Recyclage du carbone et formation du diamant en zone de subduction : contraintes expérimentales

Audrey Martin

▶ **To cite this version:**

Audrey Martin. Recyclage du carbone et formation du diamant en zone de subduction : contraintes expérimentales. Pétrographie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT : 2009CLF21910 . tel-00725967

HAL Id: tel-00725967

https://theses.hal.science/tel-00725967

Submitted on 28 Aug 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 : D.U. 1910

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
U.F.R Sciences et Techniques

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES

N°601

THESE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
Spécialité : Pétrologie

par

Audrey MARTIN
Diplômée de Master Recherche

RECYCLAGE DU CARBONE ET FORMATION DU DIAMANT EN ZONE DE SUBDUCTION : CONTRAINTES EXPERIMENTALES

Soutenue publiquement le 23 janvier 2009, devant la comission d'examen.

Pr Pierre SCHIANO	Président	Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Pr Dmitri IONOV	Rapporteur	Université Jean Monnet, Saint Etienne
Dr Michel PICHAVANT	Rapporteur	Institut des Sciences de la Terre, Université d'Orléans
Dr Fabrice BRUNET	Examinateur	Laboratoire de Géologie, E.N.S. Paris
Pr Albert JAMBON	Examinateur	Université Pierre et Marie Curie, Paris 6
Dr Tahar HAMMOUDA	Directeur de thèse	Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
Dr Didier LAPORTE	Directeur de thèse	Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand

Remerciements

Voici donc le moment de remercier tous ceux sans qui ce travail n'aurait pu aboutir :

En premier lieu, les membres de mon jury de thèse : Pierre Schiano (président du jury), Michel Pichavant et Dmitri Ionov (rapporteurs), Fabrice Brunet et Albert Jambon (examinateurs) ; merci à tous pour les remarques et les discussions passionantes pendant et après ma soutenance. Un grand merci à mes deux directeurs de thèse, Tahar Hammouda, pour m'avoir fait découvrir l'expérimentation à haute pression et m'avoir proposé ce sujet passionant et Didier Laporte, pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements. Merci également à Hervé Martin, responsable de la formation doctorale au LMV, d'être toujours disponible en cas de besoin.

Les membres du Laboratoire Magmas et Volcans (plus particulièrement ceux de l'équipe de magmatologie expérimentale) et de l'UBP qui m'ont accueillie et soutenue depuis ma licence (il y a 6 ans déjà…), et qui m'ont fait découvrir la recherche et l'enseignement supérieur. Plus particulièrement, Frank Pointud, Jean-Louis Fruquière, Fabrice Doré, Nathalie Bolfan-Casanova, Denis Andrault, Ken Koga, Martial Bontemps et Jean-François Fournol, pour leur aide dans la réalisation des expériences HP et la gestion des impondérables ; mais aussi tous les étudiants multi-enclumistes qui m'ont aidée et avec qui j'ai partagé d'inoubliables soirées de manip « On refait le monde ? » égayées de pizzas de chez Yvon : Julien Dubrail, Benjamin Bonnefoy, Steeve Gréaux, Anaïs Férot, Célia Dalou et Julien Chantel. Et bien sur, merci à tous les autres thésards avec qui j'ai partagé ces trois dernières années : Daniel (merci pour tout…et en premier lieu, pour m'avoir supportée !), Pierre T. (quand les auvergnats envahirent Paname…), Mathieu (tous aux US !), Guillaume (n'abuses pas trop de l'H_2O quand même…), Ben, Bergrun, Nico, Laurence, Yann (si, si, toi aussi !), Sarah, Bicket, Marion, Aude, Steph, Marca, Noël, Ahmed, Lydie, Silke, Giacomo, Kim, Yo, Cynthia, Denize, Aurélien, Julia, les Sébastien, et tous les sud-américains qui sont passés à Clermont. Merci à tous pour la bonne ambiance quasi-constante. Sans oublier Etienne, Rudy, Pascal, Estelle R.-K., Christian et Mr Verny pour les passionantes discussions scientifiques (ou pas) échangées. Merci aussi à Jean-Marc Hénot et Jean-Luc Devidal pour leur formation et leur aide au MEB et à la microsonde, et pour leur gentillesse et leur humour, ainsi que

Bertrand Devouard pour son aide, son enthousiasme et pour les pizzas partagées lors de longues journées de manip (c'est quand le matin déjà ?). Je tiens aussi à remercier Jean-Marie Nedelec pour son accueil et son aide au Raman.

Tous les gens qui m'ont accueillie lors de mes passages au Japon et m'ont fait découvrir ses richesses culturelle, volcanique et expérimentale, plus particulièrement Tatsu Kawamoto, Funakoshi san et Katsura san.

Les étudiants de licence 1, 2 et 3 des années 2005-2006, 2006-2007 et 2007-2008, qui ont vu mes premiers pas dans l'enseignement supérieur et m'ont beaucoup appris sur la pédagogie et sur moi-même. Merci aussi à Valérie Bosse, ma tutrice de monitorat, pour sa patience et son aide lors de la préparation de mes cours (et des débriefings).

Les limougeauds qui m'ont soutenue, conseillée et encouragée depuis mon DEUG.

Les étudiants de licence, maîtrise et M2R de Clermont avec qui j'ai fait mes études, plus particulièrement David (« pti frère »).

Ma famille, pour ses encouragements et son soutien.

Table des matières

Résumé……...……....……15

Abstract..……...……....……16

Problématique Scientifique – Plan de la thèse…….……...……..17

Partie 1 : Contexte de l'étude……...…….……..……...19

1- Bilan du carbone mantellique 20

1-1 Les échantillons naturels 20

1-1-1 Fluides carbonés 21

1-1-1-1 Emissions volcaniques 21

1-1-1-2 Xénolites 22

1-1-1-3 Exhumation tectonique 22

1-1-2 Carbonates 23

1-1-2-1 Xénolites 23

1-1-2-2 Exhumation tectonique 23

1-1-3 Liquides carbonatés 25

1-1-3-1 Laves 25

1-1-3-2 Xénolites 26

1-1-3-3 Exhumation tectonique 27

1-1-4 Graphite 28

1-1-4-1 Xénolites 28

1-1-4-2 Exhumation tectonique 29

1-1-5 Diamant 29

1-1-5-1 Xénolites 30

1-1-5-2 Exhumation tectonique 33

1-1-6 Carbone dissout dans les minéraux silicatés 35

1-2 Bilans de masse du carbone mantellique 35

1-2-1 Quantité de C actuelle 35

1-2-2 Quantité de C primordiale 36

1-2-3 Flux sortant 36

1-2-4 Flux entrant 37
1-2-5 Bilans de masse et interprétations 37
1-2-5-1 Hypothèse de l'oxydation et du dégazage de C tardif et lent 37
1-2-5-2 Hypothèse du recyclage de C dans zones de subduction 37
2- Recyclage du carbone dans les zones de subduction 40
2-1 Incorporation du carbone dans les zones de subduction 40
2-1-1 Origines du carbone subducté 40
2-1-1-1 Sédiments carbonatés 40
2-1-1-2 Altération de la croûte océanique 41
2-1-1-3 Matière organique 41
2-1-2 Le prisme d'accrétion : un obstacle au recyclage du carbone 42
2-2 Stabilité de la matière organique lors de la subduction : 42
2-3 Stabilité des carbonates lors de la subduction : réactions à l'interface slab / manteau .. 42
2-3-1 Réactions de dissociation 43
2-3-2 Réactions de décarbonatation / carbonatation 46
2-3-2-1 Décarbonatation des sédiments / éclogites 46
2-3-2-2 Carbonatation des péridotites 48
2-3-2-3 Bilan 50
2-3-3 Fusion des carbonates 51
2-3-3-1 Carbonates seuls 51
2-3-3-2 Sédiment carbonaté 51
2-3-3-3 Eclogitique carbonatée 52
2-3-3-4 Péridotite carbonatée 54
2-3-3-5 Bilan 56
2-3-4 Réactions de transfert entre carbonates et silicates 56
2-3-5 Interactions rédox 58
2-3-5-1 Etat rédox du coin mantellique 58
2-3-5-2 Etat rédox des sédiments/éclogites carbonatés subductés 60
2-3-5-3 Interactions rédox entre des sédiments/éclogites carbonatés et une péridotite tamponnée par le fer 60
2-3-5-4 Interactions rédox entre des sédiments/éclogites carbonatés et une péridotite tamponnée par C 61
2-4 Migration/mobilité du carbone dans le manteau supérieur 62
2-4-1 Fluides carbonés 62

2-4-2 Liquides carbonatés 62
2-5 Effet de la déformation 62
3- Formation des diamants : données et hypothèses 63
3-1 Morphologie 63
3-2 Age des diamants 65
3-3 Composition en azote 65
3-4 Composition isotopique 65
3-5 Inclusions 69
3-5-1 Type P 69
3-5-2 Type E 70
3-5-3 Manteau profond 70
3-5-4 Carbonates 71
3-5-5 Inclusions fluides / liquides 71
3-6 Formation des diamants 72
3-6-1 Précurseur - Germe de cristallisation 72
3-6-2 Milieu de croissance : solide, fluide ou liquide ? 73
3-6-2-1 Fluide 73
3-6-2-2 Liquide 74
3-6-3 Hypothèses sur l'origine du carbone des diamants xénolitiques 75

Partie 2 : Méthodes expérimentales et analytiques……..……..79

1– Méthode expérimentale : la presse multi-enclumes 80
1-1 Schéma général 80
1-1-1 La presse 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans 80
1-1-2 La presse Speed-1500 de SPring8 (Japon) 81
1-2 Assemblages 81
1-2-1 L'assemblage 18M 82
1-2-2 L'assemblage « Mibe » modifié 83
1-3 Déroulement des expériences 85
1-3-1 Fermeture/Ouverture du système – Compression – Décompression 85
1-3-1-1 Presse 1000T 85
1-3-1-2 Presse 1500T 85
1-3-2 Chauffage – Trempe 85

1-3-2-1 Presse 1000T 85
1-3-2-2 Presse 1500T 86
1-4 Contrôle de la pression 86
1-4-1 Mesure de la pression 86
1-4-2 Calibrations de la pression 87
1-4-2-1 Presse 1000T 87
1-4-2-2 Presse 1500T 88
1-4-2-3 Erreur sur les calibrations 88
1-5 Contrôle de la température 89
1-5-1 Mesure et régulation de la température 89
1-5-1-1 Presse 1000T 89
1-5-1-2 Presse 1500T 96
1-5-2 Gradient thermique 98
1-6 Equilibre 98
2– Méthodes analytiques 99
2-1 Préparation des échantillons 99
2-2 Spectroscopie Raman 100
2-3 Microscope électronique à balayage 100
2-4 Microsonde électronique 100

Partie 3 : Effet du fer et des conditions rédox sur la stabilité d'un assemblage à carbonate + quartz lors de la subduction……..…..103

1- Introduction 104

2- Effet du fer et des conditions d'oxydo-réduction sur la stabilité des carbonates et la formation du diamant durant la subduction : contraintes expérimentales entre 4,25 et 6 GPa *(manuscrit à soumettre à Contribution to Mineralogy and Petrology)* 104

2-1 Abstract 104
2-2 Introduction 105
2-3 Experimental procedure 107
2-3-1 Starting material 107
2-3-2 fO_2 control of the samples 107
2-3-2-1 Self-buffered experiments 107
2-3-2-2 Reducing experiments 107

2-3-3 Experiments 108
2-3-4 Sample preparation and analysis 108
2-4 Results 109
2-4-1 Phase relations 109
2-4-2 Phase composition/structure 110
2-4-2-1 Carbonate and silicate phases 110
2-4-2-2 Graphite 111
2-4-2-3 Molybdenum/Molybdenum oxides 112
2-5 Discussion 112
2-5-1 Effect of iron on the stability of carbonate + coesite 112
2-5-2 Effect of reducing conditions on carbonate + coesite stability 113
2-6 Implications on carbonates stability and diamond formation during subduction 114
2-7 References 115
3- Expériences de nucléation de diamants 137
3-1 Protocole expérimental 137
3-2 Résultats 137
3-3 Discussion 140
4- Discussion et perspectives 141
4-1 Stabilité des sédiments carbonatés subductés 141
4-2 Formation du diamant en zone de subduction 141

Partie 4 : Stabilité des carbonates subductés au contact avec le manteau et formation du diamant……143

1- Introduction 144
2- Protocole expérimental 144
2-1 Expériences d'interactions 144
2-1-1 Objectif 144
2-1-2 Expériences préliminaires 145
2-1-3 Protocole adopté 148
2-2 Expériences de mélange 149
2-2-1 Objectif 149
2-2-2 Protocole expérimental 149

3- Contraintes expérimentales sur la stabilité des carbonates, la carbonatation des péridotites et la formation des diamants durant la subduction *(manuscrit à soumettre à Journal of Petrology)* 149
3-1 Abstract 150
3-2 Introduction 151
3-3 Experimental method and analysis 153
3-3-1 Experimental procedure 153
3-3-1-1 Peridotite-sediment interaction experiments 153
3-3-1-2 Phase equilibrium experiments 157
3-3-2 Sample preparation and analytical techniques 158
3-4 Results 158
3-4-1 Peridotite-sediment interaction experiments 158
3-4-1-1 Textures and phase assemblages 158
3-4-1-2 Phase compositions 167
3-4-2 Phase equilibrium experiments 169
3-4-2-1 Textures and phase proportions 169
3-4-2-2 Phase characterisation 173
3-5 Discussion 179
3-5-1 Phase equilibrium experiments 179
3-5-1-1 Reactions 179
3-5-1-2 Effect of the proportion of peridotite in the peridotite-sediment mixture 180
3-5-1-3 Origin of graphite in sample ME842 181
3-5-2 Peridotite-sediment interaction experiments 182
3-5-2-1 Reactions 182
3-5-2-2 Origin of graphite in sample ME736 183
3-6 Implications 185
3-6-1 Carbonated sediment stability in contact with peridotite 185
3-6-2 Carbonation of the peridotite mantle wedge 185
3-6-3 The slab/mantle wedge interface 185
3-6-4 Diamond formation in subduction zones 186
3-7 Acknowledgements 187
3-8 References 187
4- Limites et perspectives 191
4-1 Limites expérimentales 191

4-2 Implications – Perspectives globales 192

Discussion – Conclusion……..……193

1- Recyclage du carbone en zone de subduction..... 196
1-1 Introduction..... 196
1-2 Effet du fer sur la stabilité des carbonates subductés 196
1-3 Interactions sédiment carbonaté / coin mantellique..... 196
1-3-1 Effet des conditions réductrices..... 196
1-3-2 Zone réactionnelle 197
1-4 Diffusion / infiltration du carbone dans le coin mantellique 198
1-5 Implications / Perspectives 199
2- Formation du diamant en zone de subduction 200
2-1 Introduction..... 200
2-2 Localisation..... 200
2-3 Précurseurs – Milieu de croissance..... 201
2-4 Implications / Perspectives 201

Références Bibliographiques..... 201

Résumé

Afin d'évaluer les hypothèses de recyclage interne du carbone par la subduction et de formation de diamant dans la croûte subductée, des expériences ont été réalisées en presse multi-enclumes sur l'assemblage Fe-dolomite + quartz (présent dans les sédiments subductés ou formé par l'altération des basaltes) dans des conditions de pression-température de 4 à 14 GPa et de 800 à 1600°C. Deux études ont été menées : la stabilité de cet assemblage a d'abord été testée en conditions rédox intrinsèques puis en conditions réductrices ; ensuite, les interactions avec le coin mantellique ont été évaluées en étudiant, d'une part, les processus d'échange entre un cylindre de Fe-dolomite + quartz et un cylindre de péridotite à grenat, et d'autre part, les équilibres de phases dans des mélanges péridotite-sédiment.

Cette étude montre qu'un sédiment (ou une éclogite) carbonaté est déstabilisé à plus faible profondeur en présence de fer. De plus, les conditions réductrices imposées par le manteau diminuent encore la stabilité de cet assemblage lors de la subduction. Une zone réactionnelle à clinopyroxène + Fe-magnésite se forme à l'interface slab/manteau. L'infiltration du carbone dans le coin mantellique est très rapide et de la magnésite s'y forme. Ainsi, un recyclage des carbonates à grande profondeur semble peu probable. Ces expériences montrent également que du graphite ou du diamant peut se former au sommet de la croûte océanique subductée par réduction des carbonates à basse température.

Abstract

In order to constrain the hypotheses of carbon recycling and diamond formation at subduction zones, experiments were carried out on a multi-anvil apparatus with a starting mixture composed of Fe-dolomite + quartz (contained in subducted sediments or due to the alteration of basalts) in pressure – temperature conditions from 4 to 14 GPa and 800 to 1600°C. Two studies were conducted : first, the stability of the mixture was constrained at intrinsic and reducing conditions; then, the interactions with the mantle wedge were studied by constraining, first, the exchange processes between a Fe-dolomite + quartz cylinder and a garnet peridotite cylinder, and then, phase equilibrium relations in mixtures of sediment + peridotite in various proportions.

This study shows that a carbonated sediment (or eclogite) is destabilised at lower depth in the presence of iron. Moreover, the reducing conditions imposed by the mantle also lower their stability depth during subduction. A reaction zone composed mainly of clinopyroxene + Fe-magnesite forms at slab/mantle interface. Carbon infiltration in the mantle wedge is very fast and magnesite cristallizes. Thus, recycling of carbonates to high depth is unlikely. These experiments also show that graphite or diamond can form at the top of the subducted crust by the reduction of carbonates at low temperature.

Problématique scientifique – Plan de la thèse

Le cycle externe du carbone fait l'objet de nombreuses études. La possibilité d'un recyclage interne du carbone dans le manteau via les zones de subduction peut cependant modifier les bilans de masse des réservoirs externes. Certaines hypothèses sur la formation des diamants suggèrent que le carbone qui les forme provient des carbonates ou de la matière organique océaniques entrés en subduction. Plusieurs questions se posent alors : Sous quelle forme le carbone est-il stable dans le manteau supérieur terrestre ? Y a-t-il un recyclage du carbone par le biais de la subduction ? Si oui, jusqu'à quelle profondeur les carbonates portés par le slab peuvent-ils être enfouis, ou encore, quelles sont les conditions de déstabilisation des carbonates subductés ? Comment les fluides/liquides carbonés issus du slab réagissent-ils avec le coin mantellique ? Les diamants peuvent-ils se former par réduction des carbonates subductés à l'interface slab/manteau ?

La partie 1 synthétise la bibliographie existante afin d'essayer de répondre à ces différentes questions et de mettre en lumière les points non résolus. Dans un premier temps, un bilan du carbone mantellique est réalisé à partir des échantillons observés en surface et des données isotopiques, et des bilans de masse sont présentés. Puis, l'hypothèse d'un recyclage du carbone en zone de subduction est décortiquée, depuis le dépôt de C en domaine océanique, jusqu'à son transfert dans le coin mantellique. Enfin, les conditions de formation des diamants sont abordées.

La Partie 2 présente les méthodes expérimentales (presses multi-enclumes) et analytiques (MEB, microsonde électronique, spectroscopie Raman) utilisées dans cette étude.

La Partie 3 est consacrée aux expériences de stabilité d'un assemblage à Fe-dolomite + quartz en conditions rédox intrinsèques puis en conditions réductrices, à des températures relativement faibles correspondant aux conditions d'une zone de subduction. Des expériences de nucléation de diamant à très haute température y sont également présentées.

La Partie 4 est quant à elle consacrée à une étude des interactions entre cet assemblage et une péridotite à grenat.

Les résultats de cette étude sont synthétisés dans la partie Discussion – Conclusion.

Partie 1 : Contexte de l’étude

1- Bilan du carbone mantellique

Le cycle externe du carbone fait l'objet de nombreuses études en raison de son lien évident avec les conditions climatiques terrestres. La possibilité d'un recyclage du carbone à l'intérieur de la Terre peut cependant modifier les bilans de masse réalisés sur les réservoirs externes ainsi que les modèles du cycle global du carbone (à plus ou moins long terme). L'impact des éruptions volcaniques sur les populations, l'exploitation économique du diamant, etc… sont autant de preuves de l'importance du carbone mantellique sur l'activité humaine. L'étude des échantillons observables en surface permet de contraindre la stabilité du carbone dans le manteau supérieur (paragraphe 1-1). Par ailleurs, les estimations de la quantité de carbone actuelle dans le manteau sont résumées dans le paragraphe 1-2. Des bilans de masse du carbone interne ont ainsi été réalisés afin d'évaluer la possibilité d'un recyclage du carbone au niveau des zones de subduction.

1-1 Les échantillons naturels

Différentes formes de carbone (solides, liquides ou gazeuses) équilibrées à haute pression (ou issues de la fusion de matériel à haute pression) sont observables à la surface de la Terre, les plus connues étant les diamants, et les plus importantes, à la fois en terme de masse et d'interaction avec l'atmosphère, étant les gaz émis par les volcans. Ce paragraphe recense (de manière non-exhaustive) les différents matériaux carbonés de haute pression, d'origine mantellique ou non, découverts à la surface de la Terre, leurs caractéristiques, et les contextes dans lesquels ils sont observés : il peut s'agir d'*émissions volcaniques* (de type gaz ou lave) issues de la fusion partielle du manteau, de *xénolites* remontés par les magmas qui les ont arrachés en profondeur, ou encore de roches exhumées par la tectonique. Dans ce dernier cas, trois types de contextes peuvent être distingués (Figure 1.1), qui sont différentiables par la nature du protolithe principal : les *ophiolites* sont d'anciennes portions de croûte et de lithosphère océaniques, les *massifs orogéniques* sont constitués principalement de péridotites et les *terrains métamorphiques de haute pression ou ultra-haute pression (HP/UHP)*, de croûte continentale et sédiments. Certaines de ces roches ont été équilibrées à de très grandes profondeurs (~180 km) puis amenées en surface par les phénomènes tectoniques. Elles sont actuellement présentes au cœur de chaînes de montagnes, mais ont été équilibrées aux conditions du manteau. ***Ce paragraphe n'est donc pas uniquement dédié aux roches***

mantelliques (au sens strict), mais considère également les roches qui sont susceptibles de contribuer au recyclage du carbone à l'intérieur de la Terre. La possibilité d'une dissolution de carbone dans les silicates du manteau est également discutée.

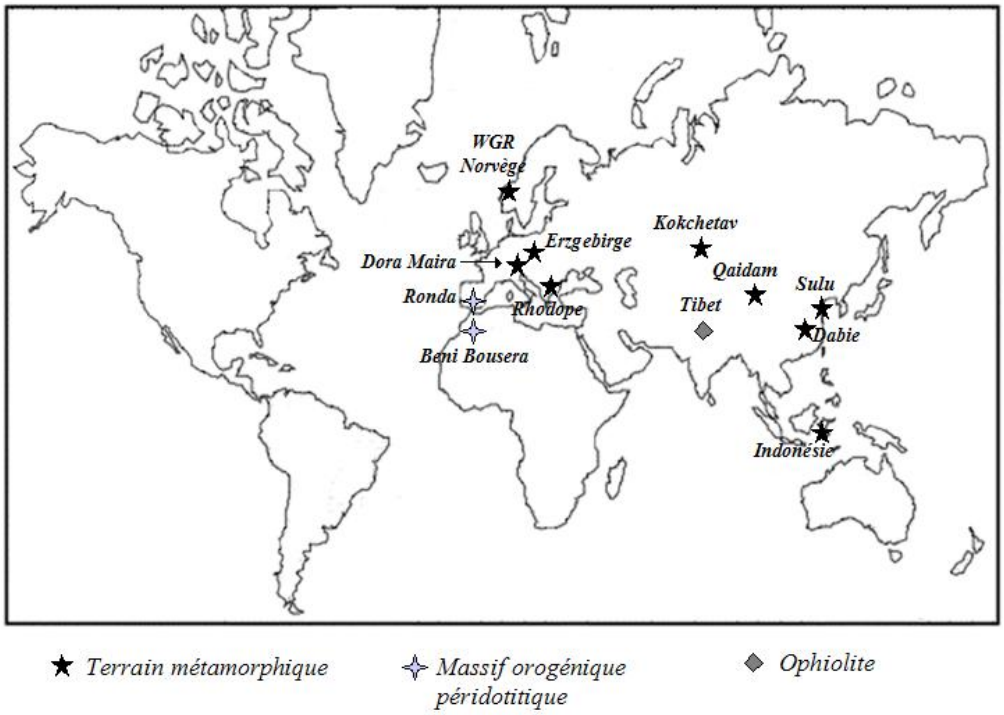


Figure 1.1 : Carte du monde des principaux gisements de roches contenant des phases carbonées de haute pression, ayant été exhumées par la tectonique. Les émissions volcaniques (type gaz ou lave) ne sont donc pas indiquées. D'après Nixon (1995) et Chopin (2003). La localisation des kimberlites, lamproïtes et des gisements de diamants associés est indiquée sur le Figure 1.6.

