grenat-omphacite, Bascou <i>et al.</i> , 2001), le carré vert représente les vitesses $V_P$ maximale et minimale et le rapport $V_P/V_S$ isotrope pour la péridotite « sèche ». Les valeurs modèles de l'éclogite « sèche » sont obtenues avec les orientations préférentielles de l'éclogite à glaucophane, en modifiant les proportions des phases présentes. . . . .	136
4.5	Vitesses $V_P$ et $V_S$ dans la zone de subduction d'Hokkaido. Quelques zones de faibles vitesses des ondes P et S sont observées dans le coin de manteau au-delà de 80 km (couleur rouge sur les profils E et F. (Nakajima <i>et al.</i> , 2009) . . . . .	139
4.6	Orientations préférentielles de l'antigorite (LPO). Les orientations préférentielles correspondent aux serpentines les plus déformées. (a) Bezacier <i>et al.</i> (2010), (b) Soda et Takagi (2010), (c) Hirauchi <i>et al.</i> (2010), (d) Katayama <i>et al.</i> (2009) . . . . .	141
4.7	(a) Modèle de Katayama <i>et al.</i> (2009) présentant les « chemins » suivis par les rais sismiques provenant des séismes locaux et des télé-séismes, (b) Interprétation des décalages par l'incidence à la foliation. . . . .	143
4.8	Trajets suivis par les rais des séismes locaux (en gris) et des télé-séismes (en noir). Il se trouve que les acquisitions sismiques échantillonnent une zone éloignée du coin de manteau serpentinisé. . . . .	144
4.9	Evolution de l'anisotropie des ondes S et P et de la polarisation des ondes $S_1$ en fonction de la densité de fractures. Pour la serpentinite, les vitesses élevées des ondes P sont parallèles au plan de subduction orienté sur une diagonale bas-gauche haut-droit. La polarisation des ondes $S_1$ est perpendiculaire à la fosse pour une onde S se propageant verticalement en traversant le plan de subduction. Lorsque la roche se déshydrate et que le nombre de fractures augmente, $V_P$ est maximum horizontalement le long du plan et les ondes $S_1$ sont polarisées parallèlement à la fosse. . . . .	145

---

4.10 Orientations préférentielles et anisotropie de l'olivine de type A (Jung et Karato, 2001), de type B (Tasaka <i>et al.</i> , 2008) et de l'antigorite (Bezacier <i>et al.</i> , 2010). X correspond à la linéation et le plan XY est le plan de foliation.	147
4.11 Observations du shear-wave splitting dans la subduction de l'arc de Ryukyu et comparaison des modèles olivine et serpentine. (Katayama <i>et al.</i> , 2009)	148
4.12 Comparaison des contraintes de fluage dans l'antigorite (rouge) avec celles de l'olivine (wet ol, vert), du pyroxène (di) et du plagioclase (an) le long de la surface d'une plaque en subduction. Les lois de fluage sont extrapolées à des vitesses de déformation de $10^{-10}s^{-1}$ (courbes épaisses continues : mécanisme de déformation par glissement de dislocation ; épaisses discontinues : mécanisme de Peierls) et $10^{-14}s^{-1}$ pour l'antigorite et l'olivine (traits continus fins). (Hilairt <i>et al.</i> , 2007)	150
4.13 Point triple du Japon, subduction des trois plaques : plaque Pacifique (PA), plaque Nord Américaine (NA) et plaque des Philippines (PH).	151
4.14 Coefficient de couplage pour la zone triple du Japon : plaques des Philippines, Américaine et Pacifique.	152
4.15 Bloc diagramme 3D du point triple entre la plaque Pacifique (PA), la plaque Philippines (PH) et la plaque Nord Américaine (NA). La zone de faible vitesse est représentée en rouge. (Uchida <i>et al.</i> , 2009)	153
4.16 Cartographie à la profondeur de 30 km des rapports $V_P/V_S$ . Les étoiles violettes représentent les tremors. Les signes + représentent les stations sismiques.(Matsubara <i>et al.</i> , 2009)	155
4.17 Coupe verticale sur le transect Shikoku. Les microséismes sont représentés en noir et les tremors en violet. Le lieu de tremors correspond au lieu de rapports $V_P/V_S$ élevés (entre 1.8 et 1.9).(Matsubara <i>et al.</i> , 2009)	156

- 4.18 Schéma récapitulatif d'une zone de subduction. Cette figure reprend celle du début de cette thèse et les apports de cette étude y sont explicités. Zone 1 : des plis plurikilométriques permettent d'expliquer les décalages temporels des ondes S qui sont de l'ordre d'1 à 1.5 s au niveau de l'arc de Ryukyu (voir chapitre 3 et article EPSL). Zone 2 : en considérant une foliation qui s'aligne le long du plan de subduction, on n'explique pas complètement les décalages observés à ce niveau, toutefois la présence de serpentine est confirmée par des vitesses plus faibles lors d'une incidence des rais sismiques perpendiculairement à la foliation. Zone 3 : la détection schistes bleus semble facilitée du fait d'un contraste souvent plus élevé entre manteau environnant et croûte océanique métamorphisée mais les éclogites à glaucophane présentent un signal encore discret. Notre étude a permis en particulier de confirmer la profondeur de détection de ces roches. . . . . 162
- 4.19 Schéma simplifié de la spectroscopie Raman. Le cristal est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique. Une partie de cette lumière est diffusée par l'échantillon. Si on analyse la lumière diffusée par l'échantillon par un système de réseau et de détecteur, on observe que la lumière incidente après interaction avec le cristal a gagné (anti-Stokes) ou perdu de l'énergie (Stokes). Source Philippe Gillet. . . . . 166
- 4.20 Schémas simplifiés du trajet suivi par le faisceau laser. Source Gilles Montagnac. . . . . 168