1-1-1 Fluides carbonés

La plus grande partie des fluides carbonés d'origine « interne » observés en surface s'exprime sous forme CO_2. Des fluides riches en CH_4 sont cependant parfois observés. La possibilité d'une dissolution de cations (Na^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}…) dans le CO_2 à haute pression est montrée par les inclusions contenues dans certains diamants (paragraphe 3-6-5).

1-1-1-1 Emissions volcaniques

La plupart du CO_2 est émis sous forme de gaz au niveau des rides médio-océaniques (Tableau 1.1) et en contexte de subduction ou de point chaud (proportions dans le paragraphe

1-2). On en trouve aussi en quantité plus ou moins importante sous forme dissoute dans des laves silicatées (basaltes, lamproïtes, etc…) d'origine mantellique. Le Tableau 1.1 montre quelques estimations de la quantité de CO_2 dans les MORB avant et après dégazage (la quantité de H_2O est indiquée pour référence). Cependant le CO_2 contenu dans ces magmas peut aussi provenir de l'assimilation de sédiments.

Tableau 1.1 : quantité de CO_2 dissout dans les basaltes de rides médio-océaniques (MORBs) : CO_2 dissout résiduel mesuré dans les verres de MORB (1 : Saal et al., 2002 ; 2 : Dixon, 1988) et estimation de la teneur initiale en CO_2 dans les MORBs avant dégazage (3 : Javoy et Pineau, 1991 ; 4 : Cartigny et al., 2008).

Type lave	Localisation	CO_2 dissout (ppm)	H_2O dissout (ppm)	Réf.
MORB verre		50-250	400-1200	(1)
MORB verres	Juan de Fuca Ridge	45-360	700-4800	(2)
MORB av. dégazage	Mid-Atlantic Ridge	3850	5400	(3)
MORB av. dégazage	Mid-Atlantic Ridge	660-57600	1300-7900	(4)

1-1-1-2 Xénolites

La présence de CO_2 en inclusion à l'intérieur de minéraux ayant cristallisé à haute pression a été constatée dans des xénolites mantelliques. Selon Andersen et al. (1984), ces inclusions témoignent de la présence d'un fluide carboné circulant à l'intérieur du manteau supérieur. Du CO_2 a également été observé en inclusion dans des diamants (cf. paragraphe 3-3-3).

1-1-1-3 Exhumation tectonique

- ✓ *Terrains métamorphiques de HP/UHP :*

Perraki et al. (2006) ont montré, par des analyses par spectroscopie Raman, la présence de CO_2 fluide associé à des diamants, du graphite et des carbonates en inclusion dans des grenats de métapélites provenant du Rhodope (Grèce). Des inclusions fluides ont

également été découvertes dans des microdiamants métamorphiques du massif de Kokchetav (Kazakhstan) (cf. paragraphe 3-5-3).

1-1-2 Carbonates

Différents types de carbonates mantelliques sont observés à la surface de la Terre : la calcite ($CaCO_3$), de structure rhomboédrique, ou son polymorphe de haute pression, l'aragonite, de structure orthorhombique, la magnésite ($MgCO_3$) et la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), toutes les deux rhomboédriques.

1-1-2-1 Xénolites

Il est rare d'observer des carbonates dans des xénolites mantelliques (Mathez et al., 1984). D'après Canil (1990), cette rareté est due à une décomposition durant la décompression. On trouve cependant dans des xénolites du Spitsberg des carbonates de type dolomite, ainsi que des liquides carbonatés et silicatés qui seraient issus de la fusion des carbonates durant la remontée (Ionov et al., 1993). Par ailleurs, certains diamants contiennent des inclusions de magnésite, aragonite/calcite, dolomite ou ankérite (paragraphe 3-6-3).

1-1-2-2 Exhumation tectonique

- ✓ *Terrains métamorphiques de HP/UHP :*

Le Massif du Kokchetav, situé au Nord-Ouest du Kazakhstan est un des exemples les plus connus de terrain métamorphique de UHP contenant des carbonates (Figure 1.1). La zone du Kumdy-Kol contient des marbres à dolomite, aragonite, Mg-calcite, diopside, grenat et diamant. Le pic du métamorphisme est estimé d'après la minéralogie à 4 GPa – 900°C (Sobolev et Shatsky, 1990 ; Vavilov et Shatsky, 1993 ; Ogasawara et al., 2000).

Les Montagnes du Dabie – Su-Lu, situées au Centre - Est de la Chine, contiennent quant à elles des reliques de ultra-haute pression issues de la collision au Trias des cratons Sino-coréen et Yangtze (Zhang et al., 1995 ; Hirajima et Nakamura, 2003). Le complexe métamorphique de Bixiling (Dabie) en fait partie : il est constitué principalement d'éclogites et de webstérites à grenat qui témoignent de conditions de pression élevées (>2,6 GPa et ~5,6 GPa, respectivement) de par leur composition et la présence de minéraux de haute pression

tels que la coesite et le diamant (Zhang et Liou, 1994). Ces deux lithologies contiennent de la magnésite (Mg# ~0,75 et ~0,94, respectivement), entourée le plus souvent par de la dolomite qui témoigne de la diminution de la pression lors de l'exhumation (Figure 1.2). De la magnésite est également présente dans les péridotites à grenat du Jiangsu et du Zhimafang, appartenant aux terrains métamorphiques du Su-Lu (Yang et al., 1993 ; Zhang et al., 2007). On trouve également dans ces terrains des marbres à aragonite et dolomite contenant des blocs d'éclogite, le tout ayant subi des conditions de 2,5 – 3,5 GPa et 610 – 660 °C (Kato et al., 1997). Des lherzolites à grenat et magnésite ont par ailleurs été découvertes dans l'Altyn Tagh (NW Chine) (Liu et al., 2002). Les conditions maximales enregistrées par ces roches sont estimées à 3,8 – 5,1 GPa et 880 – 970°C.

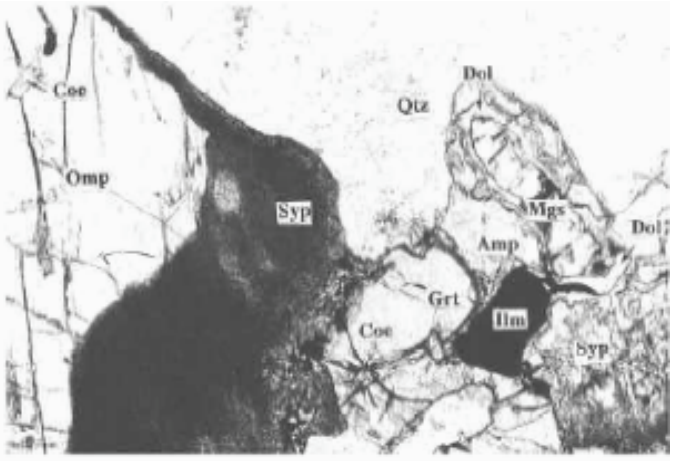


Figure 1.2 : couronne de dolomite autour de magnésite dans une éclogite rétromorphosée (Dabie, Chine). D'après Zhang et Liou (1994)

La province métamorphique du Rhodope (NE Grèce) est un terrain métamorphique de ultra-haute pression contenant à la fois des roches du manteau et de la croûte continentale. Perraki et al. (2006) signale la présence de carbonates dans des inclusions contenant également du diamant, dans des grenats de métapélites à disthène et biotite du Complexe de Kimi. Les analyses par spectroscopie Raman indiquent que ces carbonates sont de type calcite à calcite magnésienne. Des marbres dolomitiques ont également été observés dans le Complexe de Kimi.

Dans le Massif de Bohême, des marbres calco-silicatés ont été découverts, dont la pression d'équilibration est estimée à 3-4 GPa (Becker et Altherr, 1992 ; Shimizu, 1971).

Les Alpes occidentales montrent également des marques de métamorphisme de ultra-haute pression, qui témoignent de la subduction de la plaque Européenne sous la plaque Africaine. L'unité de Brossasco – Isasca, située au sud du massif de Dora Maira appartenant aux Massifs Cristallins Internes, a subi des conditions maximales estimées à 3,3 ± 0,3 GPa –

750 ± 30°C. Cette unité contient des marbres à dolomite, Fe-Mg calcite ou aragonite associés à des éclogites (Compagnoni et al., 1995).

1-1-3 Liquides carbonatés

Les liquides carbonatés sont constitués d'anions CO_3^{2-} associés à des cations (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^{2+},…). Lorsque la température passe sous le solidus, ces liquides polymérisent très rapidement. On n'observe donc pas de verre mais des liquides cristallisés sous forme de carbonates. Ainsi, lorsque l'état liquide n'a pas été observé, la distinction entre carbonates solides et liquides se fait par l'étude des textures ainsi que l'analyse des éléments en traces.

1-1-3-1 Laves

- ✓ *Carbonatites* :

Le seul volcan carbonatitique encore actif est le Oldoynio Lengai (Tanzanie). D'anciennes carbonatites sont cependant observables en différents points de la surface terrestre. Une liste non-exhaustive des carbonatites extrusives a été établie par Woolley et Church (2005).

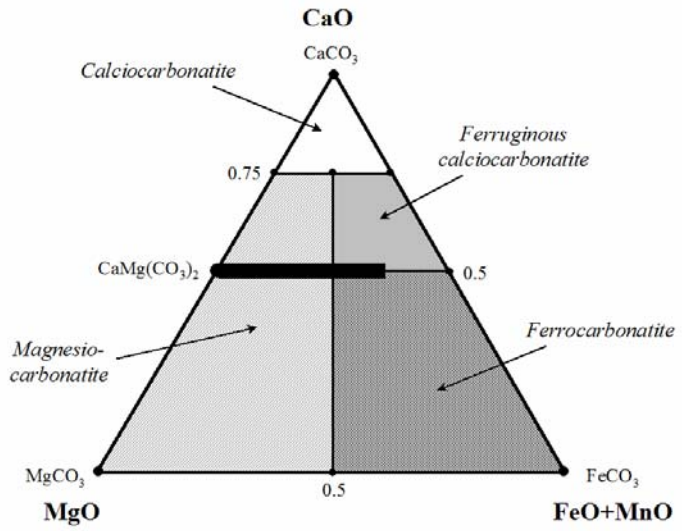


Figure 1.3 : classification des laves carbonatitiques naturelles dans un diagramme ternaire. D'après Gittins et Harmer (1997).

La composition de la plupart des laves carbonatées est comprise dans le triangle calcite – magnésite – sidérite (Figure 1.3). D'autres minéraux (non-carbonatés) peuvent cependant être présents : mica, feldspath, pyroxène, olivine, phyllites, grenat, sulfures, etc… La composition des laves du Oldoynio Lengai est cependant différente des autres carbonatites : il s'agit de natrocarbonatites, dont la fraction massique de Na_2O est égale à celle de CO_2

(Tableau 1.2). Certains auteurs suggèrent cependant que de nombreuses laves carbonatitiques sont issues d'un magma primaire de composition similaire mais ont été contaminées par l'interaction avec des sédiments calciques.

Tableau 1.2 : composition des carbonatites du Lengai (Keller et Krafft, 1990)

Oxyde	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Wt%	0,16	0,02	0,28	0,38	0,38	14,02	**32,22**	8,38

P_2O_5	CO_2	Cl	F	SO_3	SrO	BaO	H_2O^+	Total
0,85	**31,55**	3,40	2,50	3,72	1,42	1,66	0,56	101,50

Deux hypothèses principales sont évoquées pour la genèse des carbonatites : la première implique un faible degré de fusion du manteau (produisant un magma riche en volatiles), la seconde évoque une possible démixtion d'un liquide carbonaté – silicaté en deux liquides (l'un carbonaté, l'autre silicaté) qui se sépareraient pour suivre des trajets différents dans la croûte (Wallace et Green, 1988).

L'origine du carbone présent dans les laves carbonatitiques est également débattue. D'après Hoernle et al. (2002), les carbonatites du Cap Vert témoignent de la subduction d'une croûte océanique ou de sédiments carbonatés, dont la fusion serait à l'origine de ces laves. D'autres hypothèses sont évoquées : certains auteurs suggèrent que la fusion des carbonates ou de la matière organique subductés métasomatise le manteau. Ainsi les carbonatites seraient le produit de fusion de ce manteau enrichi. Enfin d'autres études suggèrent plutôt une origine mantellique primordiale pour le C retrouvé dans les carbonatites.

- ✓ *Kimberlites* :

Les kimberlites peuvent contenir jusqu'à 11,3 wt% de CO_2 (Scott, 1979 ; Wedepohl et Muramatsu, 1979 ; Kopylova et al., 2007). Les kimberlites se formeraient par la fusion de peridotites riches en fluides CO_2 et H_2O à très haute pression.

1-1-3-2 Xénolites

Des indices de la présence de liquide carbonatitique dans le manteau terrestre ont été observés dans des xénolites (Ionov et al., 1993, 1996, 2002 ; Schiano, 1994 ; Yaxley et al.,

1998 ; Moine et al., 2004). D'après Moine et al. (2006), des poches de liquide carbonaté de composition Mg-calcite (X_{Ca} ~ 0,96) sont présentes dans des xénolites de l'archipel des Kerguelen (Océan Indien), en association avec de la dolomite, de la calcite, du verre silicaté, du spinelle, des sulfures, de la magnesio – wüstite, ainsi que des bulles de CO_2. On trouve également des globules et des veines de calcite à Mg-calcite (3,8-5,0 % pds MgO) dans des xénolites à spinelle du Mt Vulture (Italie ; Rosatelli et al., 2007 ; Figure 1.4, à gauche). Ces liquides sont toujours associés à un liquide silicaté. On y trouve également des bulles de CO_2 et des inclusions de sulphides. D'après Ducea et al. (2005), des globules et veines de liquide calcitique associé à un verre silicaté ont également été découverts dans des xénolites constitués de péridotites à spinelle et grenat, issus d'un affleurement volcanique datant du Miocène de Sierra Nevada (Californie). La difficulté de ce genre d'échantillons est de montrer que les liquides carbonatés sont d'origine mantellique, et qu'ils ne résultent pas de l'interaction des xénolites avec un magma durant leur remontée.

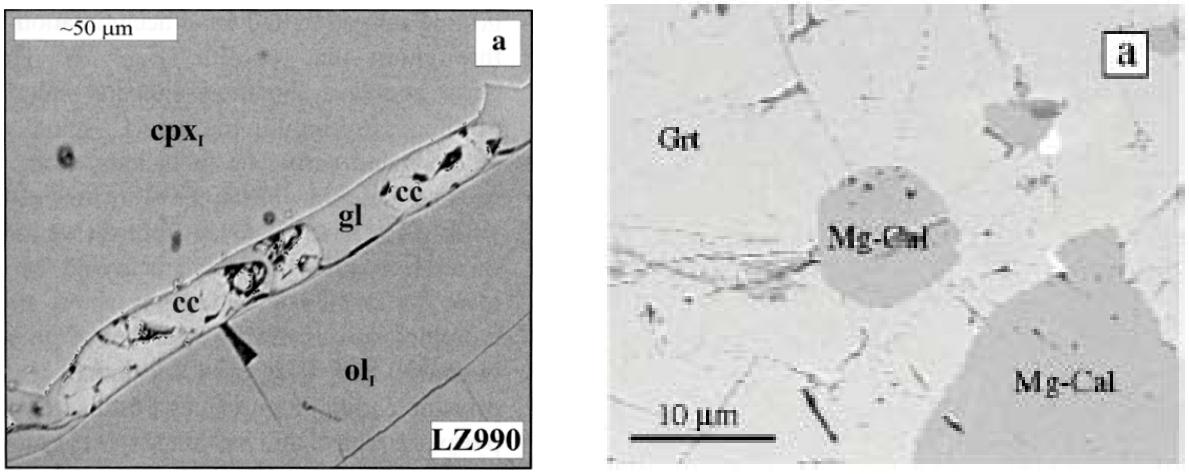


Figure 1.4 : à gauche, veine de verre calcitique interstitiel (cc) associé à un verre silicaté (gl) (Rosatelli et al.) ; à droite, inclusions de liquide carbonaté (Mg-Cal) dans un grenat du massif de Kokchetav (Kazakhstan), d'après Korsakov et Hermann (2006). Images MEB (électrons rétrodiffusés).

1-1-3-3 Exhumation tectonique

- ✓ *Terrains métamorphiques de HP/UHP :*

Korsakov et Hermann (2006) ont signalé la présence d'inclusions de liquide carbonaté (Figure 1.4, à droite) dans des grenats et clinopyroxènes issus de marbres du massif de

Kokchetav (Figure 1.1). Ce liquide carbonaté est associé à un liquide silicaté ainsi qu'à des diamants. Les conditions enregistrées par ces roches sont estimées à 4,5 – 6,0 GPa et ~1000°C.

1-1-4 Graphite

Le graphite est un minéral qui possède une structure hexagonale, et se présente sous la forme d'un empilement de feuillets appelés graphènes. Les orbitales des atomes de carbone dans un plan de graphène sont hybridées sp^2.

Différents processus peuvent donner lieu à la cristallisation de graphite à haute pression : (1) par destruction de la matière organique sous l'effet de la chaleur et de la pression, (2) par réduction de carbonates à une pression <5 GPa et à haute température ou (3) par cristallisation dans un liquide magmatique. Le graphite peut également se former à partir de fluides C-H-O saturés contenus dans des veines (Wopenka et Pasteris, 1993) ou dans des inclusions (Cesare, 1995 ; Pasteris, 1988 ; Satish-Kumar, 2005). Dans ce cas, la précipitation du graphite est due au refroidissement de la roche hôte lors du trajet vers la surface. Par ailleurs, du graphite peut cristalliser par transformation directe de diamant durant une exhumation.

1-1-4-1 Xénolites

Plusieurs exemples de xénolites de haute pression (de type éclogite) contenant du graphite ont été répertoriés. Robinson (1979) et Viljoen (1995) ont montré la présence de graphite dans des éclogites issues des kimberlites de Roberts Victor, Jagersfontein et Bellsbank (Afrique du Sud) et de Orapa (Botswana). Les cristaux de graphite sont souvent tabulaires, et peuvent être isolés ou en inclusion dans les clinopyroxènes. D'après Robinson (1979), la morphologie et la texture du graphite de certains échantillons montrent qu'il s'agit d'une phase primaire des xénolites, et non d'une phase due à l'interaction entre le magma kimberlitique et les xénolites. Aucune évidence n'indique que ce graphite est dû à la rétromorphose de diamant. La composition des clinopyroxènes et grenats et leurs relations texturales avec le graphite dans certains xénolites suggèrent une origine ignée, c'est-à-dire que le graphite (ainsi que les diamants associés) se serait formé à haute pression dans un magma formé par la fusion d'une croûte océanique subductée. D'après Viljoen (1995), ce graphite se serait formé vers 5 GPa et 970 – 1150°C.

1-1-4-2 Exhumation tectonique

✓ *Massifs de péridotite orogéniques :*

Les massifs orogéniques de Ronda (Espagne) et Beni Bousera (Maroc ; Figure 1) sont connus pour contenir des pyroxénites à grenat et graphite associées à des péridotites (Nixon, 1995). Le graphite possède une forme octaédrique impliquant qu'il s'agit d'une pseudomorphose de diamant durant l'exhumation (Figure 1.5 ; Pearson et al., 1995).

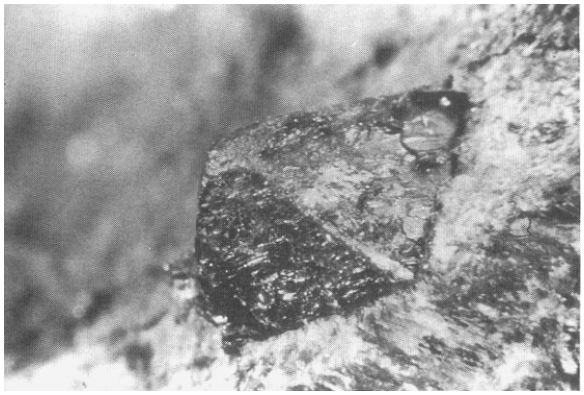


Figure 1.5 : image MEB (SEI) d'un graphite octaédrique partiellement dégagé par l'érosion d'une pyroxénite à grenat de Beni Bousera. D'après Pearson et al. (1995).

✓ *Terrains métamorphiques de HP/UHP :*

D'après Kato et al. (1997), les marbres dolomitiques du Rongcheng, dans la province du Sulu (Chine) contiennent du graphite. Les conditions de pression – température estimées sont de 2,5 – 3,5 GPa et 610 – 660°C. D'après Perraki et al. (2006), du graphite est également présent en inclusion dans des grenats du complexe de Kimi (Rhodope, Grèce), en association avec des diamants. Les spectres Raman montrent cependant que ce graphite est tantôt très ordonné, tantôt très désordonné. Il se serait donc formé durant le trajet rétrograde de la roche, par une transition diamant → graphite lors de la décompression.

1-1-5 Diamant

Le diamant, de structure cubique, est la forme de haute pression du carbone, polymorphe du graphite. Contrairement au graphite, les orbitales des atomes de carbone des diamants sont hybridées sp^3. Dans ce paragraphe sont présentés de manière succincte les échantillons de haute pression dans lesquels ont trouve des diamants. Les conditions de formation de ces diamants seront discutées plus en détail dans le paragraphe 3.

1-1-5-1 Xénolites

Des diamants xénolitiques sont observables dans des laves kimberlitiques et lamproïtiques, et dans les dépôts alluviaux associés à ces formations. D'après Janse et Sheahan (1995), le nombre de kimberlites sur Terre atteint 5000 (réparties sur tous les continents), dont 500 contiennent des diamants, et 15 sont largement exploitées par des sociétés minières. Seuls les macrodiamants font l'objet d'exploitation commerciale. On trouve également parfois des microdiamants, qui ne sont quant à eux pas exploités.

Les laves kimberlitiques sont situées uniquement au niveau des cratons Archéens, tandis que les lamproïtes sont observées au niveau des cratons protérozoïques (Figure 1.6). Les cratères formés lors de ces éruptions ont la plupart du temps une forme de diatrème qui témoigne de la violence des explosions provoquées lors de la rencontre entre le magma et les sédiments. Les xénolites retrouvés en surface et dans les conduits éruptifs montrent que ces magmas ont pris leur source à 150-300 km de profondeur, dans le manteau subcratonique. Ces éruptions permettent également d'échantillonner des morceaux de manteau provenant d'une bien plus grande profondeur, et qui ont été ramenés au niveau de la source des magmas par le biais d'un panache mantellique : il s'agit de diamants dont les inclusions montrent qu'ils ont cristallisé dans la zone de transition ou dans le manteau inférieur (cf. paragraphe 3-3-1).

Les principaux gisements de diamants xénolitiques peuvent être classés selon le type d'affleurement (kimberlitique, lamproïtique ou alluvionnaire). Les diamants retrouvés dans les alluvions sont sous forme de xénocristaux, et sont originaires, la plupart du temps, de kimberlites ou lamproïtes. De même, une grande partie des diamants découverts dans les kimberlites et lamproïtes sont sous forme de xénocristaux. Ils sont cependant parfois présents dans des xénolites non-désagrégés de taille variée et de composition péridotitique ou éclogitique.

Figure 1.6 : Carte du monde mettant en évidence les cratons archéens et les gisements de diamants associés (losanges noirs) ; les gisements de diamants métamorphiques sont indiqués par les losanges rouges. D'après Harlow et Davies (2005).

Une comparaison des xénolites contenant des diamants et des inclusions contenues dans ces diamants (Tableaux 1.3a et 1.3b) montre qu'il y des incohérences, probablement dues à la désagrégation de la plupart des xénolites hôtes qui rend l'échantillonnage non-représentatif. Gurney et al. (1979) suggèrent également que les conditions de pression – température enregistrées par les inclusions des diamants sont parfois supérieures à celles enregistrées par les xénolites contenant ces diamants. Les péridotites à grenat de la mine de Finsch (Afrique du Sud) ont été équilibrées à 3,7 – 4,1 GPa et 1030 – 1050°C, tandis que les inclusions péridotitiques contenues dans ces diamants indiquent 5,0 – 6,8 GPa et 1100°C, et les inclusions éclogitiques 4,0 – 6,0 GPa et 1019 – 1171°C. L'étude des inclusions a donc une grande importance pour la détermination des conditions de formation des diamants (voir paragraphe 3-6).

Tableau 1.3a : Localisation et description des principaux gisements de diamants xénolitiques dans des kimberlites. La nature des xénolites contenant les diamants est précisée dans la troisième colonne, et la nature des inclusions dans les diamants, dans la dernière colonne. « Manteau profond » : inclusions ayant cristallisé dans la zone de transition ou le manteau inférieur. D'après Nixon (1995), Schulze et al. (2004, 2006), Davies et al. (2004).

Localisation	Mine	Xénolites à diamants (si présents)	Type d'inclusions prédominant
Afrique du Sud	Finsch	Lherzolite/Webstérite grt	86% Péridotite
	Roberts Victor	Eclogite > Péridotite	>85% Péridotite
	Bellsbank	Eclogite	Eclogite, Péridotite
	Premier	———	Eclogite, Péridotite
	Kimberley	———	
	Koffiefontein	———	Péridotite:Eclogite, 4:1
	Jagersfontein	———	Manteau profond
	Bultfontein	———	80% Péridotite, 5% Eclogite, 15 % Sulfures
	Monastery	———	90 % Eclogite, Manteau profond
	Moyenne	———	Péridotite:Eclogite, 3:1
Botswana	Jwaneng	———	Eclogite, Péridotite
	Orapa	Eclogite	Eclogite, Péridotite
Sibérie	Mir	Eclogite	>99% Péridotite
	Udachnaya	Péridotite, Eclogite	>99% Péridotite
Venezuela	Guaniamo	Lherzolite/Harzburgite	Lherzolite/Harzburgite, Eclogite
Canada	Lac de Gras	———	64% Eclogite, 25% Péridotite, 11% Manteau profond
Brésil	Juina	———	Manteau profond
Guinée	Kankan	———	Manteau profond

Tableau 1.3b : Localisation et description des principaux gisements de diamants xénolitiques dans des lamproïtes. D'après Nixon (1995)

Localisation	Mine	Xénolites à diamants (si présents)	Type d'inclusions prédominant
Australie	Argyle	Péridotite	>90% Eclogite
	Ellendale	———	Eclogite ≈ Péridotite

1-1-5-2 Exhumation tectonique

✓ *Ophiolites :*

Des diamants ont été découverts dans les ophiolites de Donqiao et Luobusa, au Tibet (Nixon, 1995 ; Yamamoto et al., 2007). Ces diamants sont contenus dans des niveaux de chromitites situés dans des harzburgites. La Figure 1.7 montre le trajet P–T suivi par ces roches d'après Nixon (1995).

✓ *Massifs orogéniques péridotitiques :*

Les octaèdres de graphite découverts dans les pyroxénites de Ronda / Beni Bousera (Figure 1.5) sont une preuve de la présence de diamants à un stade antérieur où la roche était soumise à des conditions de HP / UHP (Pearson et al., 1995). La température atteinte par ces roches est plus importante que pour les ophiolites (Figure 1.7), une fusion partielle étant même suggérée. Des diamants ont également été découverts dans d'autres massifs orogéniques péridotitiques, tels que les Koryak Mountains au Kamchatka.

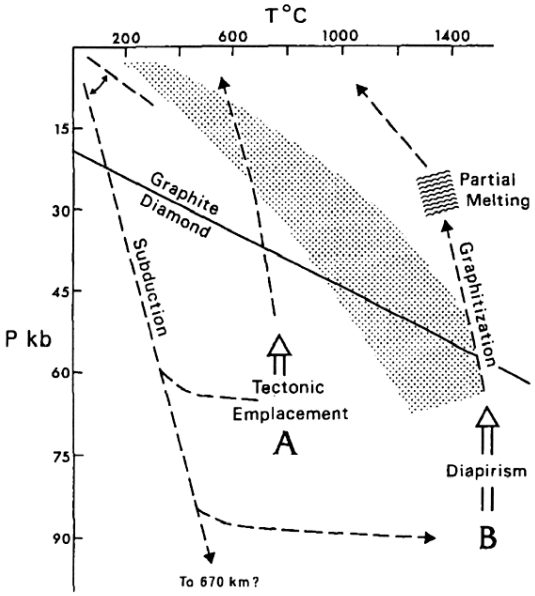


Figure 1.7 : trajet P-T des ophiolites (« A », type Tibet) et massifs orogéniques (« B », type Ronda/Beni Bousera). Nixon (1995)

✓ *Terrains métamorphiques de HP/UHP :*

Des diamants ont été découverts dans des terrains métamorphiques de ultra-haute pression (Figure 1.6). Ces diamants apparaissent de manière éparse au cœur de chaînes de montagnes et sont très peu exploités. Une brève description des types de lithologies associées

et des conditions pression-température estimées pour leur formation est donnée ci-après pour les gisements les plus connus.

Selon Sobolev et Shatsky (1990), Vavilov et Shatsky (1993), Ogasawara et al. (2000) et Ishida et al. (2003), les marbres dolomitiques du Kumdy-Kol, dans le Massif du Kokchetav (Kazakhstan), contiennent la quantité de microdiamants la plus importante parmi tous les terrains métamorphiques de ultra-haute pression (Figure 1.8).

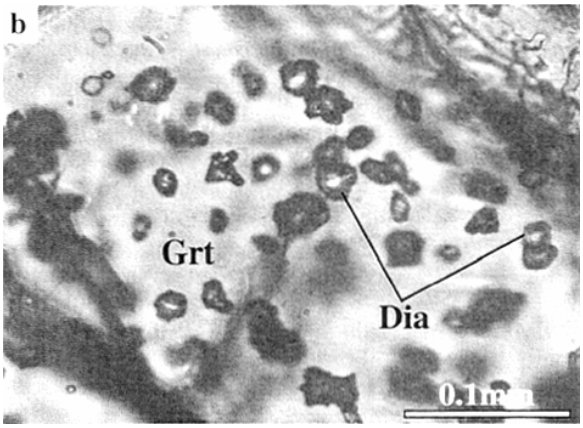


Figure 1.8 : image MEB (électrons rétrodiffusés) de microdiamants dans un grenat de marbre dolomitique du Kokchetav (Ishida et al., 2003).

La zone du Erzgebirge (Allemagne) contient également une quantité importante de microdiamants (Massone, 2001 ; Stöckert et al., 2001). Les conditions maximales enregistrées par ce terrain métamorphique de UHP sont estimées à >4,2 GPa et ~900-1000°C. Des microdiamants métamorphiques ont également été identifiés dans le Dabie-Sulu (Xu et al., 1992 ; Liou et al., 2007) et dans le Qaidam, en Chine (Yang et al., 2003). Des diamants ont par ailleurs été découverts dans le massif du Rhodope, en Grèce (Mposkos et Kostopoulos, 2001) dont certains en inclusions dans des grenats de métasédiments du Complexe de Kimi (Perraki et al., 2006). Les Calédonides Scandinaves (Norvège), qui figurent parmi les premiers terrains métamorphiques découverts, contiennent à la fois des éclogites et des péridotites à grenat. La Western Gneiss Region (WGR), l'une des zones les plus étudiées (Figure 1.6), contient également des microdiamants (Dobrzhinetskaya et al., 1995 ; Van Roermund et al., 2002). Les conditions maximales de pression et température déterminées pour ces terrains métamorphiques sont >2,8 GPa et >790°C. La présence de diamants métamorphiques dans le Sulawesi (Indonésie) a par ailleurs été signalée par Parkinson et Katayama (1999). Les conditions maximales enregistrées par ces terrains sont estimées à 2,7 GPa et ~750°C.

1-1-6 Carbone dissout dans les minéraux silicatés

D'après Keppler et al. (2003) et Shcheka (2006), la solubilité du carbone dans les silicates est extrêmement faible dans les conditions de pression qui règnent au sommet du manteau supérieur, la phase la plus « riche » en carbone étant l'olivine (~12 ppm à 11GPa, d'après Shcheka, 2006).

1-2 Bilans de masse du carbone mantellique

1-2-1 Quantité de C actuelle

Les roches d'origine « interne » découvertes en surface peuvent être analysées pour estimer les concentrations en carbone du manteau. Il y a deux limites à cette approche. Premièrement, cet échantillonnage très dispersé implique que les valeurs de concentration en C obtenues peuvent ne représenter que des zones restreintes du manteau supérieur. Deuxièmement, les transformations (fusion, décarbonatation, etc…) et interactions avec l'environnement (infiltration, diffusion, etc…) que peuvent subir ces roches au cours de leur exhumation sont susceptibles de modifier leur concentration en carbone. Quoiqu'il en soit, les études réalisées aboutissent à des gammes de concentration en carbone dans le manteau qui vont de 0 à ~10000 ppm (Tableau 1.4).

Tableau 1.4 : quantité de carbone mesurées dans différentes roches de haute pression

Lithologie	Teneur en C (en ppm)	Référence
Manteau	1-10000	Deines (2002)
Dunites diamantifères	1300-10500	Luth (1999)
Spl lherzolites, pyroxénites	15-100	Mathez et al. (1984)
Eclogites	400-4300	Zheng et al. (2000)

L'analyse des MORB donne, d'après Saal et al. (2002), une quantité de CO_2 de 72 ± 19 ppm dans leur manteau source. La détermination de la concentration en carbone du manteau source des MORBs passe par plusieurs étapes : (1) l'analyse du CO_2 dans les MORBs, préférentiellement ceux qui n'ont pas été dégazé (popping rocks, …) ; s'il y a eu

dégazage, il faut faire un calcul pour estimer le CO_2 initial dans les MORBs (2) la réalisation d'un modèle de fusion (pourcentage de fusion, incompatibilité…) afin d'estimer la teneur en C du manteau source (Dasgupta et Hirschmann, 2006).

La quantité de carbone dans le manteau dégazé actuel peut également être estimée grâce au rapport $CO_2/^3He$ des volatils émis au niveau des rides océaniques (supposé identique à celui du manteau dégazé), connaissant la quantité de ^3He dans le manteau dégazé (DM). Ainsi, d'après Zhang et Zindler (1993), la quantité de CO_2 dans le manteau dégazé est de 270 ppm (soit $1{,}8x10^{22}$ mol), une valeur supérieure à celle du système atmosphère + croûte (AC) (Tableau 1.5). L'analyse des « popping rocks » réalisée par Javoy et Pineau (1991) indique une quantité de 300 ppm de carbone dans le manteau supérieur.

1-2-2 Quantité de C primordiale

D'après Zhang et Zindler (1993), la concentration en carbone initiale dans la part de manteau actuellement dégazé (MD) était de 380 ppm, soit une quantité totale de $2{,}2x10^{22}$ mol. D'après Canil et al. (1994), la quantité de carbone dans le manteau supérieur primitif était de 80 ppm, tandis que Javoy (1997) estime que la quantité de carbone dans le manteau supérieur à la fin de l'accrétion était de 230 ppm.

1-2-3 Flux sortant

Les calculs de flux de CO_2 sortant sont généralement réalisés grâce au rapport $CO_2/^3He$ des gaz volcaniques ou des vésicules contenues dans les MORBs, connaissant les teneurs en ^3He. Pour la plupart, ces calculs donnent un flux de CO_2 sortant du manteau terrestre compris entre 1,8 et $2{,}3x10^{12}$ mol/an (Marty et Jambon, 1987 ; Zhang et Zindler, 1993 ; Sano et Williams, 1996). Marty et Tolstikhin (1998) ont par ailleurs estimé le flux de CO_2 sortant entre 4 et $10x10^{12}$ mol/an, considérant que le flux au niveau des arcs et panaches est supérieur ou égal à celui des rides océaniques. D'autres méthodes sont parfois employées pour estimer le flux de CO_2 sortant : des mesures du flux de SO_2 et des rapports C/S dans les gaz volcaniques (Marty et al., 1989 ; Williams et al., 1992), ou encore des mesures de quantité de CO_2 des MORB, qui donnent un flux de CO_2 sortant de $9{,}3 \pm 2{,}8 \times 10^{11}$ mol/an d'après Saal et al. (2002).

1-2-4 Flux entrant

D'après Staudigel et al. (1989), l'altération des basaltes océaniques conduit à l'introduction de 2,2 – 2,9 x 10^{12} mol/an de carbone dans le manteau via la subduction. Alt et Teagle (1999) estiment cette valeur à 3,4 x 10^{12} mol/an, la quantité de C étant plus importante dans les croûtes océaniques anciennes que dans les plus récentes. Ces valeurs doivent cependant être interprétées comme des maxima, car le prisme d'accrétion retient probablement une partie de ce carbone.

1-2-5 Bilans de masse et interprétations

Malgré les incertitudes sur les concentrations en carbone dans le manteau actuel et primordial, ainsi que sur les flux de carbone entrant et sortant (incertitudes qui sont dues notamment aux hypothèses sur la solubilité des volatils ou sur le taux de subduction), différents auteurs ont essayé de construire des bilans de masse du carbone. Deux hypothèses ont été défendues, qui sont présentées dans les paragraphes suivants.

1-2-5-1 Hypothèse de l'oxydation et du dégazage de C tardif et lent

Marty et Jambon (1987) estime que le taux de dégazage actuel de CO_2 est trop important en comparaison avec la quantité de carbone calculée de l'exosphère, ce qui impliquerait un début de dégazage « tardif » il y a 3,9 Ga. Le problème est encore plus sévère si l'on prend en compte le fait que les taux de dégazage anciens étaient plus élevés puisque la Terre était plus chaude (Zhang et Zindler, 1993). Deux hypothèses assez proches sont évoquées afin d'expliquer ce paradoxe ; elles s'appuient sur l'idée que les conditions initiales étaient trop réductrices pour la formation de CO_2 dans le manteau. Ces conditions auraient changé soit lors de la formation du noyau, soit lors de l'apparition de la croûte continentale. Ainsi, le carbone aurait été stocké à l'état réduit dans le manteau et peu à peu oxydé pour être dégazé.

1-2-5-2 Hypothèse du recyclage de C dans zones de subduction

Différentes études utilisant des bilans de masse montrent qu'une réintroduction de carbone via les zones de subduction est nécessaire pour expliquer la présence actuelle de

carbone dans le manteau supérieur (Tableau 1.5). D'après Javoy et al. (1982) et Zhang et Zindler (1988) la quantité de carbone entrant est supérieure à celle dégazée. Zhang et Zindler (1993) estime le flux de C entrant à une valeur $<12 \times 10^{12}$ mol/an, alors que les sédiments et la croûte océanique altérée représenteraient un flux de carbone entrant de 27×10^{12} mol/an. Cette étude suggère par ailleurs que le flux de C entrant était plus important par le passé (jusqu'à 150×10^{12} mol/an). D'après Javoy (1997), les flux de carbone entrant et sortant seraient plutôt équilibrés. Marty et Tolstikhin (1998) penchent également en faveur de l'hypothèse du recyclage de carbone par la subduction, alors que Sano et Williams (1996) estiment que leur modèle est compatible avec un modèle de dégazage continu du C autant qu'un modèle de recyclage dans le manteau inférieur. Leur estimation pour le flux de C entrant ($2{,}8 \times 10^{12}$ mol/an) est cependant très proche de celles de Staudigel et al. (1989) et Alt et Teagle (1999), réalisées grâce à l'analyse de l'altération des basaltes océaniques.

Un recyclage interne du carbone provenant des sédiments, de l'altération de la croûte océanique ou de la matière organique peut expliquer les variations isotopiques du carbone des diamants (Javoy et al., 1986 ; Schulze et al., 2004 ; Deines, 2002) (voir paragraphe 3-2-2). Cette hypothèse est aussi confortée par la présence d'inclusions de type E (paragenèses éclogitiques) dans des diamants (cf. paragraphe 3-1-2). Elle explique également l'abondance de CO_2 dans les coins mantelliques (Fischer et Marty, 2005), et est confirmée par la présence de phases carbonées dans les roches métamorphiques HP/UHP.

Tableau 1.5 : Bilan de masse du CO_2 d'après les analyses de $CO_2/^3He$ et ^3He dans les gaz volcaniques. MD : manteau dégazé ; AC : atmosphère + croûte ; UM : manteau supérieur.

Référence	CO_2 Initial	CO_2 Actuel	Flux sortant	Flux entrant	Hypothèse
Marty et Jambon (1987) (CO_2 / ^3He ratio)	Abondance dans la Terre "chondritique" 2,8-5,6x10^{23}mol		2 x 10^{12} mol/an		Oxydation et dégazage lent
Javoy et Pineau (1991) „popping rocks"		300 ppm (UM)	1,5 x 10^{13} mol/an		
Zhang et Zindler (1993) (rapport CO_2 / ^3He et ^3He)	380 ppm (MD) 2,2x10^{22} mol (MD)	270 ppm (MD) 1,8 x 10^{22} mol (MD) 7 ± 1 x 10^{21} (AC)	2,3 ± 0,6 x 10^{12} mol/an	Actuel : <12x10^{12} mol/an (alors que sediments + croûte altérée = 27x10^{12} mol/an) Passé : 6 à 150 x 10^{12} mol/an	Recyclage
Trull et al. (1993) mesure de CO_2 et He dans des xénolites de point chaud		50-250 ppm (UM)			Recyclage de C dans manteau inférieur
Sano et Williams (1996) (rapport CO_2 / ^3He)		9 x 10^{21} (AC)	Rides océan. : 1,5 x 10^{12} mol/an Arcs : 3,1 x 10^{12} mol/an Panaches : 0,029 x 10^{12} mol/an	2,8 x 10^{12} mol/an	Dégazage continu ou subduction de C dans Mant. Inf.
Marty et Tolstikhin (1998) (rapport CO_2 / ^3He et ^3He)			Rides océan. : 2,2 ± 0,9 x 10^{12} mol/an Arcs : ~2,5 x 10^{12} mol/an Panaches : ≤ 3 x 10^{12} mol/an Total : 4 - 10 x 10^{12} mol/an		Recyclage
Cartigny et al. (2008) (rapport CO_2/Nb)			2,3 x 10^{12} mol/an		

2- Recyclage du carbone dans les zones de subduction

Ce paragraphe a pour objectif de faire le point sur le cycle interne du carbone depuis son incorporation dans les zones de subduction (sous forme de sédiments carbonatés, de matière organique et de produits d'altération de la croûte océanique), jusqu'à son transfert dans le coin mantellique. La stabilité des carbonates au cours de la subduction est particulièrement décrite. La migration du C dans le manteau supérieur et l'effet de la déformation sont également abordés.

2-1 Incorporation du carbone dans les zones de subduction

2-1-1 Origines du carbone subducté

Trois sources de carbone sont potentiellement recyclables dans le manteau via les zones de subduction : les sédiments, la croûte océanique altérée et la matière organique.

2-1-1-1 Sédiments carbonatés

Hay et al. (1988) estime le pourcentage de calcite ($CaCO_3$) dans les sédiments océaniques à environ 40 % pds. D'après Planck et Langmuir (1998), seulement 7 % pds des sédiments océaniques entraînés dans les zones de subduction ('GLOSS', pour Global Subducting Sediment) sont formés de calcite, soit autant que la fraction massique de minéraux hydratés. Ces carbonates peuvent aussi contenir du fer et du magnésium. Même si le pourcentage de CO_2 des sédiments est inférieur au pourcentage de H_2O (en % pds, Figure 1.9) l'épaisseur totale des sédiments qui entrent en subduction varie de 50 mètres à plusieurs kilomètres selon les zones, impliquant une quantité de carbone recyclable très importante. Les carbonates sont associés à d'autres minéraux, comme le quartz, et les niveaux à carbonates sont souvent entourés par des niveaux de composition variée. Des sédiments d'âge précambrien contenant de la magnésite ($MgCO_3$) ont également été découverts (sédimentation sur plateforme océanique).

Les carbonates contenus dans les sédiments continentaux peuvent également être entraînés à très grande profondeur dans les zones de subduction, comme le prouvent les marbres présents dans les terrains métamorphiques de ultra haute pression.

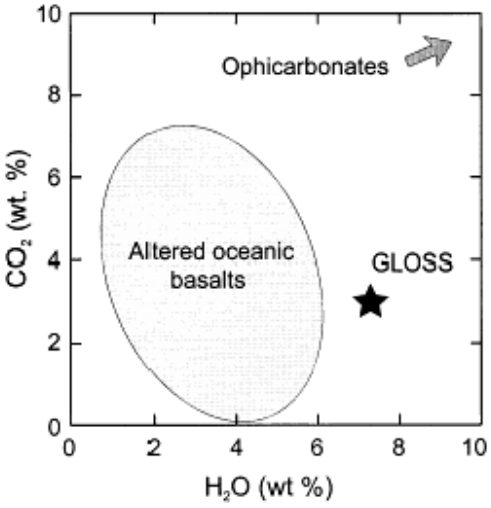


Figure 1.9 : teneurs en H_2O et CO_2 des sédiments océaniques (« GLOSS », d'après Plank et Langmuir, 1998) et des basaltes océaniques altérés (Staudigel et al., 1996). La flèche indique la direction de la composition des ophicarbonates. D'après Molina et Poli (2000).

2-1-1-2 Altération de la croûte océanique

L'altération de la croûte océanique par l'activité hydrothermale entraîne la formation de minéraux hydratés mais aussi de carbonates. La carbonatation se fait par réaction entre des gaz riches en carbone et les silicates des basaltes océaniques. Cette altération n'est pas seulement superficielle. En effet des forages ont montré qu'elle peut atteindre plusieurs dizaines voire centaines de mètres de profondeur à l'intérieur de fissures formées dans la croûte. Ces veines de carbonates constituent un réservoir important de carbone (Staudigel et al., 1989 ; Alt et Teagle, 1999) : il est en effet susceptible d'atteindre des profondeurs importantes lors de la subduction, puisqu'il sera bloqué moins facilement que les sédiments au niveau du prisme d'accrétion. Ces carbonates sont le plus souvent de type calcite ($CaCO_3$). Cependant, des carbonates de type ankérite – dolomite ($(Fe,Mg)Ca(CO_3)_2$) et sidérite ($FeCO_3$) ont été découverts dans des veines d'altération de basaltes aux Galápagos (Laverne, 1993). Nakamura et Kato (2004) ont également montré la présence d'ankerite – dolomite et de sidérite dans des basaltes Archéens (3,46 Ga). L'ankérite pure $FeCa(CO_3)_2$ n'existe pas dans la nature. Le pourcentage maximum de remplacement du magnésium par le fer est de ~70% (Reeder and Dollase, 1989).

2-1-1-3 Matière organique

On trouve de la matière organique ou ses produits de décomposition dans les sédiments déposés sur les fonds océaniques : la cellulose $(C_6H_{10}O_5)n$, les clathrates (ou hydrates) de méthane, les hydrocarbures (alcènes C_nH_{2n} , alcanes C_nH_{2n+2})…

2-1-2 Le prisme d'accrétion : un obstacle au recyclage du carbone

La plupart des études qui s'opposent à la possibilité de réintroduire du carbone dans le manteau lors de la subduction, s'appuient sur l'hypothèse que le prisme d'accrétion retiendrait la plus grande partie des sédiments carbonatés. Il est cependant difficile de savoir quelle quantité de carbone est retenue par le prisme d'accrétion, et quelle quantité est subductée. Des mesures géophysiques ont été réalisées pour connaître les dimensions de certains prismes d'accrétion, cependant les données varient en fonction de l'épaisseur et du type de sédiments, de la vitesse et de l'angle de subduction, etc… Ainsi, différents modèles d'accrétion du prisme ont été établis (Cloos et Shreve, 1988), mais ne sont pas assez précis pour déterminer le pourcentage de carbone subducté au cours du temps à l'échelle mondiale. La présence de métasédiments ayant atteint des profondeurs >180km dans les terrains métamorphiques de UHP montre cependant qu'une partie des sédiments (océaniques ou continentaux) peut entrer en subduction (voir paragraphe 1-1).

2-2 Stabilité de la matière organique lors de la subduction :

La déstabilisation des composés organiques à haute pression (> 6 GPa) a été étudiée expérimentalement par plusieurs auteurs (Wentorf 1965 ; Onodera et al., 1992 ; Yamaoka et al., 2002), dans le but de contraindre les conditions de formation des diamants. Sugisaki et Mimura (1994) suggèrent cependant que les composés organiques se décomposent en CH_4 à basse pression. Sur le trajet d'une subduction, la déstabilisation de la matière organique se fait donc probablement à faible profondeur, mais des études expérimentales ou théoriques seraient nécessaires pour déterminer précisément à quelles conditions P – T.

2-3 Stabilité des carbonates lors de la subduction : réactions à l'interface slab / manteau

Les carbonates entraînés en profondeur lors de la subduction sont susceptibles de réagir en raison de l'évolution des paramètres pression et température. Ils peuvent également réagir avec des minéraux environnants présents dans le slab ou dans le coin mantellique avec lequel ils entrent en contact lors de leur enfouissement. On peut ainsi distinguer cinq types de réactions affectant les carbonates : (1) les réactions de dissociation, (2) les réactions de carbonatation/décarbonatation impliquant la formation d'un fluide CO/CO_2, (3) les réactions

de fusion, (4) les réactions d'échanges de cations entre des carbonates et des silicates et (5) les réactions d'oxydoréduction. Seul ce dernier cas implique un changement du degré d'oxydation du carbone. Au cours de la subduction, la position de ces réactions, et par conséquent, la stabilité des carbonates vont dépendre de plusieurs paramètres : la composition du système (c'est-à-dire celle des carbonates et celle du milieu environnant), la pression, la température, les conditions d'oxydoréduction et la déformation.