## Liste des tableaux

2.1	Techniques analytiques utilisées en cellule à enclumes de diamant. . . . .	45
3.1	Constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) de l'antigorite (en GPa) : 13 constantes déterminent l'antigorite (système cristallin monoclinique). . . . .	74
3.2	Prédiction de l'évolution des constantes élastiques avec la température pour l'antigorite à haute pression (entre 0 et 8.8 GPa). Seules 5 constantes sont représentées car ce sont les 5 qui n'ont pas été contraintes lors du calcul. .	115



## Bibliographie

- AKI, K., CHRISTOFFERSSON, A. et HUSEBYE, E. S. (1977). Determination of the three-dimensional seismic structure of the lithosphere. *Journal of Geophysical Research*, 82(2): 277–296.
- AKI, K. et LEE, W. (1976). Determination of three-dimensional velocity anomalies under a seismic array using first P arrival times from local earthquakes, Part 1. A homogenous initial model. *Journal of Geophysical Research*, 81:4381–4399.
- ARRIAL, P.-A. (2009). *Modélisation thermomécanique et transferts de fluides dans les zones de subduction*. Thèse de doctorat, Université de Nantes. 197 p.
- AUDET, P., BOSTOCK, M. G., CHRISTENSEN, N. I. et PEACOCK, S. M. (2009). Seismic evidence for overpressured subducted oceanic crust and megathrust fault sealing. *Nature*, 457(7225):76–78.
- AUZENDE, A. L., DANIEL, I., REYNARD, B., LEMAIRE, C. et GUYOT, F. (2004). High-pressure behaviour of serpentine minerals : a Raman spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 31(5):269–277.
- AUZENDE, A. L., PELLENQ, R. J. M., DEVOUARD, B., BARONNET, A. et GRAUBY, O. (2006). Atomistic calculations of structural and elastic properties of serpentine minerals : the case of lizardite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33(4):266–275.

- BARONI, S., de GIRONCOLI, S., DAL CORSO, A. et GIANNOZZI, P. (2001). Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Reviews of Modern Physics*, 73(2):515–.
- BASCOU, J., BARRUOL, G., VAUCHEZ, A., MAINPRICE, D. et EGYDIO-SILVA, M. (2001). EBSD-measured lattice-preferred orientations and seismic properties of eclogites. *Tectonophysics*, 342(1-2):61–80.
- BASS, J. D., SINOGEIKIN, S. V. et LI, B. (2008). Elastic Properties of Minerals : A Key for Understanding the Composition and Temperature of Earth's Interior. *Elements*, 4(3):165–170.
- BEHN, M. D., HIRTH, G. et KELEMEN, P. B. (2007). Trench-parallel anisotropy produced by foundering of arc lower crust. *Science*, 317(5834):108–111.
- BELLESILES, A. K., CHRISTENSEN, D. H., ENTWISTLE, E., LITHERLAND, M., ABERS, G. A. et SONG, X. (2009). Shear-wave splitting observations of mantle anisotropy beneath Alaska. In *American Geophysical Union, Fall Meeting 2009*.
- BEN ISMAIL, W. et MAINPRICE, D. (1998). An olivine fabric database : an overview of upper mantle fabrics and seismic anisotropy. *Tectonophysics*, 296(1-2):145–157.
- BEZACIER, L., REYNARD, B., BASS, J. D., SANCHEZ-VALLE, C. et Van de MOORTÈLE, B. (2010). Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 289(1-2):198–208.
- BOCK, G., SCHURR, B. et ASCH, G. (2000). High-resolution image of the oceanic moho in the subducting Nazca Plate from PS converted waves. *Geophysical Research Letters*, 27(23):3929–3932.
- BRIDGMAN, P. W. (1931). The volume of eighteen liquids as a function of pressure and temperature. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 66:185–223.
- BUTTLES, J. et OLSON, P. (1998). A laboratory model of subduction zone anisotropy. *Earth and Planetary Science Letters*, 164(1-2):245–262.