Dans cette étude, l'effet de la présence de minéraux hydratés ou d'eau dans les sédiments / éclogites subductés n'est pas discuté, même s'il est admis qu'elle peut abaisser les conditions de déstabilisation des carbonates (Wyllie, 1979 ; Eggler et Wendland, 1979 ; Wallace et Green, 1988 ; Lee et al., 2000a). D'après Molina et Poli (2000), les minéraux hydratés sont déstabilisés à plus faible profondeur que les minéraux carbonatés. La présence de minéraux carbonatés (sous forme de sédiments ou de veines d'altération dans la croûte océanique) n'ayant pas été en contact avec les minéraux hydratés peut ainsi être envisagée. Les réactions décrites ci-après s'appliquent donc à un système anhydre. Les carbonates d'origine naturelle contiennent pour la plupart du calcium, du magnésium et du fer, mais aussi de petites quantités de manganèse, nickel ou cobalt. En raison de leur abondance, seuls les carbonates de Ca, Mg et Fe sont envisagés.

2-3-1 Réactions de dissociation

Système binaire $CaCO_3 – MgCO_3$

Harker et Tuttle (1955), Graf et Goldsmith (1958), et Goldsmith et Heard (1961), ont étudié la stabilité des carbonates de Ca et Mg à 1 bar pour différentes températures. Goldsmith et Newton (1969), Irving et Wyllie (1975) puis Byrnes et Wyllie (1981) ont par la suite réalisé ces mêmes diagrammes de phase à haute pression (jusqu'à 3,6 GPa). On note l'omniprésence d'une phase intermédiaire, qui est la dolomite (Figure 1.10).

A 6 Gpa et basse température, la phase intermédiaire dolomite, présente à basse pression sur le joint $CaCO_3 – MgCO_3$, n'est plus présente et laisse place à un large domaine d'immiscibilité à aragonite + magnésite (A+M, Figure 1.11).

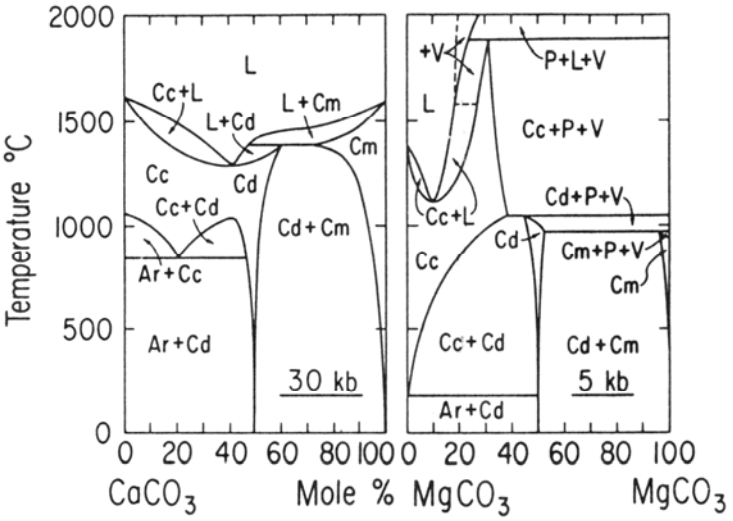


Figure 1.10 : diagrammes T-X_{Ca} pour un système CaO-MgO-CO_2 à 30 kbar (corrigés par la suite à 27 kbar) (d'après Goldsmith et Newton, 1969) et à 5 kbar (d'après Irving et Wyllie, 1975). L = liquide, Cc = calcite solution solide, Ar = aragonite Cm = magnésite solution solide, Cd = dolomite solution solide, Pe = périclase, V = vapeur.

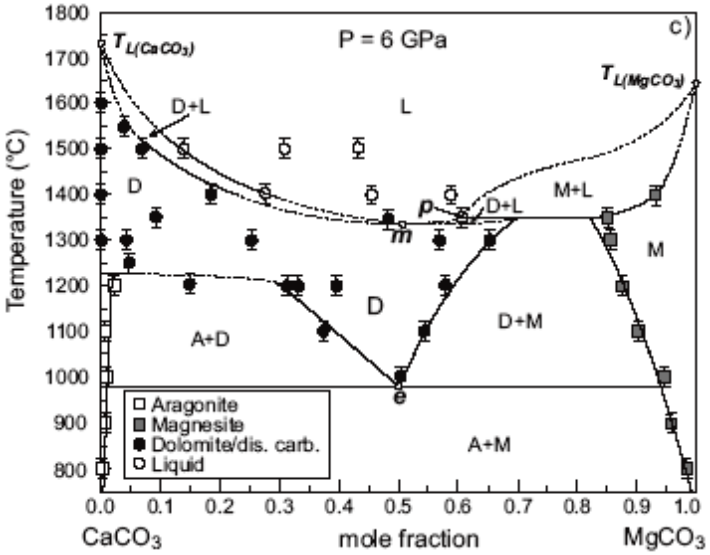


Figure 1.11 : diagramme T-X_{Mg} à 60 kbar (d'après Buob et al., 2006). A = aragonite, M = magnésite, D = dolomite, L = liquide.

La réaction de dissociation de la dolomite en aragonite + magnésite (Figure 1.12) a été déterminée expérimentalement entre 5 et 9 GPa par Luth (2001) (LU), Sato et Katsura (2001) (SK), Buob et al. (2006) (BU) et Morlidge et al. (2006), et modélisée par Martinez et al. (1996) (MA). Des études expérimentales in situ ont été également été réalisées par Martinez et al. (1996), Shirasaka (2002) (AM et DOL) et Hammouda et al. (en préparation). Selon Morlidge et al. (2006), le décalage entre les résultats des différentes études réalisées sur la réaction de dissociation de la dolomite peut être expliqué par l'état d'ordre / désordre de la dolomite utilisée dans les produits de départ.

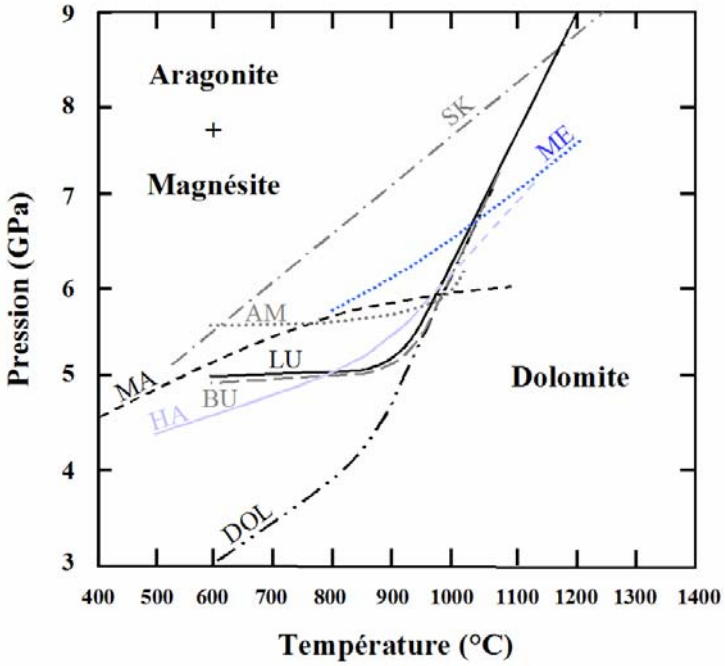


Figure 1.12 : position de la réaction de dissociation dolomite = aragonite + magnésite, déterminée expérimentalement ou modélisée par différents auteurs (références dans le texte).

Système binaire $CaCO_3$ – $FeCO_3$ et ternaire $CaCO_3$ – $MgCO_3$ – $FeCO_3$

Les relations de phases sur le joint $CaCO_3$-$FeCO_3$, ainsi que les premiers diagrammes ternaires $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$ ont été déterminés expérimentalement entre 400 et 500°C à 1 bar par Rosenberg (1960, 1967) et à 1,5 GPa entre 600 et 800°C par Goldsmith et al. (1962), puis modélisés par Anovitz et Essene (1987) et Davidson (1994). Les diagrammes ternaires de Goldsmith et al. (1962) montrent la présence d'une région à dolomite$_{ss}$ + ankérite$_{ss}$ + sidérite-magnésite$_{ss}$ à basse température et dolomite-ankérite$_{ss}$ + sidérite-magnésite$_{ss}$ à haute température. On remarque cependant l'absence d'une phase intermédiaire (ankérite) sur le joint $CaCO_3$-$FeCO_3$, créant un large domaine d'immiscibilité entre calcite et sidérite (Figure 1.13).

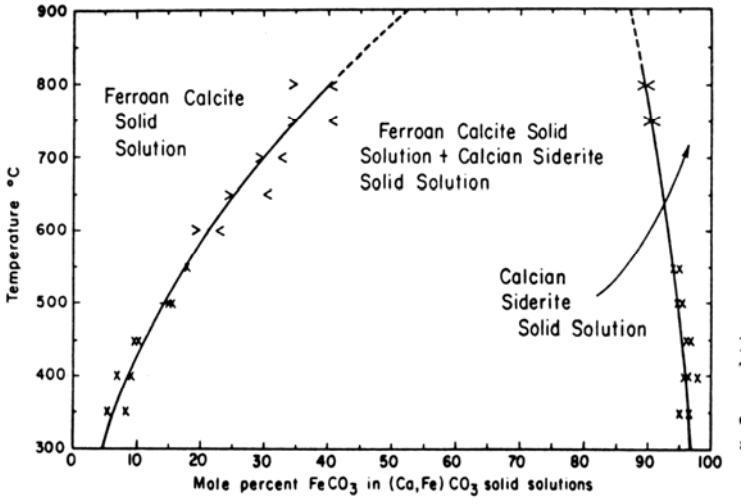


Figure 1.13 : diagramme T-XFe à 1 bar – haute température. D'après Goldsmith et al. (1962).

Meyer (2005) a étudié la dissociation de la dolomite ferrifère en utilisant une solution solide dolomite – ankérite de composition $Ca(Fe_{0,4}Mg_{0,6})(CO_3)_2$) comme produit de départ (Figure 1.12, ME). La température de cette réaction est inférieure à celle déterminée pour le pôle pur magnésien (Luth, 2001 ; Buob, 2006 ; Hammouda et al., en préparation) en dessous de 6,5 – 7 GPa, et supérieure au dessus de cette pression. Ce résultat a été confirmé par les calculs thermodynamiques effectués par Meyer (2005) sur la dissociation de l'ankérite pure $CaFe(CO_3)_2$, avec le logiciel PTGIBBS. La réaction de dissociation de l'ankérite pure (non-présente à l'état naturel) a également été étudiée par Morlidge et al. (2006). Contrairement à Meyer (2005), la courbe obtenue par Morlidge et al. a une pente supérieure à la courbe de dissociation de la dolomite.

2-3-2 Réactions de décarbonatation / carbonatation

Afin d'évaluer la stabilité des carbonates lors de la subduction, il est nécessaire de répertorier chacune des réactions de décarbonatation pouvant affecter les sédiments et les éclogites. La décarbonatation est définie comme la déstabilisation d'un carbonate produisant un fluide CO_2. La décarbonatation du slab sera contrôlée par la position de ces réactions par rapport au gradient P – T de subduction. Les réactions de carbonatation (production de carbonates par interaction entre un fluide CO_2 et des silicates) pouvant affecter les péridotites mantelliques doivent également être répertoriées. La carbonatation du coin mantellique à partir du CO_2 libéré par le slab pourra ainsi être envisagée en comparant la position de différentes réactions de décarbonatation du slab et de carbonatation du manteau dans l'espace P – T.

2-3-2-1 Décarbonatation des sédiments / éclogites

La décarbonatation de carbonates seuls nécessite une très haute température et est donc très peu probable sur un gradient de subduction. La présence de silicates diminue la température de déstabilisation des carbonates. Plusieurs réactions de décarbonatation sont susceptibles d'affecter les sédiments et les éclogites durant la subduction. Ces réactions font intervenir les polymorphes de la silice, les silicates d'alumine et les différents carbonates présents dans les sédiments ou dus à l'altération : la calcite $CaCO_3$, la magnésite $MgCO_3$, la sidérite $FeCO_3$, la dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et l'ankérite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$. Les réactions de décarbonatation des sédiments et des éclogites dont la position a été déterminée

expérimentalement sont indiquées dans la Figure 1.14. Le gradient de subduction chaude (Peacock et Wang, 1999) ainsi que l'adiabat du manteau (McKenzie and Bickle, 1988) sont indiqués pour comparaison.

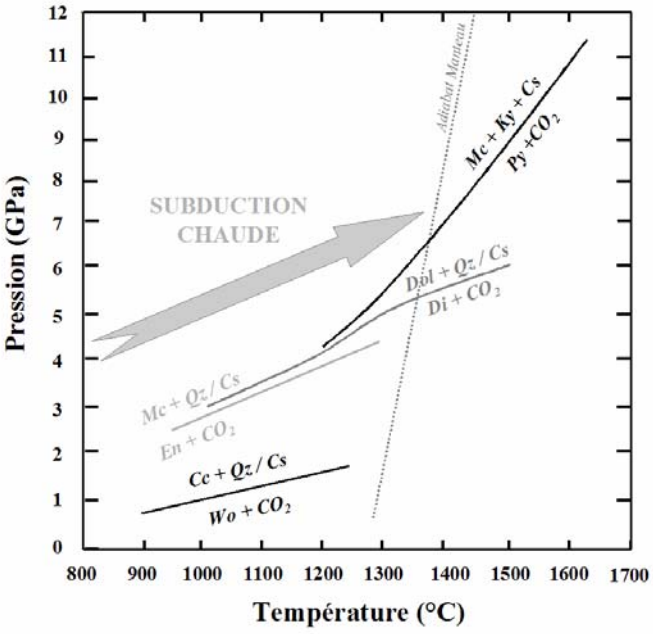


Figure 1.14 : position des réactions de décarbonatation dans l'espace Pression – Température (les références sont données dans le texte). Mc = magnésite ; Ky = disthène ; Cs = coesite ; Py = pyrope ; Dol = dolomite ; Qz = quartz ; Di = diopside ; En = enstatite ; Cc = calcite ; Wo = wollastonite.

La réaction de décarbonatation de la calcite a été étudiée à basse pression (en présence de quartz) par Wyllie et Huang (1976b), Haselton et al. (1978) et Joesten et Fisher (1988). Cette réaction se produit à basse pression / haute température (0,5 GPa – 900°C et 1,5 GPa – 1200°C, Figure 1.14) :

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2 \qquad (1)$$

Calcite + Quartz/Coesite = Wollastonite + CO_2

L'équivalent de cette réaction impliquant la magnésite (réaction 2) a été étudié par Wyllie et Huang (1976b). A même température, cette réaction se produit à beaucoup plus haute pression que la précédente (2,5 GPa – 950°C et 4,5 GPa – 1300°C, Figure 1.14) :

$$MgCO_3 + SiO_2 = MgSiO_3 + CO_2 \qquad (2)$$

Magnésite + Quartz/Coesite = Enstatite + CO_2

En présence de silice, la réaction de décarbonatation de la dolomite s'écrit :

$$CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaMg(SiO_3)_2 + 2CO_2 \qquad (3)$$

Dolomite + 2Quartz/Coesite = Diopside + $2CO_2$

A basse pression (en présence de quartz), cette réaction se produit à ~3,5 GPa – 1100°C (Figure 1.14). La cinétique de cette réaction a été étudiée par Lüttge et Metz (1991, 1993). Ces auteurs montrent que, malgré la présence de fluide CO_2, la vitesse de réaction est

très fortement ralentie une fois que les clinopyroxènes ont formé une couronne réactionnelle entre la dolomite et le quartz. Leurs expériences ayant été réalisées à une pression et une température faibles (500MPa, 680°C), les vitesses de réaction ne sont pas directement transposables à haute pression (en présence de coesite). Cependant, ce mécanisme de blindage peut avoir des implications importantes quant au devenir des carbonates lors de leur enfouissement et quant à leur assimilation au manteau péridotitique. La réaction de décarbonatation (3) à haute pression (en présence de coesite) a été étudiée expérimentalement par Luth (1995) jusqu'à 6 GPa (Figure 1.15). D'après cette étude, cette réaction a lieu vers 1200°C à 4 GPa et vers 1500°C à 6 GPa.

Une réaction de décarbonatation de la magnésite impliquant le disthène a également été étudiée et calibrée expérimentalement par Knoche et al. (1999 ; Figure 1.15) :

$$3MgCO_3 + Al_2SiO_5 + 2SiO_2 = Mg_3Al_2(SiO_4)_3 + 3CO_2 \qquad (4)$$

$$3\text{Magnésite} + \text{Disthène} + 2\text{Quartz/Coesite} = \text{Pyrope} + 3CO_2$$

Il apparaît que le gradient de subduction chaude ne franchit aucune des réactions de décarbonatation étudiées (Figure 1.15).

La réaction de décarbonatation impliquant la sidérite n'a cependant fait l'objet d'aucune étude expérimentale :

$$FeCO_3 + SiO_2 = FeSiO_3 + CO_2 \qquad (5)$$

$$\text{Sidérite} + \text{Quartz/Coesite} = \text{Ferrosilite} + CO_2$$

On sait également que la magnésite et la dolomite peuvent contenir du fer. La position des réactions de décarbonatation des sédiments / éclogites dans l'espace P – T impliquant ces carbonates pourrait être modifiée par l'ajout de fer dans le système. L'équivalent de la réaction de décarbonatation (3) en présence de fer, affectant la solution solide dolomite – ankérite s'écrit :

$$Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 2SiO_2 = Ca(Mg,Fe)(SiO_3)_2 + 2CO_2 \qquad (6)$$

$$\text{Dolomite – Ankérite} + 2\text{Quartz/Coesite} = \text{Clinopyroxène} + 2CO_2$$

Cette réaction fait l'objet de la Partie 3 de ce manuscrit.

2-3-2-2 Carbonatation des péridotites

Les différentes réactions de carbonatation qui peuvent intervenir dans les assemblages lherzolitiques à clinopyroxène, orthopyroxène et olivine ont été synthétisées par Wyllie et Huang (1976b) et Wyllie et al. (1983).

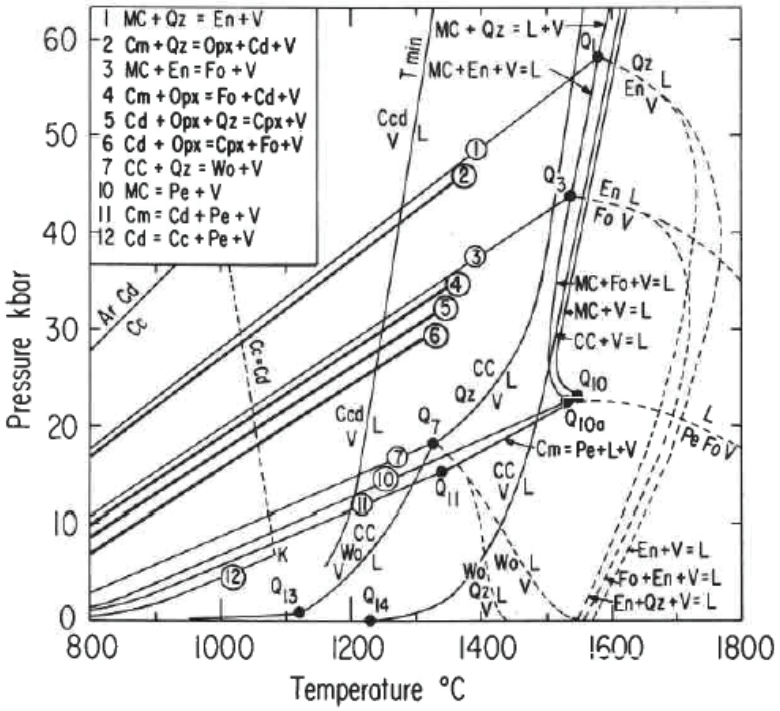


Figure 1.15 : position dans l'espace P–T de diverses réactions de décarbonatation et de fusion dans un système CaO – MgO - SiO_2 - CO_2. MC = magnésite ; Qz = quartz ; En = enstatite ; V = CO_2 ; Cm = magnésite calcique ; Cd = dolomite ; Cc = calcite ; Opx = orthopyroxène ; Cpx = clinopyroxène ; Fo = forstérite ; Pe = périclase ; L = liquide.

La Figure 1.16 montre les différentes réactions de carbonatation possibles dans le système CaO – MgO – SiO_2 – CO_2 d'après Wyllie et Huang (1976b). Les réactions 7, 10, 11 et 12 ne sont pas susceptibles de se produire dans le manteau supérieur si l'on considère une composition péridotitique car les phases périclase et wollastonite n'y sont pas présentes. Dans le système choisi par Wyllie et Huang, si l'on considère un apport de CO_2 provenant d'un slab au cours d'une subduction, les silicates qui vont être consommés par les réactions de carbonatation sont, dans l'ordre de l'augmentation de la profondeur, le clinopyroxène, l'olivine puis l'orthopyroxène, et les carbonates produits par ces réactions sont la dolomite puis la magnésite (réactions 6, 5, 3 et 1, Figures 1.16 & 1.17). Les réactions de carbonatation 2 et 4 considèrent la présence de dolomite formée par carbonatation à basse pression. Elles aboutissent à la formation de magnésite calcique (au lieu de magnésite).

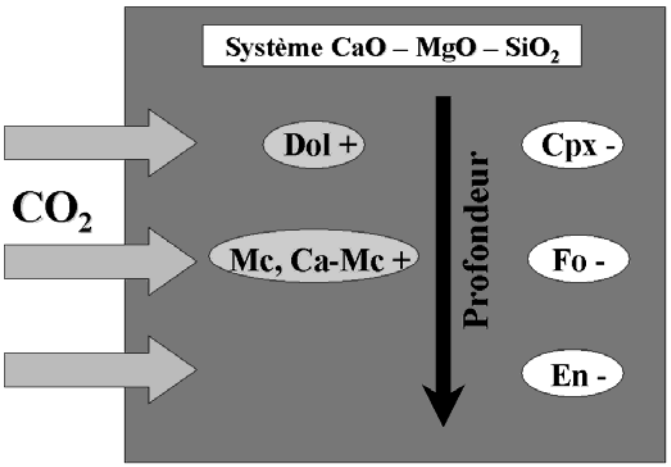


Figure 1.16 : schéma résumant l'effet de l'ajout de CO_2 dans un système CaO – MgO – SiO_2 avec l'augmentation de la profondeur, d'après Wyllie et Huang (1976b). Dol=dolomite ; Mc=magnésite ; Ca-Mc= magnésite calcique.

La position de ces réactions a par la suite été confirmée par différentes études expérimentales et par des calculs thermodynamiques. La réaction 6, par exemple, a été calculée par Brey et al. (1983) à partir de la position de la réaction d'échange Dolomite + Enstatite = Magnésite + Diopside, déterminée expérimentalement. La réaction 3 a été calibrée par Newton et Sharp (1975), Haselton et al. (1978), Eggler et al. (1979) et Koziol et Newton (1998). La reaction 1 a quant à elle été étudiée par Haselton et al. (1978) et Koziol et Newton (1995). Comme ces études n'ont porté que sur un système sans fer, la position de ces réactions de carbonatation dans les systèmes naturels reste incertaine.

Une réaction de carbonatation impliquant le grenat (pyrope) a été étudiée par Schrauder et Navon (1993) :

$$2MgCO_3 + MgAl_2O_4 + 3SiO_2 = Mg_3Al_2(SiO_4)_3 + 2CO_2 \quad (7)$$

$$2\text{Magnésite} + \text{Spinel} + 3\text{Quartz/Coesite} = \text{Pyrope} + 2CO_2$$

2-3-2-3 Bilan

Il apparaît que les réactions de décarbonatation dans les sédiments et les éclogites carbonatés, par exemple la réaction dolomite + coesite = diopside + CO_2, se situent à plus basse température / haute pression que les réaction de carbonatation dans les péridotites (c'est-à-dire, les réactions impliquant la forstérite, comme forstérite + diopside + CO_2 = dolomite + enstatite ou forstérite + CO_2 = enstatite + magnésite ; Figure 1.17). D'après Luth (1999), ceci implique qu'il existe un domaine P – T dans lequel les carbonates présents dans le slab se déstabilisent et libèrent du CO_2 qui va réagir avec le coin mantellique pour y former des carbonates. La position de ces réactions n'est cependant connue que pour le pôle pur magnésien. De plus, la capacité d'infiltration du CO_2 dans les péridotites mantelliques est très peu connue (voir paragraphe 2-5-1).

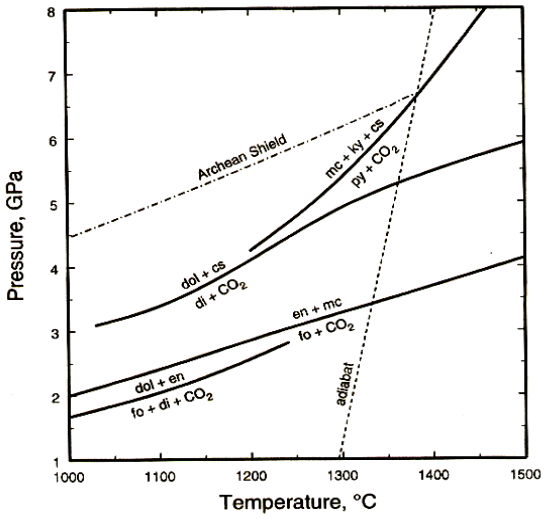


Figure 1.17 : position de différentes réactions de décarbonatation dans l'espace pression - température. D'après Luth (1999).

2-3-3 Fusion des carbonates

Au cours de la subduction, les carbonates portés par le slab sont soumis à des conditions de température de plus en plus élevées. Afin de déterminer leurs conditions de fusion, différentes études expérimentales ont été menées dans des systèmes chimiques variés (carbonates seuls, sédiments et éclogites carbonatées). La fusion dans les systèmes péridotite + CO_2 et péridotite + carbonates a également été étudiée afin de déterminer les conditions de stabilité d'un liquide carbonaté dans le coin mantellique.

2-3-3-1 Carbonates seuls

Les conditions de fusion dans le système $CaCO_3$ – $MgCO_3$ ont été déterminées par Goldsmith et Heard (1961), Irving et Wyllie (1973, 1975) et Buob et al. (2006). Les résultats de Goldsmith et Heard à 1 GPa et Irving et Wyllie à 3 GPa sont illustrés dans la Figure 1.18. A 6 GPa, le solidus de la calcite est situé vers 1740°C, celui de la magnésite vers 1650°C et celui de la dolomite pure $CaMg(CO_3)_2$, vers 1350°C (Buob et al., 2006). La température de fusion de la dolomite n'augmente donc que de ~50°C entre 3 et 6 GPa. La fusion de la sidérite ($FeCO_3$), de l'ankérite $CaFe(CO_3)_2$ et de la solution solide dolomite – ankérite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$ n'ont pas fait l'objet d'études.

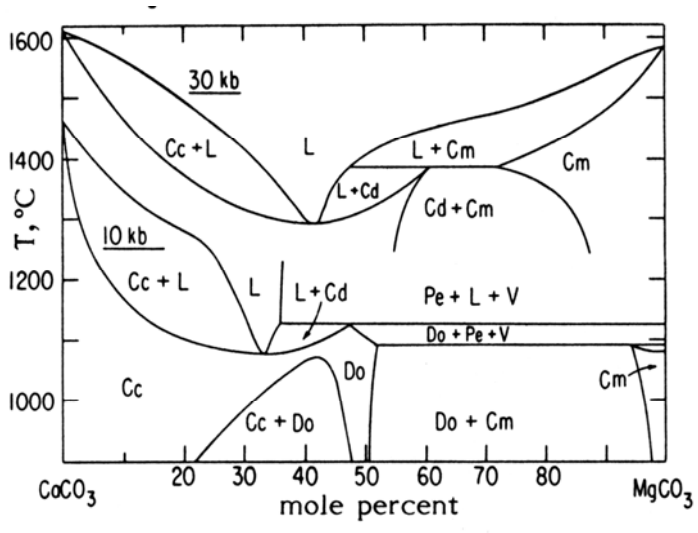


Figure 1.18 : diagramme T-X_{Mg} montrant les conditions de fusion dans le système $CaCO_3$ – $MgCO_3$ à 1 GPa (d'après Goldsmith et Heard, 1961) et à 3 GPa (d'après Irving et Wyllie, 1975).

2-3-3-2 Sédiment carbonaté

La fusion d'un sédiment carbonaté anhydre n'a pas été étudiée expérimentalement. Thomsen et Schmidt (2008) ont déterminé que la température de fusion des pélites

carbonatées hydratées (système KNCFMASH-CO2) a lieu vers 900°C à 2,5 et vers 1050°C à 5 GPa. La présence d'eau diminue probablement la température du solidus. Les auteurs de cette étude ont remarqué une oxydation de leurs échantillons (probablement due à une perte d'hydrogène durant les expériences).

2-3-3-3 Eclogitique carbonatée

Lors de la subduction, la croûte océanique contenant des carbonates (issus de l'altération ou provenant des sédiments) se transforme en éclogite carbonatée. La fusion de ce type de système à haute pression – haute température a été étudiée par différents auteurs, pour des compositions variées (Hammouda, 2003 ; Yaxley et Brey, 2004 ; Dasgupta et al., 2004, 2005a, 2006). La Figure 1.19 montre qu'à une pression donnée, il y a jusqu'à 400°C d'écart entre les courbes de solidus obtenues par ces trois groupes d'études. Cet écart est probablement dû à la différence de composition du matériel de départ (Tableau 1.6). Hammouda (2003) suggère que la température de fusion est abaissée au niveau du point de jonction entre le solidus (Lc) et la réaction qui transforme le CO_2 en carbonate. Luth (2006) a cependant montré expérimentalement que la température du solidus d'un système $CaMgSi_2O_6$-CO_2 entre 3 et 8 GPa décroît régulièrement.

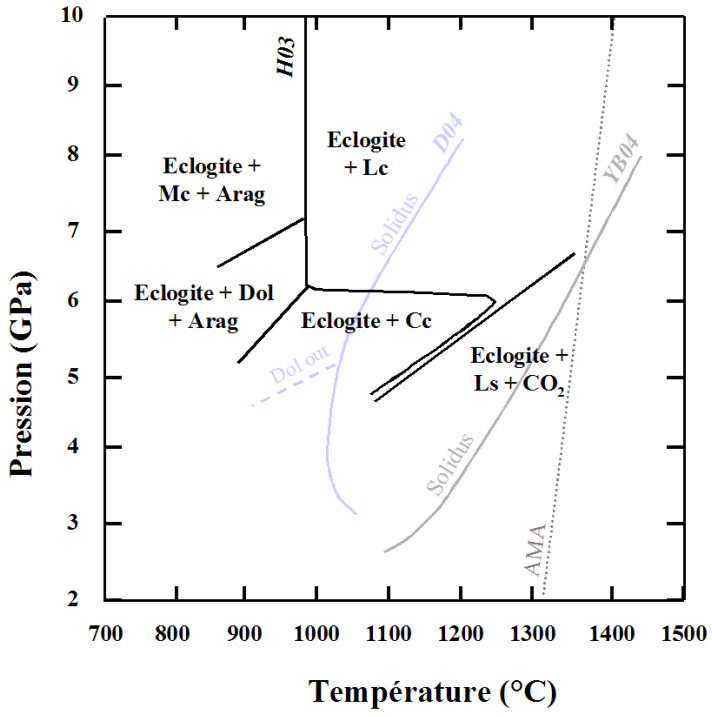


Figure 1.19 : diagramme de phases d'une éclogite carbonatée (H03 = Hammouda, 2003) Lc = liquide carbonaté ; Ls = liquide silicaté ; les autres abbréviations sont les mêmes que dans les figures précédentes. Les courbes de solidus déterminées par Dasgupta et al. (D04) et Yaxley et Brey (YB04) sont montrées pour comparaison. AMA = adiabat mantellique.

Tableau 1.6 : Compositions des échantillons de départ de différentes études expérimentales sur la fusion des éclogites carbonatées, comparées à la composition de l'échantillon de départ de l'étude expérimentale sur la fusion des péridotites carbonatées de Gudfinnsson et Presnall (2005 ; GP05). OTBC = Hammouda (2003), EC1 = Yaxley et Brey (2004), SLEC1 = Dasgupta et al. (2004, 2005a, 2006).

%pds	OTBC	EC1	SLEC1	GP05
SiO_2	47,23	**30,11**	41,21	45.41
TiO_2	-	-	2,16	-
Al_2O_3	**15,35**	11,74	10,89	6.39
Cr_2O_3	-	-	0,09	-
FeO_T	8,93	10,05	12,83	-
MnO	-	-	0,12	-
MgO	**6,24**	12,44	12,87	31.96
CaO	14,77	**19,41**	13,09	11.24
Na_2O	2,91	0,87	1,63	-
K_2O	0,02	-	0,11	-
CO_2	4,43	**15,38**	5,00	5.00
H_2O	0,12	-	-	-
P_2O_5	-	-	-	-
Total	99,88	100,00	100,00	100,00
Mg#	55,47	68,81	64,13	-
CaO/MgO	1,7	1,12	0,73	-
Na_2O/CO_2	0,47	0,04	0,23	-

La composition des liquides formés par la fusion d'une éclogite carbonatée varie en fonction de la pression : à basse pression, les liquides sont silicatés, tandis qu'au dessus de ~6 GPa ils sont carbonatés (Hammouda, 2003). La composition des liquides carbonatés issus des expériences de fusion dans le système éclogite + CO_2 est indiquée dans la Figure 1.20. Ces liquides sont riches en calcium et ont un Mg# de 0,40 à 0,76. Leur teneur en SiO_2 est pour la plupart des analyses inférieure à 6 % pds, avec quelques exceptions allant jusqu'à 10 % pds. Dasgupta et al. (2006) montrent par ailleurs qu'à 3 GPa, un seul liquide carbonaté – silicaté est présent à T<1200°C. Au dessus de cette température, deux liquides sont présents, l'un silicaté, l'autre carbonaté. Le premier est plutôt riche en fer et son Mg# augmente avec la température, tandis que le second est pauvre en fer et son Mg# diminue avec la température. En cas d'immiscibilité, le Fe^{2+} incorpore donc préférentiellement le liquide carbonaté à haute température.

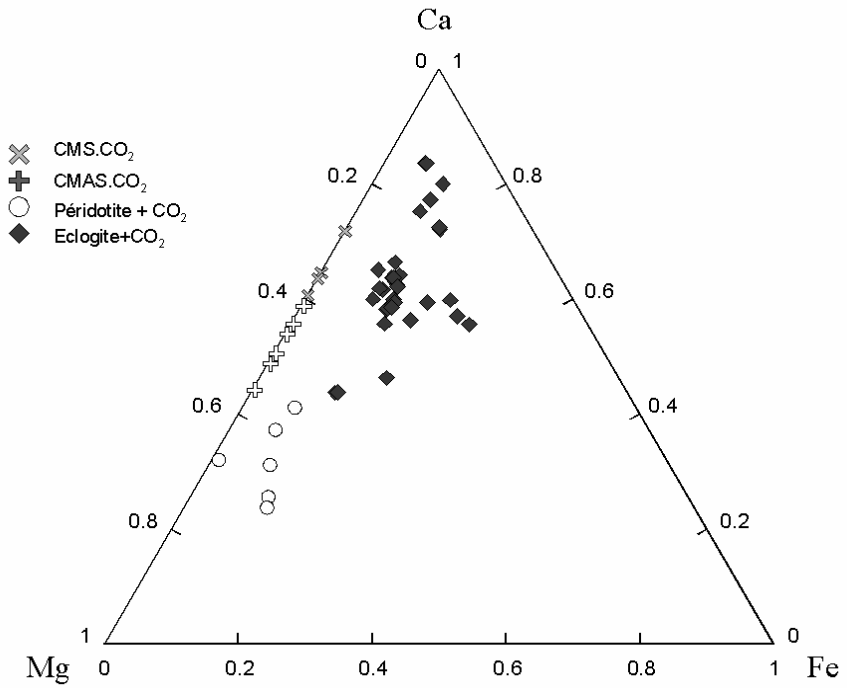


Figure 1.20 : composition des liquides carbonatés produits par la fusion d'un système éclogite + CO_2 (Hammouda, 2003 ; Yaxley et Brey, 2004 ; Dasgupta et al., 2004, 2006) et d'un système péridotite + CO_2 (Dasgupta et Hirschmann, 2007 ; Brey et al., 2008) dans un diagramme Ca – Mg – Fe (fractions molaires). Les systèmes CMS + CO_2 (Luth, 2006) et CMAS + CO_2 (Dalton et Presnall, 1998) sont indiqués pour comparaison.

2-3-3-4 Péridotite carbonatée

Au cours de la subduction, la déstabilisation des carbonates portés par le slab peut conduire à la formation de fluides ou de liquides carbonatés, qui sont susceptibles de métasomatiser le coin mantellique. L'interaction de ces fluides / liquides avec les péridotites à haute pression a été étudiée expérimentalement par divers auteurs, l'objectif étant d'évaluer les conditions de stabilité d'un liquide carbonaté circulant à haute pression dans le manteau péridotitique. Les résultats de plusieurs études sont reportés dans la Figure 1.21. La composition de départ des expériences de Gudfinnsson et Presnall (2005) est indiquée dans le Tableau 1.6. White et Wyllie (1992) ont utilisé un mélange de 90 %pds de péridotite synthétique (formé de forstérite, enstatite et diopside dans les mêmes proportions) et 10 %pds de dolomite $CaMg(CO_3)_2$. Falloon et Green (1989) ont utilisé un mélange de 95 %pds de pyrolite Hawaïenne et 5 %pds de dolomite. En comparant les diagrammes de phases dans les

systèmes CMS + CO_2 et CMAS + CO_2, Gudfinnsson et Presnall (2005) suggèrent que l'aluminium diminue la température de fusion des lherzolites carbonatées. On remarque par ailleurs une diminution importante (100 – 200°C) de la température de fusion à l'intersection de la courbe de solidus et de la réaction carbonatation lherzolite + CO_2 = lherzolite + dolomite, tout comme pour le système éclogitique. De même, une immiscibilité entre un liquide carbonaté et un liquide silicaté est observée à basse pression – haute température.

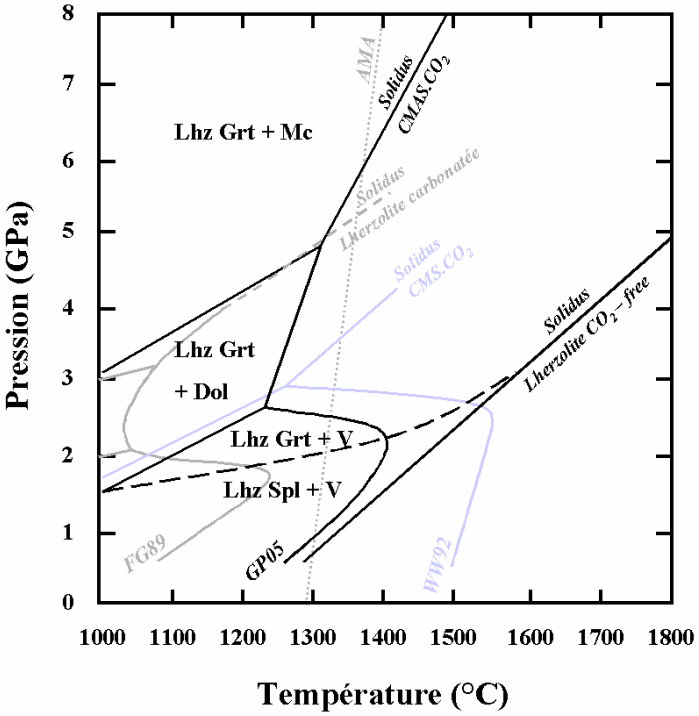


Figure 1.21 : diagramme de phases de péridotites carbonatées : les traits noirs correspondent au système CMAS + CO_2 (GP05=Gudfinnsson et Presnall, 2005); il est comparé au système CMS + CO_2 (WW92=White et Wyllie, 1992) ainsi qu'à un système péridotite naturelle + CO_2 (FG89=Falloon et Green, 1989). V=CO_2 fluide. AMA = adiabat mantellique.

Par ailleurs, Dasgupta et Hirschmann (2007) montrent que la température de fusion d'une lherzolite carbonatée diminue lorsque la quantité de CO_2 augmente (Figure 1.22).

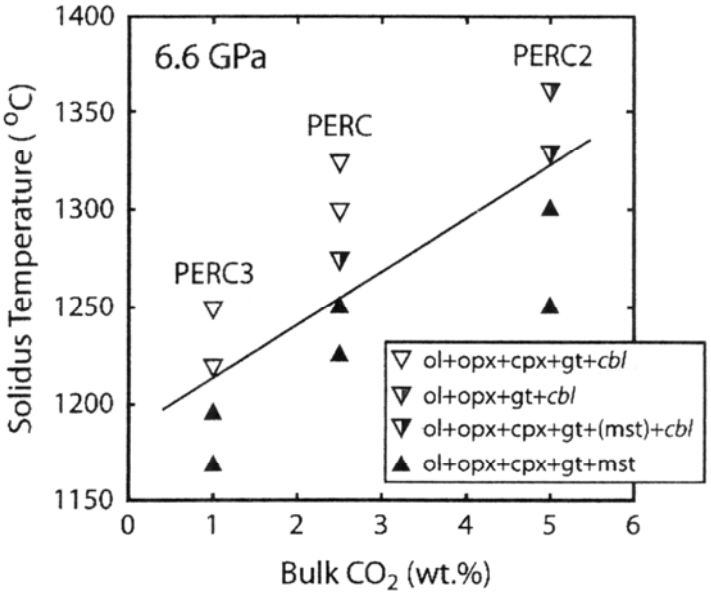


Figure 1.22 : effet de la teneur en CO_2 sur la température du solidus d'une lherzolite carbonatée. Dasgupta et Hirschmann (2007).

2-3-3-5 Bilan

La comparaison des systèmes simples sédiment carbonaté, éclogite + CO_2 (Figure 1.19) et péridotite + CO_2 (Figure 1.20) montre une différence de température – pression du solidus. Ce décalage implique en théorie que, sur le trajet P – T d'une subduction, un liquide carbonaté issu de la fusion des sédiments / des éclogites carbonatés réagit avec les péridotites pour former des carbonates. En se rapprochant de l'adiabat du manteau, ces péridotites carbonatées pourront fondre uniquement si le pourcentage de CO_2 du système est faible. La proportion de liquide carbonaté infiltré dans le coin mantellique influence donc sa température de fusion. Les données sur la capacité de mouillage des liquides carbonatés sont résumées dans le paragraphe 2-5-2.

2-3-4 Réactions de transfert entre carbonates et silicates

Au cours de la subduction, les carbonates peuvent entrer en contact avec des silicates avec lesquels ils vont pouvoir échanger des cations. La réaction de transfert suivante a été observée dans des échantillons de roches provenant de terrains de Ultra-Haute Pression (Zhang et Liou, 1994) :

$$2 \text{ enstatite} + \text{dolomite} = \text{diopside} + 2 \text{ magnésite}$$

$$2\ MgSiO_3 + CaMg(CO_3)_2 = CaMg(SiO_3)_2 + 2\ MgCO_3$$

L'assemblage diopside + magnésite, qui témoigne d'une pression élevée, est assez rare en surface, ce qui peut être expliqué par une déstabilisation durant l'exhumation. La réaction de transfert à l'origine de cette déstabilisation produit lors de la décompression un assemblage à enstatite + dolomite, beaucoup plus fréquent en surface. Cette réaction a été calibrée expérimentalement par plusieurs auteurs, mais uniquement pour le pôle pur magnésien (Figure 1.23). D'après Kushiro et al. (1975), cette réaction a lieu à 800°C à 3,5 GPa et à 1100°C à 4GPa. Brey et al. (1983) la situent à 800°C à 2 GPa et à 1200°C à 3,9 GPa, tandis que d'après Olafsson et Eggler (1983) elle a lieu à 800°C à 2,9 GPa et vers 1050°C à 3 GPa. D'après Brey et al. (1983), cette différence pourrait être due à des problèmes de calibration de pression lors des expériences.

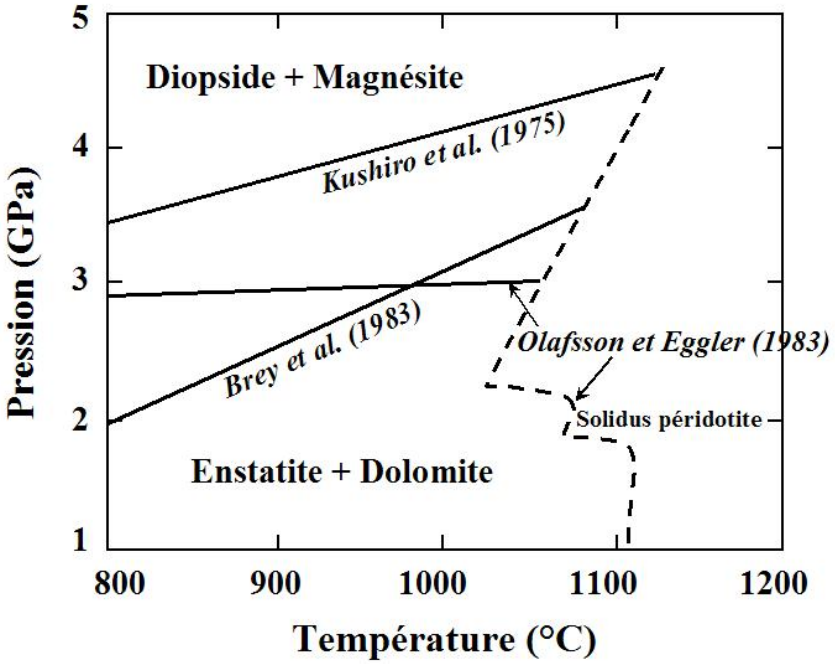


Figure 1.23 : position de la reaction de transfert Enstatite + Dolomite = Diopside + Magnésite. D'après Zhang et Liou (1994), modifié.

D'autres éléments peuvent être échangés entre carbonates et silicates. Un transfert Mg ↔ Ca peut se faire par la réaction Enstatite + Calcite = Diopside + Dolomite. Un transfert de type Fe ↔ Mg peut également se faire entre carbonates et silicates, par différentes réactions impliquant le clinopyroxène, l'orthopyroxène et l'olivine, avec passage du fer des silicates (dans des composants du type fayalite, ferrosilite ou hédenbergite) aux carbonates (dans des composants de type sidérite ou ankérite), ou vice versa :

$$\left|\begin{array}{l} MgCO_3 \\ \textit{Magnésite} \\ CaMg(CO_3)_2 \\ \textit{Dolomite} \end{array}\right| + \left|\begin{array}{l} Fe_2SiO_4 \\ \textit{Fayalite} \\ FeSiO_3 \\ \textit{Ferrosilite} \\ CaFe(SiO_3)_2 \\ \textit{Hédenbergite} \end{array}\right| = \left|\begin{array}{l} FeCO_3 \\ \textit{Sidérite} \\ CaFe(CO_3)_2 \\ \textit{Ankérite} \end{array}\right| + \left|\begin{array}{l} Mg_2SiO_4 \\ \textit{Forstérite} \\ MgSiO_3 \\ \textit{Enstatite} \\ CaMg(SiO_3)_2 \\ \textit{Diopside} \end{array}\right|$$

Le partage du fer entre olivine et carbonate a été étudié par Dalton et Wood (1993). Les réactions de transfert impliquant les phases ferrifères ne contenant pas de magnésium n'ont cependant pas été calibrées.

Les réactions de transfert entre les carbonates et les phases alumineuses (spinelle, grenat) n'ont pas fait l'objet d'étude expérimentale ou théorique.

2-3-5 Interactions rédox

Afin d'évaluer l'effet de la fO_2 sur la stabilité des carbonates subductés, plusieurs questions se posent : qu'est-ce qui contrôle l'état d'oxydoréduction en zone de subduction? Quels sont les mécanismes rédox à l'interface entre la plaque subductée et le coin mantellique?

2-3-5-1 Etat rédox du coin mantellique

D'après Arculus (1985), l'état rédox du manteau actuel est un héritage de différents processus : l'accrétion terrestre, l'incorporation de planétésimaux, la formation du noyau, la convection, la subduction de matériel oxydé, la fusion et la migration des liquides et la présence de fluides. Les différentes études menées sur des échantillons du manteau supérieur (xénolitiques, orogéniques…) ont montré que les conditions d'oxydoréduction sont proches du tampon rédox synthétique FMQ (fayalite = magnétite + quartz). D'après Ballhaus (1993), la fugacité d'oxygène dans le manteau supérieur est comprise entre FMQ+1 et FMQ-3, mais certains échantillons issus de la lithosphère sub-cratonique atteignent parfois FMQ-5. Les premières mesures de fO_2 ont été réalisées sur des minéraux individuels comme le grenat (Arculus, 1985). Par la suite, différents oxybaromètres ont été développés afin de déterminer la fO_2 à partir d'équilibres entre les phases majeurs du manteau supérieur : les pyroxènes, l'olivine, le grenat ou le spinelle. La synthèse de différentes études oxybarométriques, réalisée par McCammon et al. (2001), montre que la fO_2 diminue lorsque la pression – et la profondeur – augmente (log fO_2 = FMQ-1 vers 70 km et FMQ-4 vers 200 km). Ce résultat fut confirmé notamment par l'analyse d'inclusions de péridotite et d'éclogite contenues dans des diamants formés dans le manteau subcratonique (Simakov, 2006). Cependant, les conditions rédox dans le manteau supérieur sont hétérogènes à la fois verticalement et latéralement. D'après Ballhaus (1993) et Simakov (2006), un métasomatisme par un liquide / fluide carboné est nécessaire pour expliquer les variations latérales de fO_2 observées. Grâce à l'étude de lherzolites à spinelle, Parkinson et Arculus (1999) ont estimé que la fO_2 au niveau des coins mantelliques se situe entre 0,3 et 2,0 unités log au dessus du tampon FMQ. Ce fort degré d'oxydation peut être expliqué par un métasomatisme issu de la fusion des sédiments / éclogites carbonés subductées. Ce métasomatisme pourrait également expliquer la forte teneur en éléments traces incompatibles de la lithosphère sub-cratonique malgré l'extraction de liquide qui a donné naissance aux cratons.