- 
- CAPITANI, G., STIXRUDE, L. et MELLINI, M. (2009). First-principles compressibility of antigorite m=17 polysome up to 30 GPa. *In VII Forum Italiano di Scienze della Terra.*
- CARON, J.-M., GAUTHIER, A., LARDEAUX, J.-M., SCHAAF, A., ULYSSE, J. et WOZNIAK, J. (2007). *Comprendre et enseigner la planète Terre.* Ophrys.
- CHANTEL, J., MOOKHERJEE, M. et FROST, D. (2010). Low velocity layer (LVL) in subduction zones : elasticity of lawsonite. *In American Geophysical Union, Fall Meeting 2010.*
- CHERNAK, L. J. et HIRTH, G. (2010). Deformation of antigorite serpentinite at high temperature and pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 296(1-2):23–33.
- CHERVIN, J., CANNY, B., BESSON, J. et PRUZAN, P. (1995). A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 66:2595–2598.
- CHRISTENSEN, N. I. (1978). Ophiolites, seismic velocities and oceanic crustal structure. *Tectonophysics*, 47(1-2):131–157.
- CHRISTENSEN, N. I. (1989). Seismic velocities. *In* CARMICHAEL, R., éditeur : *Practical Handbook of Physical Properties of Rocks and Minerals*, pages 429–546. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- CHRISTENSEN, N. I. (2004). Serpentinites, peridotites, and seismology. *International Geology Review*, 46(9):795–816.
- CHRISTENSEN, N. I. et SALISBURY, M. H. (1972). Sea floor spreading, progressive alteration of layer 2 basalts, and associated changes in seismic velocities. *Earth and Planetary Science Letters*, 15(4):367–375.
- CONDER, J. A. (2005). A case for hot slab surface temperatures in numerical viscous flow models of subduction zones with an improved fault zone parameterization. *Physics of The Earth and Planetary Interiors*, 149(1-2):155–164.

- DATCHI, F., LETOULLEC, R. et LOUBEYRE, P. (1997). Improved calibration of the SrB4O7 :Sm<sup>2+</sup> optical pressure gauge : Advantages at very high pressures and high temperatures. *Journal of Applied Physics.*, 81(8):3333–3339.
- DAVIES, J. H. et STEVENSON, D. J. (1992). Physical Model of Source Region of Subduction Zone Volcanics. *Journal of Geophysical Research.*, 97(B2):2037–2070.
- DEBAYLE, E. (1999). SV-wave azimuthal anisotropy in the Australian upper mantle : preliminary results from automated Rayleigh waveform inversion. *Geophysical Journal International*, 137(3):747–754.
- DEBAYLE, E., KENNETT, B. et PRIESTLEY, K. (2005). Global azimuthal seismic anisotropy and the unique plate-motion deformation of Australia. *Nature*, 433(7025):509–512.
- DOMANIK, K. J. et HOLLOWAY, J. R. (1996). The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa : Implications for deeply subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(21):4133–4150.
- DRAGERT, H., WANG, K. et JAMES, T. S. (2001). A Silent Slip Event on the Deeper Cascadia Subduction Interface. *Science*, 292(5521):1525–1528.
- DUCHÊNE, S., LARDEAUX, J. M. et ALBAREDE, F. (1997). Exhumation of eclogites : insights from depth-time path analysis. *Tectonophysics*, 280(1-2):125–140.
- DZIEWONSKI, A. M. et ANDERSON, D. L. (1984). Seismic Tomography of the Earths Interior. *American Scientist*, 72(5):483–494.
- EILER, J. (2004). *Inside the subduction factory*, volume 138. Geophysical Monograph Series.
- ESCARTIN, J., HIRTH, G. et EVANS, B. (2001). Strength of slightly serpentinized peridotites : Implications for the tectonics of oceanic lithosphere. *Geology*, 29(11):1023–1026.

- 
- ESKOLA, P. (1915). On the relation between the chemical and mineralogical composition in the metamorphic rocks of the Orij/šarvi region. *Comm. Geol. Finlande Bull.*, 44:109–145 (english).
- FISCHER, K. M. et WIENS, D. A. (1996). The depth distribution of mantle anisotropy beneath the tonga subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 142(1-2):253–260.
- FORMAN, R. A., PIERMARINI, G. J., BARNETT, J. D. et BLOCK, S. (1972). Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science*, 176(4032):284–285.
- FROST, D. (1999). The stability of dense hydrous magnesium silicates in earth's transition zone and lower mantle. In : Y. Fei, C.M. Berka, and B.O. Mysen, Eds., *Mantle Petrology : Field observations and High-pressure Experimentation*, pages 283–296.
- GONZE, X. (2005). A brief introduction to the ABINIT software package. *Computational Crystallography*, 220:558–562.
- GONZE, X., RIGNANESE, G.-M. et CARACAS, R. (2005). First-principle studies of the lattice dynamics of crystals, and related properties. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220:458–472.
- GREEN, D. (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(1):37–53.
- GUGGENHEIM, S. et ZHAN, W. (1998). Effect of temperature on the structures of lizardite-1T and lizardite-2H. *Can Mineral*, 36(6):1587–1594.
- GUTSCHER, M.-A. et PEACOCK, S. M. (2003). Thermal models of flat subduction and the rupture zone of great subduction earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, 108(B1):2009–.

- HACKER, B. R. (1996). Eclogite formation and the rheology, buoyancy, seismicity, and H<sub>2</sub>O contents of oceanic crust. *Geophysical monograph*, 96:337–346.
- HAMMOND, J. O. S., WOOKEY, J., KANESHIMA, S., INOUE, H., YAMASHINA, T. et HARJADI, P. (2010). Systematic variation in anisotropy beneath the mantle wedge in the java-sumatra subduction system from shear-wave splitting. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 178(3-4):189–201.
- HATTORI, K. et GUILLOT, S. (2003). Volcanic fronts form as a consequence of serpentinite dehydration in the forearc mantle wedge. *Geology*, 31(6):525–528.
- HAUG, E. (1907). *Traité de géologie*, volume 1. Armand Colin.
- HEALY, D., REDDY, S. M., TIMMS, N. E., GRAY, E. M. et BROVARONE, A. V. (2009). Trench-parallel fast axes of seismic anisotropy due to fluid-filled cracks in subducting slabs. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4):75–86.
- HELFFRICH, G. (1996). Subducted lithospheric slab velocity structure : Observations and mineralogical inferences. *Geophysical monograph*, 96:215–222.
- HELFFRICH, G. et ABERS, G. A. (1997). Slab low-velocity layer in the eastern Aleutian subduction zone. *Geophysical Journal International*, 130(3):640–648.
- HILAIRET, N. (2007). *Rôle des serpentines dans la dynamique des zones de subduction : approche expérimentale à Haute Pression et à Haute Température*. Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- HILAIRET, N., DANIEL, I. et REYNARD, B. (2006a). Equation of state of antigorite, stability field of serpentines, and seismicity in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, 33(2).
- HILAIRET, N., DANIEL, I. et REYNARD, B. (2006b). P-V Equations of State and the relative stabilities of serpentine varieties. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33:629–637.

- 
- HILAIRET, N. et REYNARD, B. (2009). Stability and dynamics of serpentinite layer in subduction zone. *Tectonophysics*, 465(1-4):24–29.
- HILAIRET, N., REYNARD, B., WANG, Y. B., DANIEL, I., MERKEL, S., NISHIYAMA, N. et PETITGIRARD, S. (2007). High-pressure creep of serpentine, interseismic deformation, and initiation of subduction. *Science*, 318(5858):1910–1913.
- HIRAUCHI, K.-i., MICHIBAYASHI, K., UEDA, H. et KATAYAMA, I. (2010). Spatial variations in antigorite fabric across a serpentinite subduction channel : Insights from the Ohmachi Seamount, Izu-Bonin frontal arc. *Earth and Planetary Science Letters*, 299(1-2):196–206.
- HIROSE, H. et OBARA, K. (2010). Recurrence behavior of short-term slow slip and correlated nonvolcanic tremor episodes in western Shikoku, southwest Japan. *Journal of Geophysical Research*, 115:B00A21–.
- HONDA, S. et NAKANISHI, I. (2003). Seismic tomography of the uppermost mantle beneath southwestern Japan : Seismological constraints on modelling subduction and magmatism for the Philippine Sea slab. *Earth Planets and Space*, 55(8):443–462.
- HOUSER, C. et WILLIAMS, Q. (2010). Reconciling Pacific 410 and 660 km discontinuity topography, transition zone shear velocity patterns, and mantle phase transitions. *Earth and Planetary Science Letters*, 296(3-4):255–266.
- HYNDMAN, R. D. et PEACOCK, S. M. (2003). Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 212(3-4):417–432.
- HYNDMAN, R. D. et WANG, K. (1993). Thermal Constraints On the Zone of Major Thrust Earthquake Failure - the Cascadia Subduction Zone. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, 98(B2):2039–2060.
- ISAAK, D. G. (1992). High-temperature elasticity of iron-bearing olivines. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, 97(B2):1871–1885.

- JENKINS, D. et CORONA, J.-C. (2006). Molar volume and thermal expansion of glaucophane. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33:356–362.
- JENKINS, D. M., CORONA, J. C., BASSETT, W. A., MIBE, K. et Z., W. (2009). Compressibility of synthetic glaucophane. *Physics and Chemistry of Minerals*.
- JUNG, H. et KARATO, S.-i. (2001). Water-Induced Fabric Transitions in Olivine. *Science*, 293(5534):1460–1463.
- KAMIMURA, A., KASAHARA, J., SHINOHARA, M., HINO, R., SHIOBARA, H., FUJIE, G. et KANAZAWA, T. (2002). Crustal structure study at the Izu-Bonin subduction zone around 31 degrees N : implications of serpentinized materials along the subduction plate boundary. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 132(1-3):105–129.
- KAMIYA, S. et KOBAYASHI, Y. (2000). Seismological evidence for the existence of serpentinized wedge mantle. *Geophysical Research Letters*, 27(6):819–822.
- KATAYAMA, I., HIRAUCHI, K.-I., MICHIBAYASHI, K. et ANDO, J.-I. (2009). Trench-parallel anisotropy produced by serpentine deformation in the hydrated mantle wedge. *Nature*, 461:1114–1118.
- KAWAKATSU, H. et NIU, F. L. (1994). Seismic Evidence For A 920-km Discontinuity In the Mantle. *Nature*, 371(6495):301–305.
- KAWAKATSU, H. et WATADA, S. (2007). Seismic evidence for deep-water transportation in the mantle. *Science*, 316(5830):1468–1471.
- KERN, H., LIU, B. et POPP, T. (1997). Relationship between anisotropy of P and S wave velocities and anisotropy of attenuation in serpentinite and amphibolite. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 102(B2):3051–3065.
- KNELLER, E. A., LONG, M. D. et van KEKEN, P. E. (2008). Olivine fabric transitions and shear wave anisotropy in the Ryukyu subduction system. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(3-4):268–282.