D'après Wood et al. (1996) et Luth (1999), la fugacité d'oxygène d'un système est tamponnée par l'élément à degré d'oxydation variable le plus abondant. La capacité du couple rédox (constitué par les formes oxydée et réduite de cet élément) à tamponner la fO_2 est définie par la quantité d'oxygène qu'il peut échanger. De par leur abondance, le fer et le carbone sont deux candidats importants pour le contrôle de la fO_2 dans le coin mantellique (Figure 1.24).

✓ *fO_2 tamponnée par le fer*

Dans le manteau supérieur, le fer peut présenter plusieurs degrés d'oxydation : Fe, Fe(II) et Fe(III). Les phases porteuses de fer les plus abondantes sont : le clinopyroxène, l'orthopyroxène, le spinelle, le grenat et l'olivine. La plupart des oxybaromètres (voir ci-dessus) utilisent le rapport Fe^{2+}/Fe^{3+} de ces phases. Le fer métal est présent à la base du manteau supérieur, où les conditions rédox sont proches du tampon IW ($2\ Fe + O_2 = 2\ FeO$).

✓ *fO_2 tamponnée par le carbone*

Le carbone peut également avoir différents degrés d'oxydation dans le manteau supérieur : C (dans le graphite et le diamant) et C(IV) (dans les carbonates et le CO_2). D'après Eggler et Baker (1982), la fugacité d'oxygène dans une péridotite où la concentration en carbone est supérieure à la concentration en fer est contrôlée par le tampon EMOG/D : enstatite + magnésite = olivine + graphite/diamant + O_2. L'oxygène produit par cette réaction peut oxyder le Fe^{2+} en Fe^{3+}. Cette réaction rédox peut s'écrire : **Carbonates + 3 FeO (silicates) = $C_{graph/diam}$ + 2 Fe_2O_3 (silicates)** (Luth, 1999). Si le fer (sous forme Fe^{2+}) est plus abondant que les carbonates (en considérant les coefficients stoechiométriques de cette réaction), alors les carbonates vont disparaître et le graphite/diamant sera la seule phase carbonée stable. La fO_2 sera alors tamponnée par l'état rédox du fer (voir ci-dessus). Si la quantité de carbonates présents dans le manteau est supérieure à celle du fer, alors le Fe^{2+} doit en théorie être totalement converti en Fe^{3+} ; les phases carbonate et graphite/diamant coexistent et la réaction EMOG/D va tamponnée la fO_2 du manteau. Le même raisonnement peut être suivi à partir de la réaction **CO_2 + 4 FeO (silicates) = $C_{graph/diam}$ + 2 Fe_2O_3 (silicates)**. En considérant cette réaction de la droite vers la gauche, la quantité d'oxygène libérer par la réduction de Fe_2O_3 en FeO peut permettre d'oxyder le C en CO_2. Ainsi d'après Luth (1999), pour une péridotite contenant par exemple 0,3 % pds de Fe_2O_3, la fO_2 sera

contrôlée par l'état rédox du carbone uniquement si cette péridotite contient plus de 113 ppm de C (Figure 1.24).

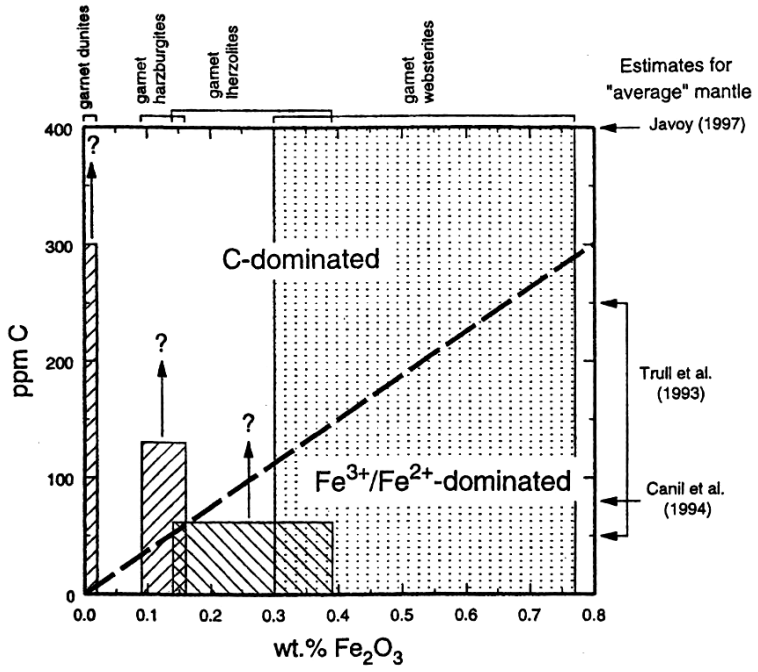


Figure 1.24 : variations du pourcentage poids de Fe_2O_3 et de la quantité de carbone (sous forme diamant) dans différents types de péridotites. La ligne en pointillés sépare le domaine où la fO_2 est tamponnée par le fer de celui où la fO_2 est contrôlée par l'état d'oxydation du carbone. Cette ligne a été définie à partir de la réaction $2Fe_2O_3 + C = 4\ FeO + CO_2$. D'après Luth (1999).

2-3-5-2 Etat rédox des sédiments/éclogites carbonatés subductés

Dans les sédiments et les éclogites carbonatés, la réaction DCDG/D (Dolomite + Coesite = Diopside + Graphite / Diamant + O_2 ; Luth, 1993, 1999 ; McCammon et al., 2001) constitue une limite inférieure à la fO_2 (Figure 1.25). L'effet de la présence de fer sur la fO_2 des sédiments n'a pas été étudié.

2-3-5-3 Interactions rédox entre des sédiments/éclogites carbonatés et une péridotite tamponnée par le fer

Si une péridotite contenant du fer est en contact avec des sédiments carbonatés, une réaction d'oxydoréduction entre les formes oxydées et réduites du fer et du carbone peut se produire, en fonction de la position des tampons rédox pour chaque système. Sur la Figure

1.25 a été reportée la position du tampon FMQ. Ce tampon étant plus oxydant que le tampon DCDG/D (qui constitue une limite inférieure à la fO_2 des sédiments/éclogites carbonatés), il n'est pas certain que le manteau puisse réduire les carbonates contenus dans les sédiments pour former du diamant. Cependant, les mesures effectuées sur les échantillons naturels de péridotite à grenat indiquent que la fO_2 du manteau diminue lorsque la pression augmente (jusqu'à ~IW à la base du manteau supérieur). Elle est ainsi inférieure à la fO_2 tamponnée par DCDG/D. Le fer contenu dans les péridotites pourrait alors réduire les carbonates subductés pour former du diamant. Cette réaction est limitée par la diffusion de l'oxygène entre les deux systèmes. En réalité, la phase O_2 n'est pas présente, et les interactions rédox progressent par diffusion du fer et du carbone. Tant que les carbonates et le Fe^{2+} sont présents dans les sédiments et la péridotite à l'interface, la fO_2 dans cette zone est en théorie intermédiaire entre le tampon DCDG/D et la fO_2 de la péridotite. Cependant, si le carbone diffuse suffisamment dans la péridotite, sa fO_2 sera tamponnée non plus par le fer, mais par le carbone (voir paragraphe 2-3-5-1 et 2-3-5-4).

2-3-5-4 Interactions rédox entre des sédiments/éclogites carbonatés et une péridotite tamponnée par C

Bien que tamponnée par le même élément, la fO_2 d'une péridotite et d'un sédiment ou d'une éclogite carbonés n'est pas la même, et ce, en raison de la différence de minéralogie. D'après Luth (1993), le tampon EMOG/D à 1200°C est plus réducteur que le tampon DCDG/D (Figure 1.25), de telle sorte qu'un sédiment ou une éclogite à diamant pourrait coexister avec une péridotite à magnésite.

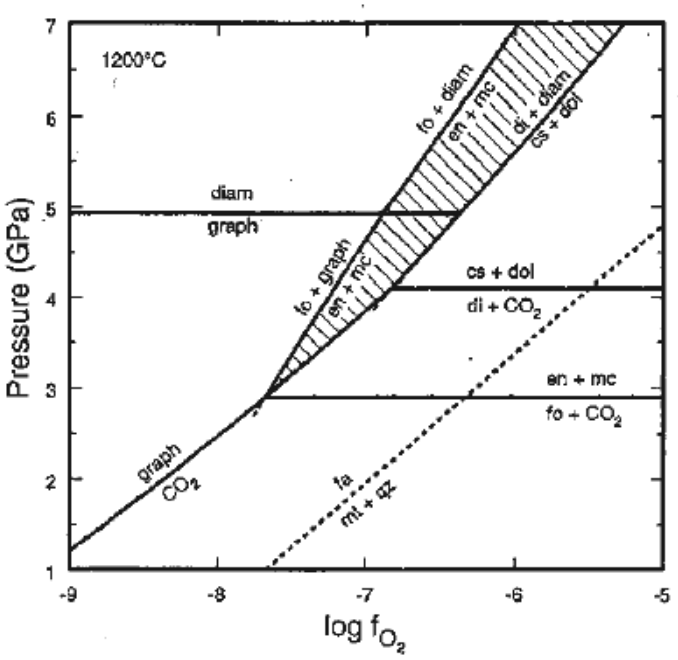


Figure 1.25 : position des tampons EMOG/D et DCDG/D à 1200°C comparé au tampon FMQ (Luth, 1999). Diam = diamant ; graph = graphite ; fo = forstérite ; en = enstatite ; mc = magnésite ; di = diopside ; dol = dolomite ; fa = fayalite ; mt = magnetite ; qz = quartz.

2-4 Migration/mobilité du carbone dans le manteau supérieur

2-4-1 Fluides carbonés

La migration des fluides carbonés à haute pression est peu connue. Elle a été étudiée à basse pression par Watson et Brenan (1987) et jusqu'à 1,3 GPa Brenan et Watson (1988). Cette étude montre qu'à une température de 1050°C-1200°C, les angles de mouillage CO_2-olivine sont élevés ; par conséquent le CO_2 est piégé sous forme de poches aux sommets des joints de grains. La diffusion à l'échelle de la roche est fonction de la microstructure (taille des grains) et de la présence ou non de défauts cristallins.

2-4-2 Liquides carbonatés

Très peu d'études ont été réalisées sur les capacités de mouillage des liquides carbonatés dans un assemblage péridotitique à haute pression (Hunter et McKenzie, 1989 ; Minarik et Watson, 1995). D'après Hammouda et Laporte (2000) la percolation des liquides carbonatés dans le manteau est très rapide. En effet, cette étude expérimentale montre qu'à 1 GPa – 1300°C, un liquide carbonaté sodique infiltre une dunite sur une distance de plusieurs mm en une heure, par un processus de dissolution – précipitation. Dans les mêmes conditions expérimentales, aucune infiltration n'est observée dans le cas d'un basalte. Les liquides carbonatés sont donc susceptibles de s'infiltrer dans le manteau à une vitesse bien supérieure aux liquides silicatés. La tendance des carbonatites à créer des réseaux interconnectés dans la roche implique cependant que ces liquides se dispersent facilement dans le manteau. La remontée de ces magmas jusqu'en surface nécessiterait alors des évènements métasomatiques multiples.

2-5 Effet de la déformation

La zone « limite » entre un slab en subduction et le coin mantellique doit être un lieu de déformation intense. L'effet de la déformation sur la stabilité des carbonates à haute pression/haute température n'a encore jamais été étudié expérimentalement. Sur le plan cinétique, il est cependant très probable que la déformation accélère la déstabilisation des carbonates au cours de la subduction. King et al. (2006) suggèrent que la déformation associée au métasomatisme à l'interface slab/manteau facilite le mélange entre les différentes

lithologies, et par conséquent les échanges chimiques. De plus, la migration des fluides/liquides carbonatés est probablement favorisée par la recristallisation dynamique et la réduction de la taille des grains.

3- Formation des diamants : données et hypothèses

Les diamants d'origine terrestre (hormis les diamants d'impact météoritique) sont concentrés dans deux types de contexte, qui sont décrits au paragraphe 1-1-5 : (1) les cratons (xénolites) et (2) les roches exhumées par la tectonique. Dès lors, un certain nombre de questions se posent : Y a-t-il un lien cogénétique entre certains diamants xénolitiques et les diamants échantillonnés dans les roches issues d'un exhumation tectonique ? Quelle est l'origine du carbone des diamants xénolitiques ? S'agit-il de C primordial ou recyclé ?

Afin de répondre à ces questions, différentes études ont été réalisées : certaines sont basées sur la composition des diamants (notamment en azote), d'autres sur leur forme cristalline, et d'autres encore sur leur composition isotopique (C ou N). Les inclusions contenues dans les diamants sont aussi des objets très précieux car elles sont des témoins directs de leur environnement de cristallisation, et permettent de déterminer approximativement les conditions pression - température de formation des diamants.

3-1 Morphologie

Les macrodiamants naturels existent sous des formes cristallines variées : cube, octaèdre, cuboctaèdre, dodécaèdre.... Différentes études ont été menées sur l'effet des conditions de cristallisation des diamants (pression, température, présence d'un fluide/liquide…) sur leur morphologie. Ces études montrent par exemple que les diamants peuvent présenter des formes de dissolution – recristallisation témoignant de l'évolution de leur milieu de croissance (Khokhryakov et Pal'yanov, 2007 ; Figure 1.26, à gauche). L'analyse de macrodiamants par cathodoluminescence a par ailleurs révélé la présence de zonations à l'intérieur des diamants, qui témoignent de différentes étapes de cristallisation/dissolution (Bulanova, 1995 ; Figure 1.26, à droite). Les macrodiamants peuvent aussi être présents sous forme d'agrégats polycristallins (framesite ou carbonado). Par ailleurs, les « diamond coats » sont, d'après Boyd et al. (1994), formés lors d'un épisode métasomatique précédent une éruption kimberlitique. Les diamants fibrolitiques témoignent

quant à eux d'une croissance rapide dans un fluide ou un liquide, à partir d'un germe bien cristallisé.

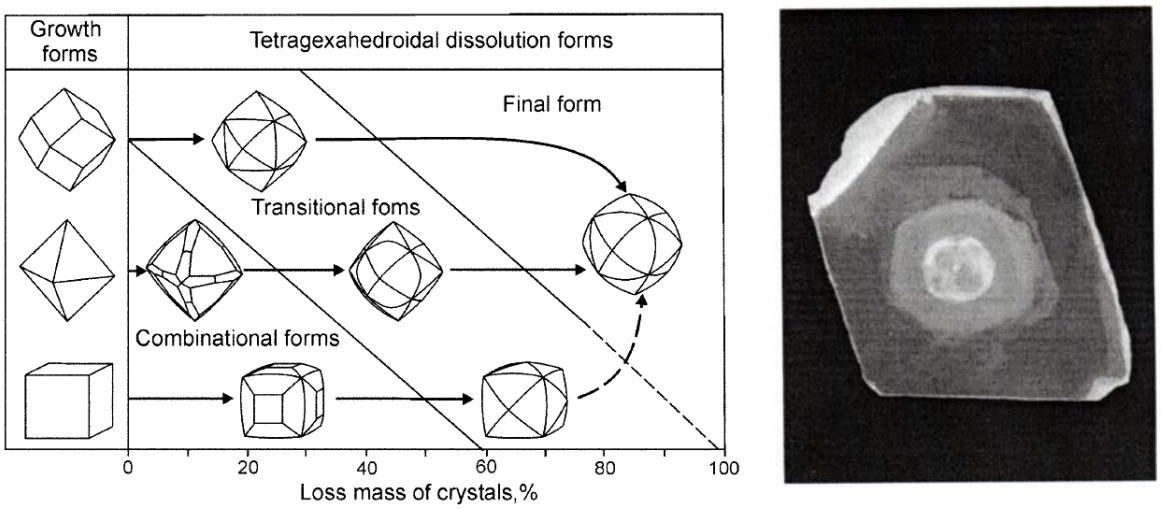


Figure 1.26 : A gauche : formes cristallines des diamants après dissolution, d'après Khokhryakov et Pal'yanov (2007). A droite : image de cathodoluminescence d'un diamant éclogitique du Yakutian montrant une évolution de morphologie (Bulanova, 1995).

Si le commerce des diamants ne considère que ceux de taille macroscopique, on observe également des microdiamants, à la fois dans les kimberlites/lamproïtes et dans les roches métamorphiques de ultra-haute pression. Comme les macrodiamants, ils peuvent être isolés ou regroupés en amas polycristallins. Ishida et al. (2003) a établi une classification des microdiamants d'après leur morphologie, en se basant sur l'exemple du Kokchetav (Kazakhstan) : les diamants de type S (Figure 1.27) ont une forme « en étoile », avec un cœur translucide et une bordure formée par des cristaux automorphes très fins (<5µm) ; les diamants de type R sont translucides et possèdent une surface grossière ; enfin les diamants de type T sont transparents et très finement cristallisés (<7µm). Les diamants de type S représentent 85% des microdiamants contenus dans les marbres du massif de Kumdy Kol. Ces différentes morphologies sont interprétées en termes de conditions de cristallisation (paragraphe 3-6-2-1).

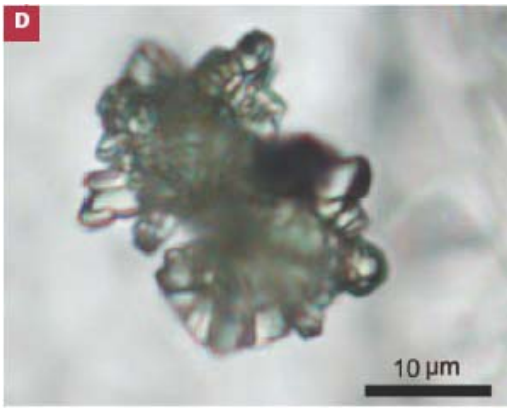


Figure 1.27 : diamant métamorphique de type S en inclusion dans un grenat d'un marbre dolomitique du Kumdy-kol, massif du Kokchetav (Kazakhstan ; Ogasawara, 2005).

3-2 Age des diamants

L'âge des diamants ne peut pas être déterminé directement. Il est estimé grâce à la présence d'inclusions dont les analyses isotopiques montrent que la plupart des macrodiamants (de kimberlites) ont cristallisé entre 1,5 et 3 Ga (Haggerty, 1999). Les kimberlites étant datées entre 50 Ma et 1 Ga, elles ne peuvent pas être à l'origine des diamants, mais les ont uniquement transportés jusqu'en surface (Kirkley et al., 1991).

3-3 Composition en azote

Sur la base de leur composition en azote, les diamants sont classés en deux grandes catégories, elles-mêmes subdivisées en plusieurs catégories (Tableau 1.7 ; Haggerty, 1999). Dans les diamants naturels, l'azote est surtout présents sous forme d'agrégats (type Ia).

Tableau 1.7 : Classification des diamants d'après leur composition en azote

<table>
<tr><th colspan="3">Type I</th><th>Type II</th></tr>
<tr><td colspan="2">Ia
Agrégats – plaquettes de N</td><td rowspan="2">Ib
N remplace C de manière aléatoire par substitution
(diamants synthétiques)</td><td rowspan="2">Pas d'azote</td></tr>
<tr><td>IaA
Basse Température</td><td>IaB
Haute Température</td></tr>
</table>

D'après Cartigny et al. (2001) et Pearson et al. (2003), les diamants contenant des inclusions éclogitiques (type E) sont plus riches en azote que les diamants contenant des inclusions de péridotitiques (type P).

3-4 Composition isotopique

Les compositions isotopiques du carbone dans les diamants montrent une distribution bimodale, avec 2 pics de $\delta^{13}C$ se situant vers -5‰ et -17‰ (Deines 2002). Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer le pic de plus faible $\delta^{13}C$:

(1) *Recyclage de matière organique* : Cartigny et al. (1998) ont comparé les $\delta^{13}C$ de 150 diamants avec ceux de différents matériaux (Figure 1.28) : MORBs, OIBs, carbonatites, carbonates issus de kimberlites, matière organique et carbonates. Cette comparaison montre

que les $\delta^{13}C$ des diamants péridotitiques, fibrolitiques et du manteau inférieur sont similaires aux $\delta^{13}C$ des magmas mantelliques, tandis que les variations des $\delta^{13}C$ des diamants éclogitiques et métamorphiques sont plus larges, coïncidant avec les $\delta^{13}C$ du carbone potentiellement recyclé, c'est-à-dire la matière organique (faibles valeurs) et les carbonates (fortes valeurs). Ces valeurs sont en accord avec celles données par Pearson et al. (2003) qui situe les $\delta^{13}C$ des diamants de type P vers -5‰ ± 4‰ et ceux des diamants de type E entre +3‰ et -34‰. Cartigny et al. (1998) écartent cependant l'hypothèse d'une formation directe des diamants à faible $\delta^{13}C$ à partir du carbone subducté, mais suggèrent plutôt une évolution de la composition isotopique du manteau par fractionnement lors de la percolation de fluides/liquides portant la signature du carbone recyclé (voir (3)).

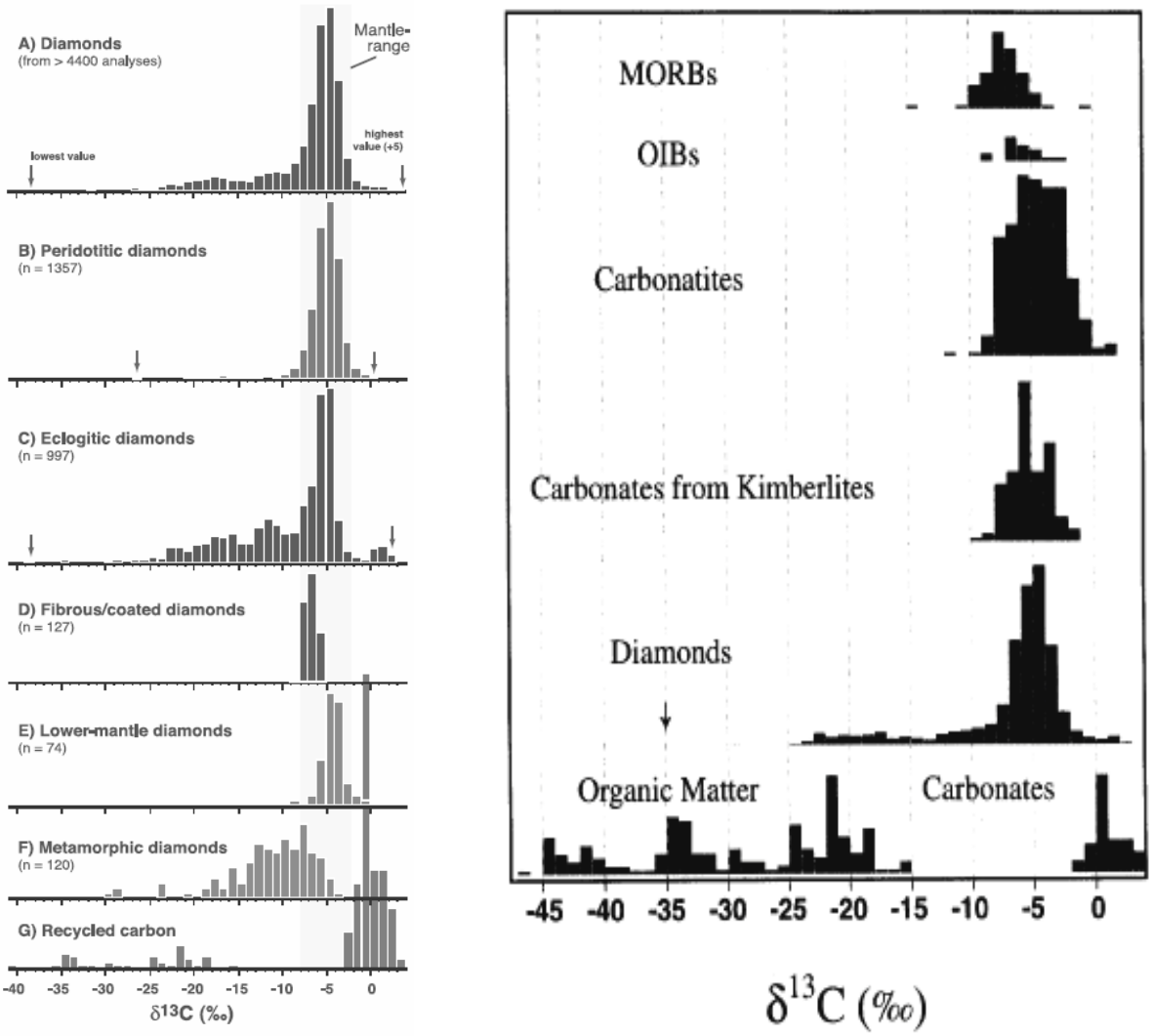


Figure 1.28 : histogrammes des compositions isotopiques du carbone de différentes lithologies carbonées et des différents types de diamants. D'après Cartigny (2005) et Cartigny et al. (1998).