- 
- KNELLER, E. A. et van KEKEN, P. E. (2007). Trench-parallel flow and seismic anisotropy in the mariana and andean subduction systems. *Nature*, 450(7173):1222–U6.
- KRISHNAN, R. (1955). Elastic constants of crystals from light scattering measurements. *Proceedings Mathematical Sciences*, 41(3):91–97.
- LANGSTON, C. A. (1979). Structure Under Mount Rainier, Washington, Inferred From Teleseismic Body Waves. *Journal of Geophysical Research*, 84(NB9):4749–4762.
- LEMOS, V. et CAMARGO, F. (1990). Effects of pressure on the Raman spectra of a 1 :4 methanol :ethanol mixture. *Journal of Raman Spectroscopy*, 21:123–126.
- LETOULLEC, R., PINCEAUX, J. P. et LOUBEYRE, P. (1988). The membrane diamond anvil cell : A new device for generating continuous pressure and temperature variations. *High Pressure Research : An International Journal*, 1(1):77–90.
- LONG, M. D. et van der HILST, R. D. (2006). Shear wave splitting from local events beneath the Ryukyu arc : Trench-parallel anisotropy in the mantle wedge. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 155(3-4):300–312.
- MACDONALD, R., HAWKESWORTH, C. J. et HEATH, E. (2000). The Lesser Antilles volcanic chain : a study in arc magmatism. *Earth-Science Reviews*, 49(1-4):1–76.
- MAINPRICE, D. et ILDEFONSE, B. (2009). Seismic anisotropy of subduction zone minerals- Contribution of hydrous phases. *In Subduction Zone Geodynamics*. Springer Berlin Heidelberg.
- MAO, H. K., XU, J. et BELL, P. (1986). Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91:4673–4676.
- MARTIN, S., RIETBROCK, A., HABERLAND, C. et ASCH, G. (2003). Guided waves propagating in subducted oceanic crust. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 108(B11).

- MASSONNE, H.-J. (1992). Evidence for low-temperature ultrapotassic siliceous fluids in subduction zone environments from experiments in the system  $K_2O-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$  (KMASH). *Lithos*, 28(3-6):421–434.
- MATSUBARA, M., OBARA, K. et KASAHARA, K. (2008). Three-dimensional P- and S-wave velocity structures beneath the Japan Islands obtained by high-density seismic stations by seismic tomography. *Tectonophysics*, 454(1-4):86–103.
- MATSUBARA, M., OBARA, K. et KASAHARA, K. (2009). High-VP/Vs zone accompanying non-volcanic tremors and slow-slip events beneath southwestern Japan. *Tectonophysics*, 472:6–17.
- MERRILL, L. et BASSETT, W. (1974). Miniature diamond anvil pressure cell for single-crystal x-ray diffraction studies. *Review of Scientific Instruments*, 45:290–294.
- MÉVEL, C. (2003). Serpentinization of abyssal peridotites at mid-ocean ridges. *Comptes Rendus Geosciences*, 335(10-11):825–852.
- MIYASHIRO, A. (1973). Paired and unpaired metamorphic belts. *Tectonophysics*, 17(3):241–254.
- MOOKHERJEE, M. et STIXRUDE, L. (2009). Structure and elasticity of serpentine at high-pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 279(1-2):11–19.
- MOORE, D. E., LOCKNER, D. A., MA, S. L., SUMMERS, R. et BYERLEE, J. D. (1997). Strengths of serpentinite gouges at elevated temperatures. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, 102(B7):14787–14801.
- MOORE, D. E., LOCKNER, D. A., TANAKA, H. et IWATA, K. (2004). The Coefficient of Friction of Chrysotile Gouge at Seismogenic Depths. *International Geology Review*, 46(5):385–398.
- MUSGRAVE, M. (1970). *Crystal Acoustics : Introduction to the study of elastic waves and vibrations in crystals*. Holden-Day, Inc. San Francisco.

- 
- NADEAU, R. M. et JOHNSON, L. R. (1998). Seismological studies at parkfield vi : Moment release rates and estimates of source parameters for small repeating earthquakes. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 88(3):790–814.
- NAKAJIMA, J., TSUJI, Y., HASEGAWA, A., KITA, S., OKADA, T. et MATSUZAWA, T. (2009). Tomographic imaging of hydrated crust and mantle in the subducting Pacific slab beneath Hokkaido, Japan : Evidence for dehydration embrittlement as a cause of intraslab earthquakes. *Gondwana Research*, 16(3-4):470–481.
- NESTOLA, F., ANGEL, R., ZHAO, J., GARRIDO, C., SANCHEZ-VIZCAINO, V., CAPITANI, G. et MELLINI, M. (2010). Antigorite equation of state and anomalous softening at 6 GPa : an in situ single-crystal X-ray diffraction study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160(1):33–43.
- NYE, J. F. (1985). *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press.
- OBARA, K. (2002). Nonvolcanic Deep Tremor Associated with Subduction in Southwest Japan. *Science*, 296(5573):1679–1681.
- OBARA, K., HIROSE, H., YAMAMIZU, F. et KASAHARA, K. (2004). Episodic slow slip events accompanied by non-volcanic tremors in southwest Japan subduction zone. *Geophysical Research Letters*, 31(23):L23602.
- O'HARA, M. J. (1965). Primary magmas and the origin of basalts. *Scottish Journal of Geology*, 1(1):19–40.
- OLESKEVICH, D. A., HYNDMAN, R. D. et WANG, K. (1999). The updip and downdip limits to great subduction earthquakes : Thermal and structural models of Cascadia, south Alaska, SW Japan, and Chile. *Journal of Geophysical Research-solid Earth*, 104(B7):14965–14991.
- PARK, J. et LEVIN, V. (2000). Receiver functions from multiple-taper spectral correlation estimates. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 90(6):1507–1520.