Deines (2002) suggère par ailleurs que la matière organique mise en jeu dans la formation des diamants pourrait s'être formée à haute pression par réaction entre le manteau et des fluides carbonés issus du slab. En effet, l'étroitesse du pic de faible $\delta^{13}C$ ne coïncide pas avec la large gamme de composition isotopique de la matière organique à la surface terrestre. La présence d'hydrocarbones (de composition isotopique constante à -27‰) dans les xénolites mantelliques a été démontrée par Sugisaki et Mimura (1994). Cette étude suggère que ces composés sont stables aux conditions de formation des diamants, mais qu'ils se décomposent à basse pression en CH_4. Par conséquent, l'introduction de matière organique à haute pression par le biais de la subduction est peu probable car ces composés seraient détruits à faible profondeur.

(2) *Hétérogénéité primordiale* : Deines (2002) a émis l'hypothèse que les faibles valeurs de $\delta^{13}C$ pourraient être la signature de météorites tombées lors de l'accrétion de la Terre. Cette hypothèse rejoint celle de Haggerty (1999) qui a montré que les variations de $\delta^{13}C$ mesurées dans les diamants terrestres sont également observées dans les diamants et matériaux carbonés présents dans les météorites (Figure 1.29), et qu'elles pourraient donc tirer leur origine de l'hétérogénéité isotopique des matériaux qui ont formé la Terre. Il s'agirait ainsi d'une hétérogénéité primordiale, et non pas d'un effet dû au recyclage du carbone dans les zones de subduction. Cette hypothèse avait déjà été évoquée par Deines et al. (1987).

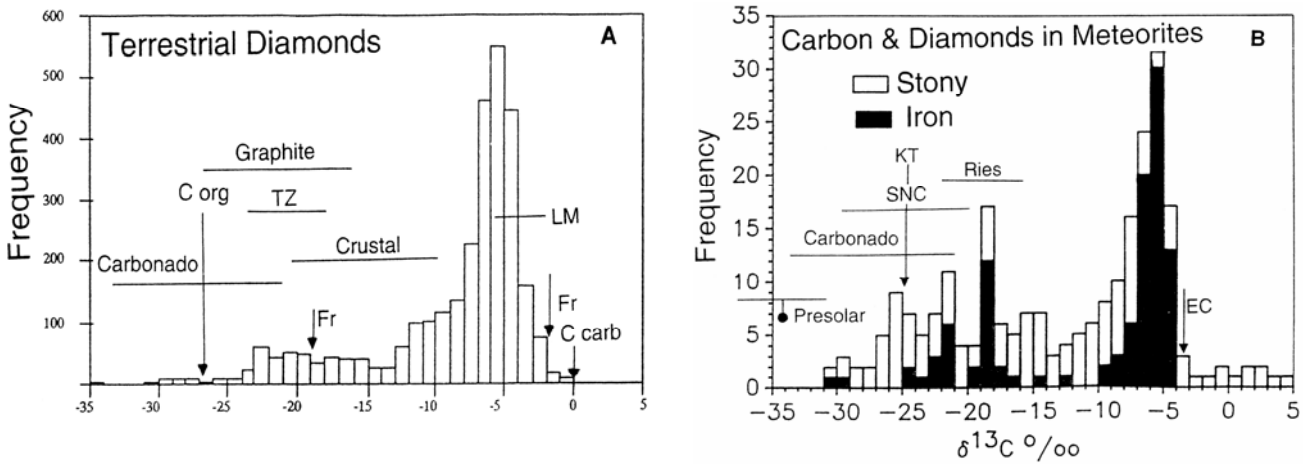


Figure 1.29 : comparaison des compositions isotopiques des diamants terrestres et météoritiques. (A) ~3000 diamants originaires du manteau terrestre ; TZ = zone de transition, LM = manteau inférieur, Fr = framesite, C org = matière organique (B) ~1200 diamants et autres espèces carbonées provenant de météorites. D'après Haggerty (1999)

(3) *Effet du dégazage ou de la fusion du manteau* : d'après Cartigny et al. (2001), il existe une corrélation entre la valeur maximum de N et le $\delta^{13}C$ des diamants, appelée « secteur limite » (Figure 1.30). Cette courbe reflèterait les conditions du milieu environnant lors de la cristallisation des diamants, considérant (1) que la quantité de N incorporée dans un diamant est d'autant plus faible que leur croissance est lente et (2) que les $\delta^{13}C$ sont ceux du manteau au moment de leur cristallisation. D'après cette étude, le fait que cette corrélation ne soit pas linéaire exclut l'hypothèse d'un mélange entre un composant mantellique (de $\delta^{13}C$~ -5‰) et un composant de type sédiment ou matière organique subducté (de faible $\delta^{13}C$). Le $\delta^{13}C$ du manteau serait initialement homogène (~ -4,5‰) et la cristallisation des diamants serait due à la réduction au niveau de la lithosphère de C oxydé issu de l'asthénosphère. Les faibles valeurs de $\delta^{13}C$ des diamants éclogitiques s'expliqueraient par la perte de fluides riches en CO_2 ou de liquides carbonatés qui entraînerait un appauvrissement en ^{13}C (ce processus ne se produisant pas dans les péridotites). Un tel fractionnement isotopique avait déjà été évoqué par Deines (1980).

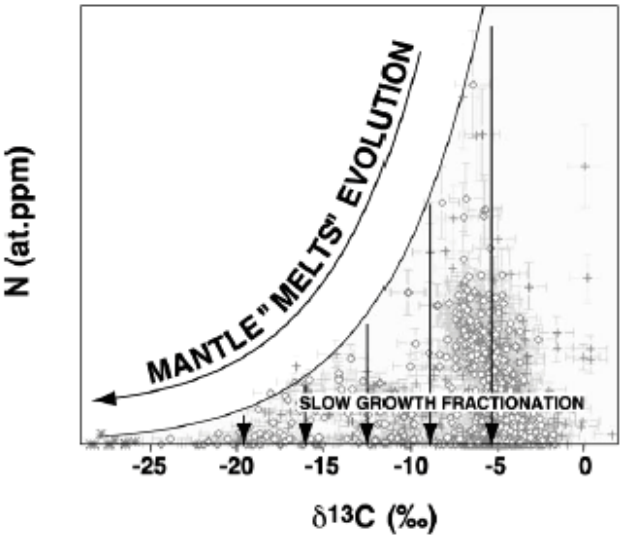


Figure 1.30 : compositions isotopiques du carbone ($\delta^{13}C$) en fonction de la composition en azote des diamants. Cartigny et al. (2001)

Certains types de diamants (dont la croissance a été plus ou moins rapide) ne sont cependant pas intégrés à ce diagramme (framesite, diamants métamorphiques…). Par ailleurs, aucune étude expérimentale n'a encore confirmé l'augmentation du pourcentage d'azote des diamants avec leur vitesse de croissance.

(4) *Dissolution du carbone dans les minéraux silicatés* : la dissolution dans les minéraux silicatés d'une partie du carbone présent dans le manteau pourrait s'accompagner d'un fractionnement isotopique et donc de variations du $\delta^{13}C$ dans les espèces carbonées à l'équilibre avec les silicates. Cette hypothèse a été avancée par Deines (2002), mais l'importance de ce fractionnement n'a encore fait l'objet d'aucune étude. D'après Shcheka

(2006), la quantité maximum de C potentiellement dissoute dans les silicates à haute pression est cependant faible (paragraphe 1-1-6).

3-5 Inclusions

Différents types d'inclusions ont été découverts dans les diamants. Elles permettent de connaître leur environnement de formation, et nous renseignent également sur la minéralogie du manteau. En effet, la structure des diamants préserve les échantillons pris en inclusion de l'altération ou du ré-équilibrage chimique qui peuvent affecter les roches hôtes. D'après Meyer et Boyd (1972), la plupart des assemblages minéralogiques piégés dans les diamants sont de deux types : (1) péridotitique (lherzolite ou harzburgite) et (2) éclogitique. On trouve cependant d'autres types d'inclusions : des minéraux « profonds », des inclusions fluides ou liquides et des carbonates.

3-5-1 Type P

Les diamants dits 'péridotitiques' (type P) contiennent un cortège de minéraux en inclusion, caractéristiques d'un assemblage péridotitique : l'olivine (Figure 1.31), l'orthopyroxène (de type enstatite), le grenat, le clinopyroxène (de type diopside), la chromite et les sulfures. Les teneurs en chrome et en calcium des grenats permettent d'identifier la roche hôte plus précisément, les deux lithologies les plus fréquentes étant les lherzolites et les harzburgites (Figure 1.32).

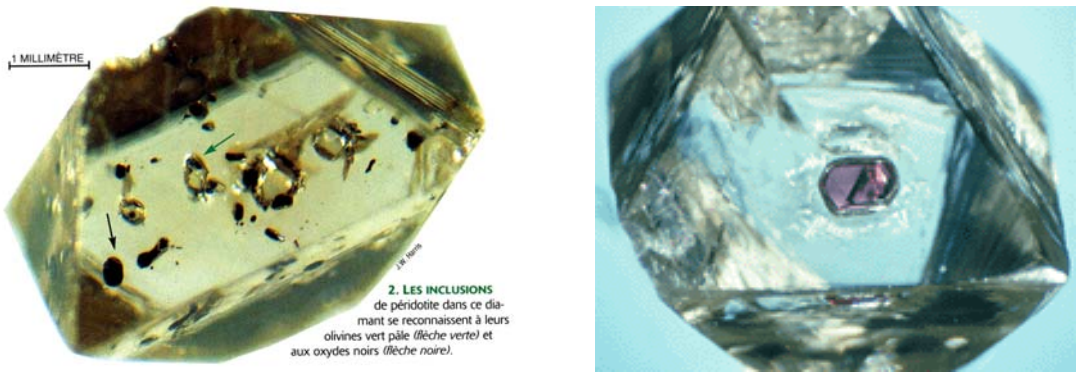


Figure 1.31 : photo d'un diamant contenant un grenat de type pyrope (à gauche) et des olivines et oxydes (à droite) en inclusion (image extraite du site web de l'American Museum of Natural History).

3-5-2 Type E

Les principaux minéraux présents en inclusion dans les diamants dits 'éclogitiques' (type E) sont le grenat, le clinopyroxène (de type omphacite), les sulfures et plus rarement la coesite, l'orthopyroxène, et le disthène. En pratique, la distinction entre les paragenèses péridotitique et éclogitique se fait surtout grâce à la composition chimique des grenats : en effet, les grenats « péridotitiques » sont riches en Cr et pauvres en Ca, tandis que les grenats « éclogitiques » sont pauvres en Cr et riches en Ca (Figure 1.32).

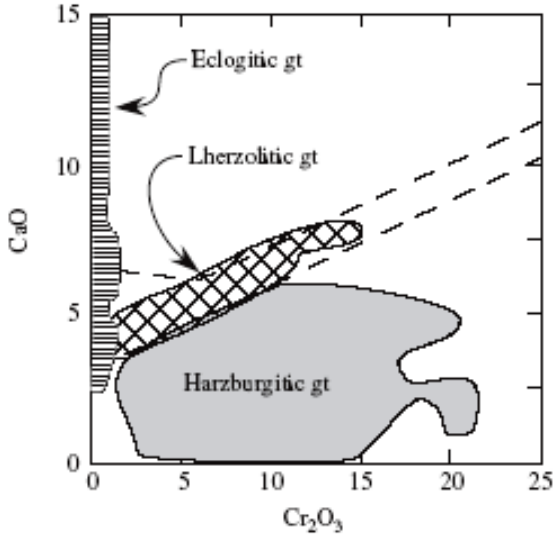


Figure 1.32 : composition des grenats en inclusion dans des diamants. Pearson et al. (2003), d'après Stachel (1997, 1998, 2000).

3-5-3 Manteau profond

Des inclusions issues de la zone de transition et du manteau inférieur ont également été découvertes dans des diamants xénolitiques (Stachel et al. 2005 ; Tappert et al., 2005). Cinq gisements principaux sont réputés pour contenir des diamants dits « profonds » (Figure 1.6) : il s'agit des mines kimberlitiques de Monastery et Jagersfontein (Afrique du Sud), Juina (Brésil), Kankan (Guinée) et du Lac de Gras (Canada). Des phases minérales caractéristiques des conditions de pression de la zone de transition et du manteau inférieur (Figure 1.33) ont été identifiées dans ces diamants : le grenat majorite $Mg_3(Fe,Si)_2Si_3O_{12}$, le ferropériclase (Fe,Mg)O, la Mg-perovskite $MgSiO_3$, la Ca-perovskite $CaSiO_3$, la phase TAPP (Tetragonal Almandin – Pyrope Phase) et la stishovite SiO_2.

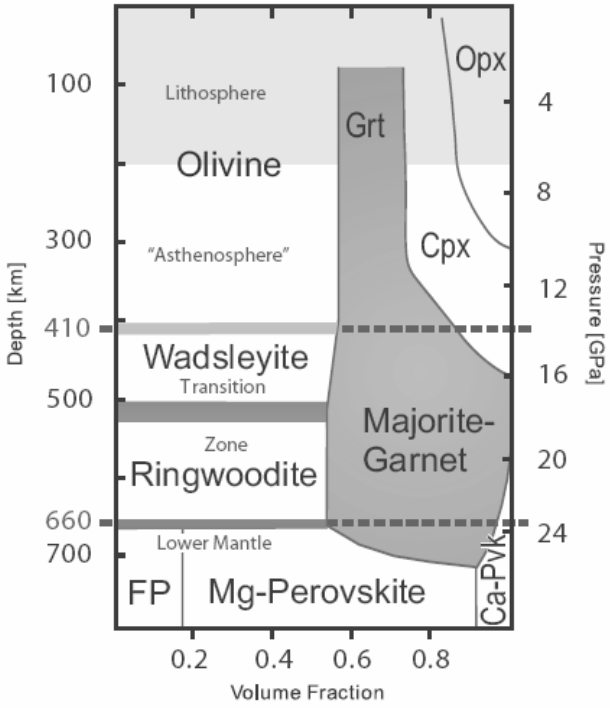


Figure 1.33 : composition minéralogique des roches du manteau supérieur, de la zone de transition et du manteau inférieur. Opx = orthopyroxène ; Cpx = clinopyroxène ; Grt = grenat ; FP = ferropériclase ; Ca-Pvk = Ca-perovskite. Stachel et al. (2005)

3-5-4 Carbonates

Des inclusions de carbonates ont été découvertes dans des diamants de différentes origines. Des cristaux de magnésite rhomboédriques de 30µm ont été observés dans des diamants issus de la mine de Finsch, Afrique du Sud (Wang et al., 1996). Des inclusions de calcite ont également été décrites dans des diamants de Juina (Brésil), associées à des phases originaires de la zone de transition ou du manteau inférieur (580 – 670 km ; Brenker et al., 2007). Des inclusions d'aragonite et magnésite ont par ailleurs été découvertes dans des diamants métamorphiques du massif de Kokchetav, Kazakhstan (Dobrzhinetskaya et al., 2006). La pression de cristallisation de ces inclusions (et des diamants-hôtes) est estimée à 6 - 9 GPa.

3-5-5 Inclusions fluides / liquides

La présence de fluides carbonés inclus dans des diamants a été montrée par plusieurs études. Schrauder et Navon (1993) ont suggéré la présence d'inclusions de CO_2 solide piégées à l'intérieur de diamants, ce qui impliquerait une pression supérieure à 5 GPa lors de leur formation. Schrauder et Navon (1994) ont décrit la présence d'inclusions fluides contenant du CO_2, H_2O, des carbonates, des silicates et de l'apatite, dans des diamants fibrolitiques de la

mine de Jwaneng (Botswana). De Corte et al. (1998) ont par ailleurs découvert des inclusions de carbonate + H_2O dans des diamants provenant de clinopyroxénites à grenat du massif de Kokchetav (Kazakhstan), un terrain de ultra-haute pression. Ces études suggèrent que la croissance de ces diamants s'est faite dans un fluide C-H-O. Des inclusions fluides contenant des carbonates, KCl et H_2O ont également été découvertes dans des diamants de la kimberlite de Panda, au Canada (Tomlinson et al., 2006). Des saumures (contenant 22-25%wt de carbonate de Ca-Mg-Fe) associés à des carbonates et à des silicates en inclusion dans des diamants « cloudy » de Koffiefontein ont été décrites par Izraeli et al. (2001). Klein-BenDavid et al. (2007) ont identifié des inclusions fluides de haute densité (HDF) dans des diamants fibrolitiques de la mine de Diavik (Canada). Ces HDF sont de deux types : des fluides carbonatitiques (riches en Na, Ca, Mg, Fe, Ba) et des fluides salins (riches en K, Cl et H_2O). Les auteurs suggèrent que les fluides parentaux des différents fluides observés sont des HDF carbonatitiques (fluides C-H-O), qui évoluent par cristallisation fractionnée de carbonates et par démixtion.

Très peu d'inclusions de liquide carbonaté ont été décrites dans des diamants (Zedgenizov et al., 2004). Navon et al. (1988) ont noté cependant la présence d'inclusions de liquides/fluides de composition proche des magmas potassiques et enrichis en CO_3^{2-}, dans des diamants du Zaïre et du Botswana. Korsakov et Hermann (2006) ont observé par ailleurs des inclusions de liquide carbonaté – silicaté en association avec diamants dans des métasédiments du massif de Kokchetav.

3-6 Formation des diamants

3-6-1 Précurseur - Germe de cristallisation

D'après Yamaoka et al. (2002), différents matériaux peuvent être la source de carbone pour la cristallisation du diamant : le graphite, les carbonates de métaux, les fluides C-H-O, les composés organiques ou les carbonates liquides. L'énergie de nucléation du diamant est considérable, et la présence de germes de cristallisation (ayant une relation epitaxiale avec le diamant) peut faciliter sa nucléation. Ainsi, Bulanova (1995) a montré par des analyses en cathodoluminescence la présence de microinclusions au centre des zonations de croissance de macrodiamants. Dans les diamants du Yakutian, ces inclusions sont formées principalement par des sulfures et des clinopyroxènes (de type omphacite) pour les paragenèses éclogitiques, et par des olivines, des sulfures et du graphite (et parfois de la chromite, du pyrope et de

l'enstatite) pour les paragenèses péridotitiques. On trouve également des paragenèses inconnues comprenant notamment du fer natif, de la wüstite, ou du graphite monocristallin. Les zonations de croissance observées par spectroscopie Raman (Nasdala et al., 2005) dans des diamants de la kimberlite de Panda (Canada) ont permis de localiser du graphite ayant servi de germe de nucléation. Dans ce cas, une transition directe graphite → diamant est envisagée (Kennedy et Kennedy, 1976 ; Bundy et al., 1996). Les paragenèses observées au cœur des diamants impliquent des conditions de cristallisation très réductrices. La faible fugacité d'oxygène est également évoquée pour expliquer la formation des diamants, par des réactions d'oxydoréduction entre les fluides / liquides carbonés ou les carbonates mantelliques et des sulfures (Palyanov et al., 2007) ou des minéraux contenant du Fe^{2+} (paragraphe 2-4-5).

Ces observations ont inspiré le développement de la méthode de synthèse des diamants à Haute Pression – Haute Température, qui utilise la plupart du temps des germes de nucléation servant également de catalyseurs.

3-6-2 Milieu de croissance : solide, fluide ou liquide ?

L'analyse des diamants et de leurs inclusions permet d'apporter des contraintes sur leur environnement de croissance. Deux types de milieu semblent propices à la cristallisation et à la croissance des diamants : un milieu riche en fluide (type C-H-O) et un milieu partiellement fondu (liquide carbonaté ou carbonaté – silicaté), qui servent de catalyseurs. L'étude des formes cristallines internes des diamants montre souvent plusieurs étapes de cristallisation et dissolution au cours de la croissance des macrodiamants (Bulanova, 1995). Ceci implique que l'histoire de cristallisation des diamants peut être relativement complexe, et que le milieu environnant peut évoluer au cours de sa formation.

3-6-2-1 Fluide

Plusieurs études ont révélé la présence d'inclusions de fluides carbonés dans des diamants xénolitiques ou métamorphiques (paragraphe 3-6-5). Ces inclusions suggèrent que la croissance des diamants se fait dans un fluide C-H-O. Cette hypothèse est confortée par l'existence des microdiamants de type S dans le massif du Kokchetav (Figure 1.27). Selon Cartigny et al. (2001a-b), la faible teneur en azote des microdiamants issus de ce massif (déterminée par les analyses par spectroscopie infrarouge) peut aussi être expliquée par une croissance des diamants dans un fluide. D'après Perraki et al. (2006), les diamants présents en

inclusion dans des grenats du Rhodope (Grèce) en compagnie de CO_2 (ainsi que de carbonates et graphite) auraient également cristallisé dans un fluide C-O-H.

La cristallisation des diamants dans des fluides réduits C-O-H a été étudiée expérimentalement à plusieurs reprises (Akaishi et al., 2001 ; Yamaoka et al., 2002). Sokol et al. (2001) ont évalué l'effet de la composition de ces fluides sur la transformation graphite → diamant à 5,7 GPa. Dobrzhinetskaya et al. (2004) ont noté une similitude entre des diamants formés expérimentalement dans un fluide supercritique C-O-H et les diamants du massif de Kokchetav.

L'étude de la cristallisation des diamants dans un fluide a conduit au développement d'une méthode de synthèse à grande échelle : la méthode CVD (Chemical Vapour Deposition). Il s'agit d'une méthode de dépôt chimique en phase vapeur (H_2, CH_4) qui permet de créer des couches de diamants (Ager et al., 1991 ; Hemley et al., 2005).

3-6-2-2 Liquide

Korsakov et Hermann (2006) ont décrit des diamants dans des inclusions de liquide carbonaté - silicaté dans des métasédiments du massif de Kokchetav (Kazakhstan. Kesson et Ringwood (1989) ont suggéré que la plupart des diamants ont cristallisé à partir d'un liquide plutôt qu'un fluide. D'après cette étude, la déshydratation de la lithosphère océanique serpentinisée lors de la subduction entraîne la fusion des éclogites sus-jacentes. Les diamants de type E cristalliseraient à partir de ces liquides dans la croûte océanique. Les diamants de type P se formeraient quant à eux dans le coin mantellique au dessus du slab, dans des péridotites métasomatisées par le liquide produit par la fusion des éclogites. Aulbach et al. (2002) ont étudié des inclusions éclogitiques et webstéritiques dans des diamants xénolitiques de Venetia (Afrique du Sud). L'analyse des éléments en traces dans ces inclusions suggère que les diamants éclogitiques sont issus d'une croûte océanique subductée ayant subi une fusion partielle à haute pression. Les diamants webstéritiques seraient quant à eux issus de l'interaction entre un liquide issu de la fusion du slab et le manteau péridotitique sus-jacent. La rareté des inclusions de liquide carbonaté dans les diamants peut être expliquée par une cristallisation fractionnée ou par une démixtion.

La possibilité d'une formation des diamants dans un liquide carbonaté (ou carbonaté silicaté) a été confirmée par des expériences à haute pression (Arima et al., 2002).

3-6-3 Hypothèses sur l'origine du carbone des diamants xénolitiques

Grâce aux inclusions qu'ils contiennent, il est aujourd'hui admis que les diamants xénolitiques, découverts dans les laves kimberlitiques et lamproïtiques, n'ont pas cristallisé à partir de ces liquides magmatiques, mais que ces derniers les ont arrachés en profondeur au manteau terrestre dans lequel ils se sont formés. Les questions qui se posent sont celles du contexte dans lequel les diamants se forment et de la provenance du carbone qui sert à fabriquer ces diamants.

Dans le cas des diamants dits « profonds », qui ont cristallisé au niveau de la zone de transition ou du manteau inférieur, le carbone doit avoir une origine primordiale. D'après Stachel et al. (2005), l'intervention d'un panache mantellique est nécessaire pour expliquer la remontée de ces diamants jusqu'aux racines cratoniques (Figure 1.34).