- PARK, J., YUAN, H. Y. et LEVIN, V. (2004). Subduction zone anisotropy beneath Corvallis, Oregon : A serpentinite skid mark of trench-parallel terrane migration ? *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 109(B10).
- PAWLEY, A. R. et HOLLOWAY, J. R. (1993). Water Sources for Subduction Zone Volcanism : New Experimental Constraints. *Science*, 260(5108):664–667.
- PEACOCK, S. M., van KEKEN, P. E., HOLLOWAY, S. D., HACKER, B. R., ABERS, G. A. et FERGASON, R. L. (2005). Thermal structure of the Costa Rica - Nicaragua subduction zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 149(1-2):187–200.
- PETERSON, E. T. et SENO, T. (1984). Factors Affecting Seismic Moment Release Rates In Subduction Zones. *Journal of Geophysical Research*, 89(NB12):233–248.
- PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. et BARNETT, J. (1973). Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *Journal of Applied Physics*, 44(12):5377–5382.
- POLI, S. et SCHMIDT, M. W. (1995). H<sub>2</sub>O transport and release in subduction zones : Experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *Journal of Geophysical Research*, 100(B11):22299–22314.
- POLLACK, H. N., HURTER, S. J. et JOHNSON, J. R. (1993). Heat flow from the Earth's interior : Analysis of the global data set. *Reviews of Geophysics*, 31(3):267–280.
- RANDLE, V. et ENGLER, O. (2000). *Introduction to texture analysis : microtexture, microtexture and orientation mapping*. Gordon and Breach, Amsterdam.
- REINEN, L. A., WEEKS, J. D. et TULLIS, T. E. (1994). The frictional behavior of lizardite and antigorite serpentinites : Experiments, constitutive models, and implications for natural faults. *Pure and Applied Geophysics*, 143:317–358.
- REYNARD, B., HILAIRET, N., BALAN, E. et LAZZERI, M. (2007). Elasticity of serpentines and extensive serpentinitization in subduction zones. *Geophysical Research Letters*, 34(13).

- 
- REYNARD, B. et WUNDER, B. (2006). High-pressure behavior of synthetic antigorite in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system from Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 91(2-3):459–462.
- RIETBROCK, A. (2001). P wave attenuation structure in the fault area of the 1995 Kobe earthquake. *Journal of Geophysical Research*, 106(B3):4141–4154.
- RIETBROCK, A., TIBERI, C., SCHERBAUM, F. et LYON-CAEN, H. (1996). Seismic slip on a low angle normal fault in the Gulf of Corinth : Evidence from high-resolution cluster analysis of microearthquakes. *Geophysical Research Letters*, 23(14):1817–1820.
- ROGERS, G. et DRAGERT, H. (2003). Episodic Tremor and Slip on the Cascadia Subduction Zone : The Chatter of Silent Slip. *Science*, 300(5627):1942–1943.
- RONDENAY, S., BOSTOCK, M. G. et SHRAGGE, J. (2001). Multiparameter two-dimensional inversion of scattered teleseismic body waves 3. Application to the Cascadia 1993 data set. *Journal of Geophysical Research*, 106(B12):30795–30807.
- RUSSO, R. M. et SILVER, P. G. (1994). Trench-parallel flow beneath the nazca plate from seismic anisotropy. *Science*, 263(5150):1105–1111.
- SCAMBELLURI, M. et PHILIPPOT, P. (2001). Deep fluids in subduction zones. *Lithos*, 55(1-4):213–227.
- SCHMIDT, M. W. et POLI, S. (1998). Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters*, 163(1-4):361–379.
- SCHURR (2001). Seismic structure of the central Andean subduction zone from local earthquake data. Rapport technique Technical Report STR01/01, GeoForschungsZentrum, Potsdam.
- SCLATER, J., JAUPART, C. et GALSON, D. (1980). The heat flow through oceanic and continental crust and the heat loss of the earth. *Reviews of Geophysics*, 18:269–311.

- SHELLY, D. R., BEROZA, G. C., IDE, S. et NAKAMULA, S. (2006). Low-frequency earthquakes in Shikoku, Japan, and their relationship to episodic tremor and slip. *Nature*, 442(7099):188–191.
- SINOGEIKIN, S. V. et BASS, J. D. (2000). Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120(1-2):43–62.
- SINOGEIKIN, S. V., ZHANG, J. et BASS, J. D. (2004). Elasticity of single crystal and polycrystalline MgSiO<sub>3</sub> perovskite by Brillouin spectroscopy. *Geophys. Res. Lett.*, 31(6): L06620–.
- SNOKE, J. A., SACKS, I. S. et OKADA, H. (1977). Determination of the subducting lithosphere boundary by use of converted phases. *Bulletin of the Seismological Society of America*, 67(4):1051–1060.
- SODA, Y. et TAKAGI, H. (2010). Sequential deformation from serpentinite mylonite to metasomatic rocks along the Sashu Fault, SW Japan. *Journal of Structural Geology*, 32(6):792–802.
- SPEAR, F. (1993). *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- SUZUKI, I. (1975). Thermal expansion of periclase and olivine and their anharmonic properties. *Journal of Physics of the Earth*, 23:145–159.
- TASAKA, M., MICHIBAYASHI, K. et MAINPRICE, D. (2008). B-type olivine fabrics developed in the fore-arc side of the mantle wedge along a subducting slab. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(3-4):747–757.
- TATSUMI, Y. (2005). The subduction factory : how it operates in the evolving Earth. *GSA Today*, 15(7):4–10.

- 
- TATSUMI, Y., SAKUYAMA, M., FUKUYAMA, H. et KUSHIRO, I. (1983). Generation of Arc Basalt Magmas and Thermal Structure of the Mantle Wedge in Subduction Zones. *Journal of Geophysical Research*, 88 (B7):5815–5825.
- TAUZIN, B., DEBAYLE, E. et WITTLINGER, G. (2008). The mantle transition zone as seen by global Pds phases : No clear evidence for a thin transition zone beneath hotspots. *Journal of Geophysical Research*, 113(B8):B08309–.
- THOMPSON, A. (1992). Water in the earth's upper mantle. *Nature*, 358:295–302.
- THURBER, C. (1993). Local earthquake tomography : velocities and Vp/Vs-theory. In IYER, H. et HIRAHARA, K., éditeurs : *Seismic Tomography : Theory and practice*, pages 563–583. Chapman and Hall, London.
- THURBER, C. H. (1983). Earthquake Locations and Three-Dimensional Crustal Structure in the Coyote Lake Area, Central California. *Journal of Geophysical Research*, 88(B10): 8226–8236.
- TSUCHIYA, J., TSUCHIYA, T., KATAYAMA, I. et USUI, Y. (2009). Elasticity of serpentine : first principles investigation. In *American Geophysical Union, Fall Meeting 2009*.
- UCHIDA, N., NAKAJIMA, J., HASEGAWA, A. et MATSUZAWA, T. (2009). What controls interplate coupling? : Evidence for abrupt change in coupling across a border between two overlying plates in the NE Japan subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 283(1-4):111–121.
- UYEDA, S. et KANAMORI, H. (1979). Back-arc Opening and the Mode of Subduction. *Journal of Geophysical Research*, 84(NB3):1049–1061.
- VAN DEN BEUKEL, J. et WORTEL, R. (1988). Thermo-mechanical modelling of arc-trench regions. *Tectonophysics*, 154(3-4):177–193.
- van VALKENBURG, A. (1962). Visual Observations of High Pressure Transitions. *Review of Scientific Instruments*, 33:1462–+.

- VAUGHAN, M. T. (1979). *Elasticity and crystal structure in aluminosilicates and pyroxenes*. Phd, Stony Brook, New York.
- VERGNE, J. (2002). *Imagerie des structures et dynamique de la lithosphère de la marge nord-est du Tibet*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur - Strasbourg - Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre, Institut de Physique du Globe de Strasbourg, Laboratoire de Sismologie Large-Bande.
- VINNIK, L. P. (1977). Detection of Waves Converted From P To Sv In Mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 15(1):39–45.
- VINNIK, L. P. et FARRA, V. (1992). Multiple-scs Technique For Measuring Anisotropy In the Mantle. *Geophysical Research Letters*, 19(5):489–492.
- WADA, I., WANG, K. L., HE, J. G. et HYNDMAN, R. D. (2008). Weakening of the subduction interface and its effects on surface heat flow, slab dehydration, and mantle wedge serpentinization. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 113(B4).
- WATANABE, T. (1993). Effects of water and melt on seismic velocities and their application to characterization of seismic reflectors. *Geophysical Research Letters*, 20(24):2933–2936.
- WEGENER, A. (1928). *La genèse des continents et des océans*. C. Bougeois.
- WEIDNER, D. J., SWYLER, K. et CARLETON, H. R. (1975). Elasticity of microcrystals. *Geophysical Research Letters*, 2(5):189–192.
- WEIR, C., LIPPINCOTT, E., VAN VALKENBURG, A. et BUNTING, E. (1959). Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Standards (U.S.)*, 63A:55–62.
- WHITFIELD, C. H., BRODY, E. M. et BASSETT, W. A. (1976). Elastic-moduli of NaCl by Brillouin-scattering at High-pressure in a diamond anvil cell. *Review of Scientific Instruments*, 47(8):942–947.

- 
- WILSON, M. (1989). *Igneous petrology : A global tectonic approach*. Chapman and Hall, London.
- WOODHOUSE, J. H. et DZIEWONSKI, A. M. (1984). Mapping the Upper Mantle : Three-Dimensional Modeling of Earth Structure by Inversion of Seismic Waveforms. *Journal of Geophysical Research*, 89(B7):5953–5986.
- YUAN, X., NI, J., KIND, R., MECHIE, J. et SANDVOL, E. (1997). Lithospheric and upper mantle structure of southern Tibet from a seismological passive source experiment. *Journal of Geophysical Research*, 102(B12):27491–27500.
- ZHA, C. S., DUFFY, T. S., DOWNS, R. T., MAO, H. K. et HEMLEY, R. J. (1998). Brillouin scattering and X-ray diffraction of San Carlos olivine : direct pressure determination to 32 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 159(1-2):25–33.
- ZHAO, D., HASEGAWA, A. et HORIUCHI, S. (1992). Tomographic Imaging of P and S Wave Velocity Structure Beneath Northeastern Japan. *Journal of Geophysical Research*, 97(B13):19909–19928.
- ZHAO, D., HASEGAWA, A. et KANAMORI, H. (1994). Deep structure of Japan subduction zone as derived from local, regional, and teleseismic events. *Journal of Geophysical Research*, 99(B11):22313–22329.
- ZHAO, D., HORIUCHI, S. et HASEGAWA, A. (1990). 3-D seismic velocity structure of the crust and uppermost mantle in the northeastern Japan arc. *Tectonophysics*, 181:135–149.

## **Propriétés élastiques des minéraux hydratés : applications à l'anisotropie sismique dans les zones de subduction.**

La circulation de matière et la signature sismique des zones de subduction sont fortement dépendantes des propriétés élastiques de deux grands types de minéraux hydratés : les serpentines (antigorite, lizardite et chrysotile) provenant de l'hydratation des minéraux du manteau et le glaucophane, minéral marqueur des schistes bleus et élogites, faciès métamorphiques caractéristiques des zones de subduction. La détection de ces phases est parfois difficile. Il est nécessaire de connaître leurs propriétés élastiques afin de mieux comprendre les images sismiques acquises. L'objectif de cette thèse est de mesurer et de calculer les propriétés élastiques de minéraux hydratés par la spectroscopie Brillouin (dans le cas de l'antigorite et du glaucophane) et par les calculs *ab initio* (pour la lizardite). Caractériser au mieux ces propriétés permet de les relier à la sismicité dans les zones de subduction et notamment aux zones de faibles vitesses détectées par diverses méthodes sismiques. Nos mesures ont été réalisées à l'ambiante pour l'antigorite et le glaucophane et à haute pression pour l'antigorite en cellule à enclumes de diamants. Les mesures élastiques ont ensuite été couplées à des mesures d'orientations préférentielles par Electron Back-Scattered Diffraction. Ceci a permis de quantifier l'anisotropie élevée ( $AV_P=37\%$  et  $AV_S=50\%$ ) dans la roche totale ainsi que les vitesses sismiques faibles des ondes P et S. Nous avons pu ainsi relier le décalage des ondes S aux retards observés par sismique dans la zone de subduction de Ryukyu (Japon). Les observations sismiques montrent que la serpentine est présente dans les zones où la sismicité est faible et apparaît non seulement comme un minéral essentiel des zones de subduction mais en plus comme un "lubrifiant" permettant aux couches de glisser les unes sur les autres sans engendrer de séismes. Pour le glaucophane, les schistes bleus présentent une anisotropie plus élevée que les élogites à glaucophane mais ces roches sont toutefois difficiles à détecter avec la profondeur, du fait de leurs vitesses élevées comparables à celles du manteau environnant. Nos calculs par méthode *ab initio* portent sur un analogue de l'antigorite, la lizardite pour laquelle nous avons établi les constantes élastiques à diverses pressions et en présence de fer ou non. Nous avons mis en évidence une anomalie élastique vers 5 GPa pour la lizardite et 7 GPa pour l'antigorite, que nous avons confirmée ensuite par des mesures de spectroscopies Brillouin et Raman à haute pression.

## **Elastic properties of hydrated minerals: applications to the seismic anisotropy in the subduction zones.**

The flow of material and the seismic signature of subduction zones are highly dependent on the elastic properties of two major types of hydrated minerals: serpentines (antigorite, lizardite and chrysotile) produced by the hydration of mantle minerals and glaucophane, a marker of blueschists and eclogites, which are metamorphic facies characteristic of subduction zones. Detection of these phases is sometime difficult. It is important to know their elastic properties in order to better understand the seismic images. The goal of this work is to measure and calculate the elastic properties of hydrated minerals by Brillouin spectroscopy (for antigorite and glaucophane) and *ab initio* calculations (for lizardite). The precise knowledge of such properties allows linking them to the seismicity in the subduction zones including areas of low velocities detected by various seismic methods. Our measurements were performed at room conditions for antigorite and glaucophane and at high-pressure for antigorite in a diamond anvil cell. Elastic measurements were then coupled with measurements of lattice-preferred orientations by Electron Back-Scattered Diffraction. This allowed quantifying the high anisotropy ( $AV_P = 37\%$  and  $AV_S = 50\%$ ) in the whole rock and the low seismic velocities of P and S waves. We were able to link it to the shear wave splitting observed by seismology in the Ryukyu arc (Japan). Seismic observations show that serpentine is present in areas of low seismicity; it appears to be not only an essential mineral of the subduction zones but also a "lubricant" allowing sliding layers to slip over each other without leading to earthquakes. For glaucophane, blueschists exhibit a higher anisotropy than glaucophane eclogites, but these rocks are difficult to detect at higher depth, because of their high velocities comparable to those of the surrounding mantle. We performed *ab initio* calculations for a similar serpentine, the lizardite, for which we established the elastic constants at various pressures and in the presence of iron or not. We highlighted an anomaly around 5 GPa for lizardite and 7 GPa for antigorite, which was later confirmed by Brillouin and Raman spectroscopies at high pressure.

DISCIPLINE : Sciences de la Terre – Ecole Doctorale des Matériaux de Lyon.

MOTS-CLES : serpentines, élasticité, haute pression, anisotropie sismique, élogites, schistes bleus, spectroscopies Brillouin et Raman, calculs *ab initio*.

INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R OU DU LABORATOIRE : Laboratoire de Géologie de Lyon : Terre, Planètes, Environnement. ENS Lyon, UMR 5276, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07