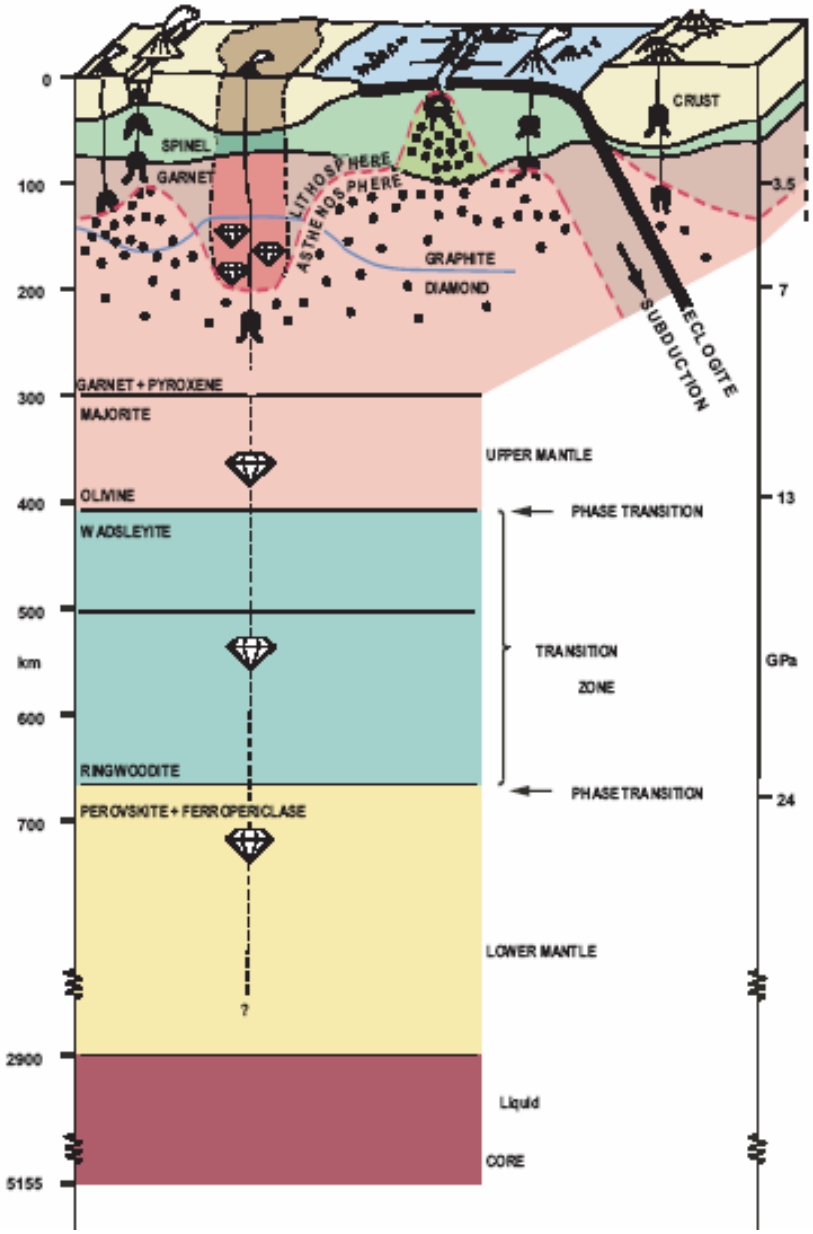


Figure 1.34 : schéma simplifié montrant l'origine des diamants dits « profonds ». Stachel et al. (2005)

Dans le cas des diamants xénolitiques plus « superficiels », deux cadres génétiques sont envisagés :

(1) *Formation dans les racines lithosphériques :* la lithosphère sous les cratons est plus froide, permettant une diminution de la profondeur de la transition graphite / diamant (Figure 1.35). La présence d'inclusions de type E dans les diamants s'expliquerait par l'introduction de croûte océanique éclogitisée au niveau des racines cratoniques par la subduction. L'hétérogénéité de composition isotopique des diamants serait soit primordiale, soit provoquée par la circulation d'un fluide carboné (à partir duquel les diamants à faible $\delta^{13}C$ cristalliseraient) depuis le manteau profond. D'après Simakov (2006), l'intervention d'un panache mantellique expliquerait les conditions d'oxydoréduction estimées d'après les inclusions contenues dans les diamants.

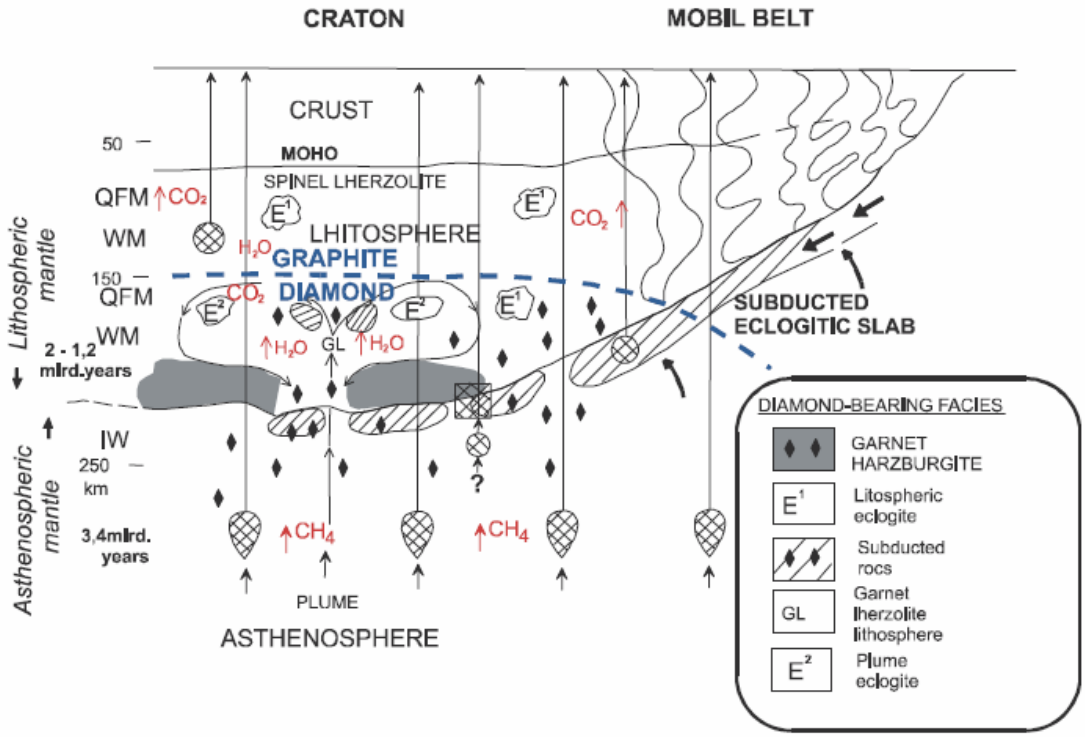


Figure 1.35 : schéma d'une racine lithosphérique, montrant les conditions de formation de diamants, d'après Simakov (2006).

(2) *Formation dans les zones de subduction (lithosphère océanique subductée et manteau sus-jacent)* (Figure 1.36) *:* cette hypothèse s'appuie sur la présence d'inclusions éclogitiques dans certains diamants, ainsi que sur les faibles valeurs de $\delta^{13}C$ qui pourraient correspondre à la signature de la matière organique subductée. Dans le cas des inclusions péridotitiques, deux sources seraient possibles : le coin mantellique metasomatisé par des fluides/liquides issus de la subduction et la base mantellique de la lithosphère océanique

subductée. Certains argumentent cependant sur le fait qu'à l'Archéen, le flux de chaleur était beaucoup plus important, entraînant probablement une fusion du slab. Par conséquent, le carbone subducté ne pouvait pas atteindre le domaine de stabilité des diamants. Cependant, la convection dans le manteau peut avoir amené ce carbone plus en profondeur.

Ce modèle génétique est compatible avec l'hypothèse du recyclage du carbone dans les zones de subduction qui découle de la plupart des bilans de masse (Zhang et Zindler, 1993). Il concorde également avec la présence de diamants dans certaines roches métamorphiques de haute pression/ultra-haute pression. En effet, ces roches sont des témoins d'un processus de subduction, durant lequel des morceaux de croûte océanique, de sédiments ou de croûte continentale ont été enfouis à haute pression, puis remontés en surface à la faveur de failles lors de la collision continentale.

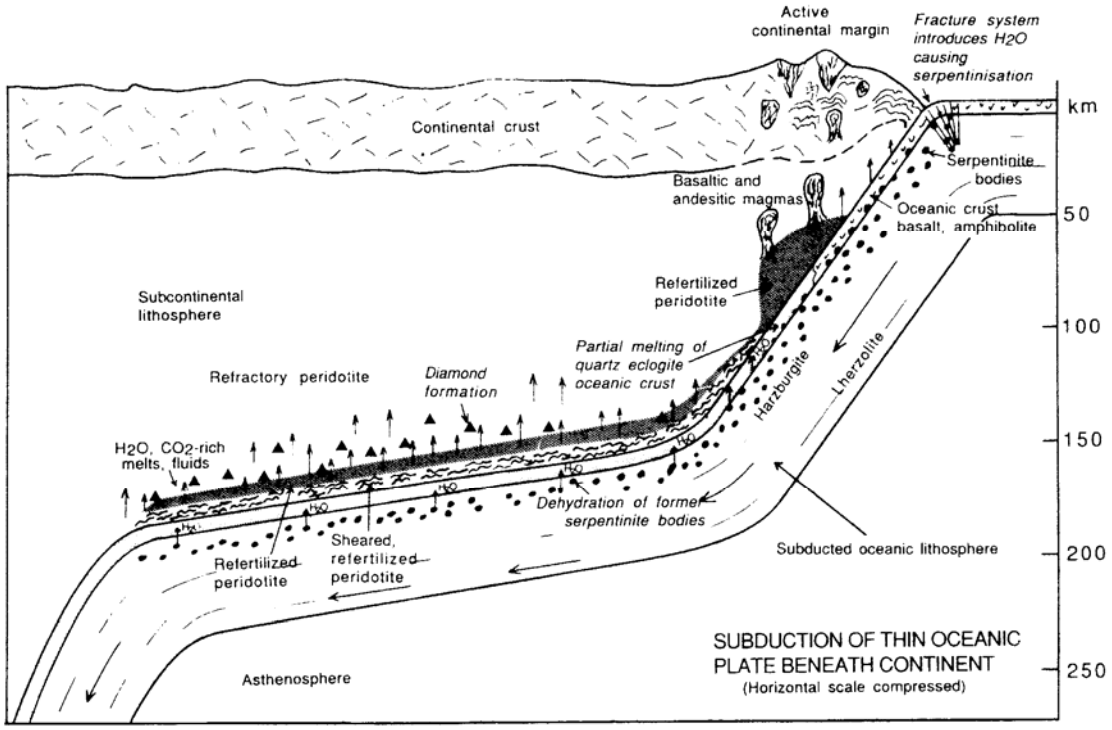


Figure 1.36 : schéma d'une zone de subduction, montrant les conditions de formation de diamants, d'après Kesson et Ringwood (1989).

En conclusion, il est tout à fait possible qu'une part du carbone des diamants soit d'origine primordiale (notamment dans le cas des diamants « profonds ») et qu'une autre part soit recyclée. La cristallisation des diamants « superficiels » (dans les cratons ou à l'interface entre le slab et le coin mantellique) implique des réactions d'oxydoréduction à relativement basse température.

Partie 2 :

Méthodes expérimentales et analytiques

1– Méthode expérimentale : la presse multi-enclumes

1-1 Schéma général

1-1-1 La presse 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans

La plupart des expériences de cette étude ont été réalisées sur la presse multi-enclumes à symétrie octaédrique du Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand). Cette presse est équipée d'un vérin 1000 tonnes (situé sous le module ; Figure 2.1a) qui transmet une pression verticale à un module de Walker (Figure 2.1b). Celui-ci est composé de deux étages d'enclumes : un étage formé par six enclumes primaires en acier, qui forment un espace cubique dans lequel est placé le second étage d'enclumes en carbure de tungstène disposé en position 111 (c'est-à-dire, avec un sommet vers le haut, de telle sorte qu'un des axes de symétrie d'ordre 3 du cube soit en position verticale ; Figure 2.1b). Les huit enclumes du second étage ont un sommet tronqué, ce qui ménage une chambre octaédrique dans laquelle est placé l'octaèdre assemblé (voir paragraphe 1-2-1 ; Figure 2.3). Ce système permet de transformer la force uniaxiale du vérin en force quadriaxiale, permettant ainsi de se rapprocher des conditions de pression hydrostatiques.

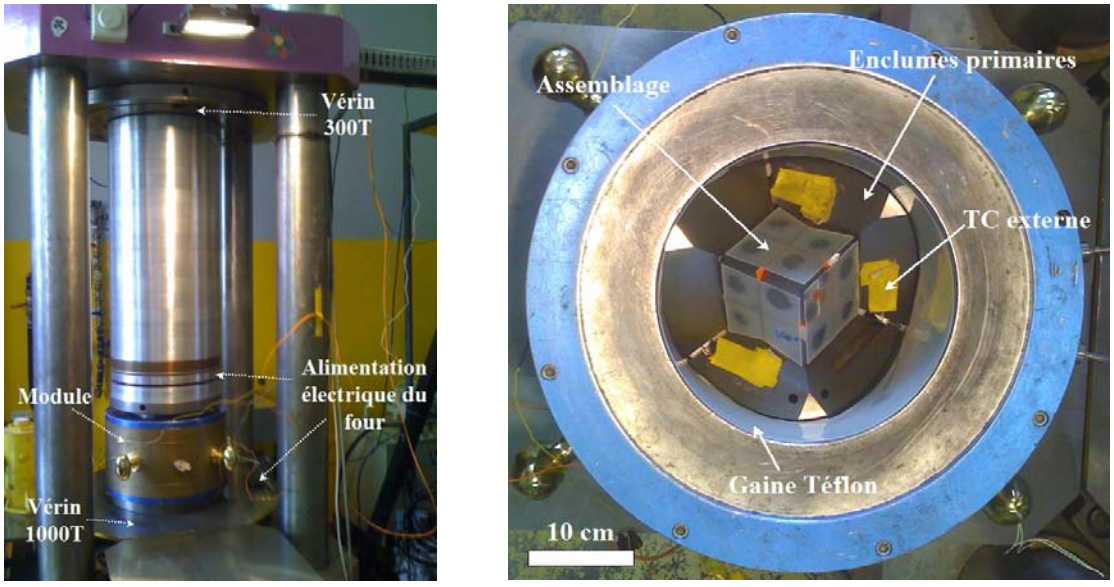


Figure 2.1 : (a) Image de la presse multi-enclumes 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans. La force transmise par le vérin 1000T au module est uniaxiale. (b) Image de l'intérieur du module de Walker, avec les enclumes primaires en acier et au centre, le cube formé par les huit enclumes en WC, disposé en position 111. TC = thermocouple.

1-1-2 La presse Speed-1500 de SPring8 (Japon)

Contrairement à la presse 1000T du LMV, cette presse est équipée d'un module de type Kawai à symétrie 100 (dessiné pour permettre le passage d'un faisceau de rayon X ; Utsumi et al., 1998). L'assemblage cubique est donc placé avec une face vers le haut. Les enclumes primaires sont également placées différemment : 4 sont disposées latéralement (enclumes amovibles) et les 2 autres sont situées en dessous et au dessus de l'assemblage (enclumes fixes). Ces 2 dernières enclumes transmettent le courant à l'assemblage, via les électrodes de cuivre disposées sur les faces supérieures et inférieures de l'assemblage.

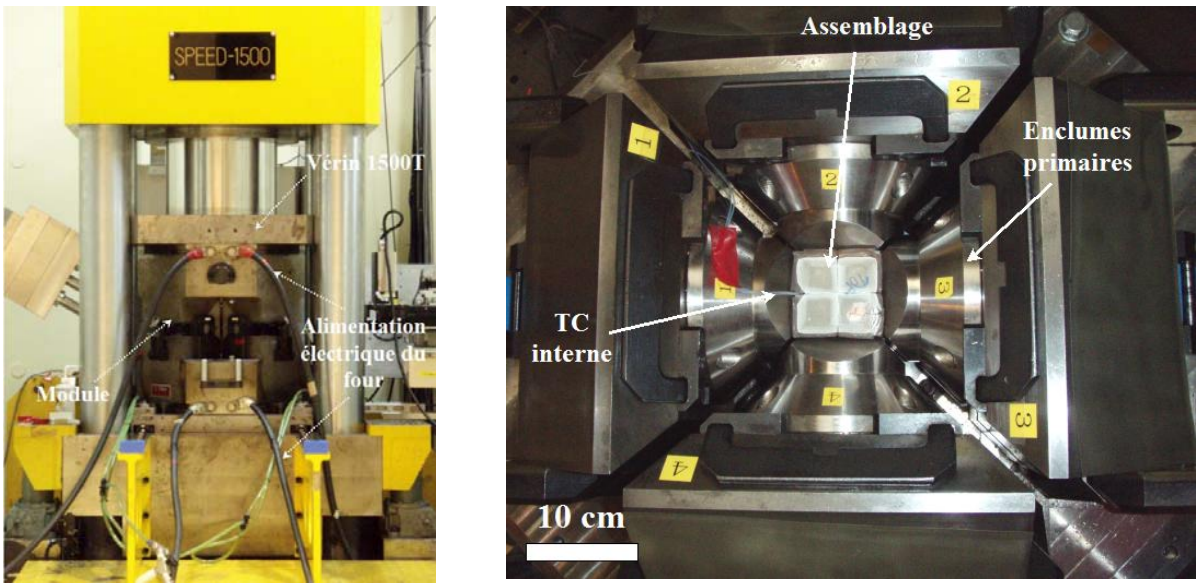


Figure 2.2 : (a) Image de la presse Speed-1500 de SPring8. (b) Image de l'intérieur du module de type Kawai. L'assemblage est en position 100. TC = thermocouple.

1-2 Assemblages

Dans les deux presses multi-enclumes utilisées dans ce travail, la partie interne du module est occupée par un jeu de huit enclumes cubiques en WC. Un sommet de chaque enclume est tronqué, ce qui laisse une cavité centrale octaédrique dans laquelle vient se loger un octaèdre de taille légèrement supérieure à la cavité, afin d'éviter que les enclumes ne se touchent et de permettre une compression de l'échantillon placé au centre de l'octaèdre. Plus la pression visée est élevée, plus les tailles des troncatures et de l'octaèdre sont petites : ainsi, pour une même poussée du vérin 1000T (au LMV) ou 1500T (à SPring8), la pression exercée sur l'échantillon est plus grande.

1-2-1 L'assemblage 18M

Cette étude a été en grande partie réalisée avec l'assemblage 18/11 (appelé 18M) dans la presse 1000T du Laboratoire Magmas et Volcans (Figure 2.3). Le nombre 18 représente la longueur des troncatures des cubes en WC (en mm), et le nombre 11, la longueur des arêtes des octaèdres (en mm). Les arêtes des cubes mesurent 32 mm. Les cubes sont maintenus par des plaques d'époxy qui servent d'isolant électrique et de plan de glissement (Figure 2.3). Des électrodes de cuivre sont placées contre les cubes dont les troncatures sont au contact avec les extrémités du four. A l'intérieur de l'assemblage, les faces de 4 des 8 cubes sont recouvertes de scotch Téflon pour les isoler électriquement. Sur les 4 autres cubes, des joints de pyrophyllite sont collés le long des troncatures, afin d'empêcher un fluage trop important de l'octaèdre. Des morceaux cartons sont ensuite collés sur les faces de ces cubes afin de limiter le fluage des joints. Durant les expériences, les joints s'écrasent pour permettre à la pression d'augmenter au sein de l'octaèdre. Les fils de thermocouple qui sortent de l'octaèdre sont protégés par une gaine de Téflon.

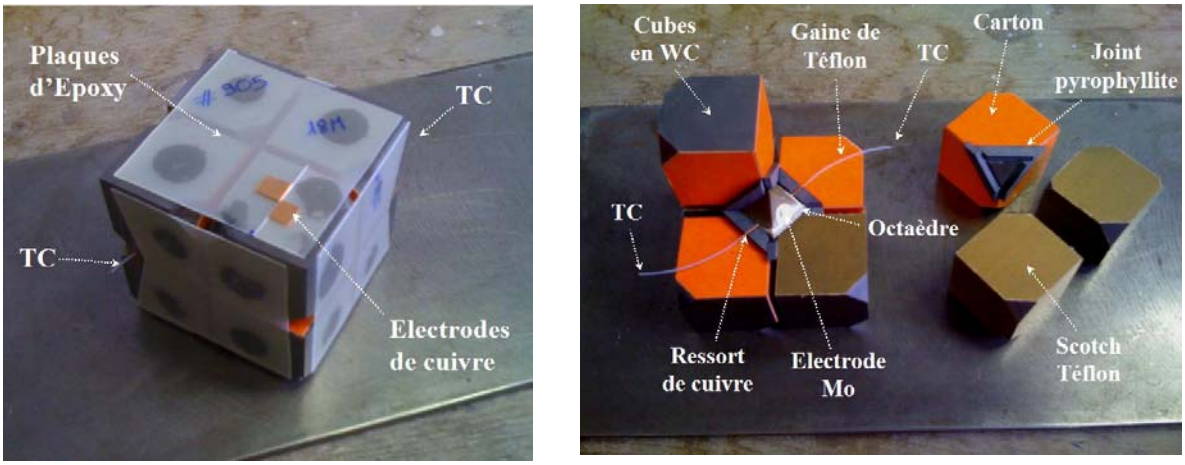


Figure 2.3 : Images de l'assemblage 18M (a) fermé (b) ouvert (avant expérience). TC = thermocouple.

Les octaèdres utilisés sont en MgO dopé avec 5% de Cr_2O_3. Ils sont percés d'une face à l'autre afin d'introduire les différents éléments de l'assemblage (Figure 2.4) : une chemise en zircone qui évite les pertes de chaleur, un four tubulaire en chromite de lanthane ($LaCrO_3$) divisé en trois parties, à l'intérieur duquel on introduit une chemise de MgO servant d'isolant électrique entre la capsule et le four. J'ai réalisé plusieurs tentatives avec des fours en graphite et rhénium (Martin, M2R, 2005). Ces expériences ont abouti à une « casse » rapide des fours

dont l'origine est encore inexpliquée. Pour toutes les expériences réalisées sur la presse 1000T, le chauffage des échantillons a donc été fait grâce à un four tubulaire en $LaCrO_3$. La partie centrale du four est ajustée afin d'accueillir la capsule contenant l'échantillon (de diamètre ~2mm) en son centre, et des espaceurs en MgO sont ajoutés pour combler les espaces vides. La partie inférieure est une pièce remplie de MgO. La chemise de MgO contenue dans la partie supérieure du four est percée pour permettre le passage du thermocouple situé en position axiale (Figure 2.4). La partie centrale du four en $LaCrO_3$ a une épaisseur plus importante afin de compenser les pertes de chaleur aux deux extrémités du four. Deux électrodes en Mo sont placées à chaque extrémité du four ; l'électrode supérieure est percée afin de laisser passer le thermocouple. Celui-ci est constitué de deux fils en W-Re (5-26%) isolés dans la partie supérieure du four par une gaine en mullite ou alumine, et croisés au contact de la capsule. Les fils de thermocouple sont maintenus en place par un ciment en alumine à la sortie de l'octaèdre. Des ressorts de cuivre permettent d'assurer la transmission du courant en cas de casse des fils de thermocouple à la sortie de l'octaèdre. Les fils de W-Re sont ensuite isolés des cubes en WC par une gaine de téflon.

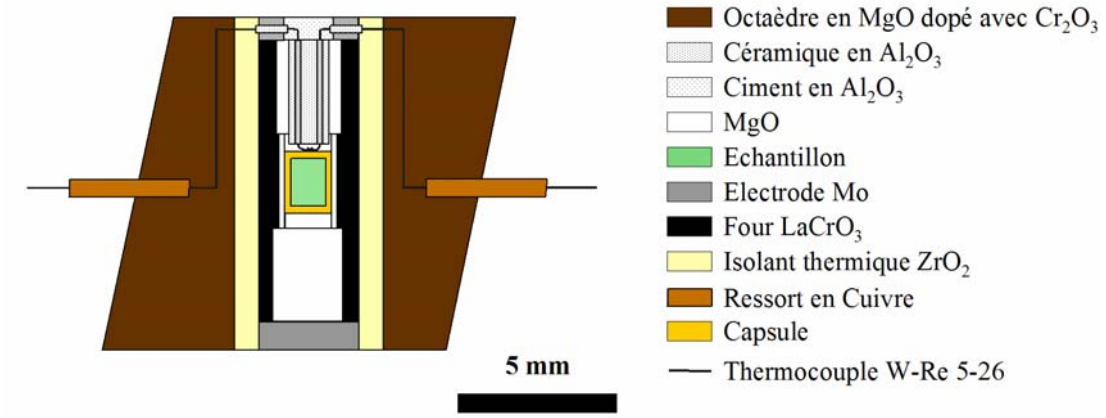


Figure 2.4 : Schéma de l'assemblage 18M utilisé sur la presse 1000T (symétrie 111)

1-2-2 L'assemblage « Mibe » modifié

L'assemblage utilisé dans la presse 1500T est légèrement différent de celui utilisé dans la presse 1000T (Figure 2.5). Le montage choisi s'inspire de celui de Mibe et al. (2004). Les arêtes des enclumes cubiques en WC mesurent 26 mm et les troncatures 11 mm. Des cales en

bois placées entre les cubes permettent le montage de l'assemblage (Figure 2.5b). La position 100 oblige à faire sortir le thermocouple du même côté de l'assemblage (Figure 2.5).

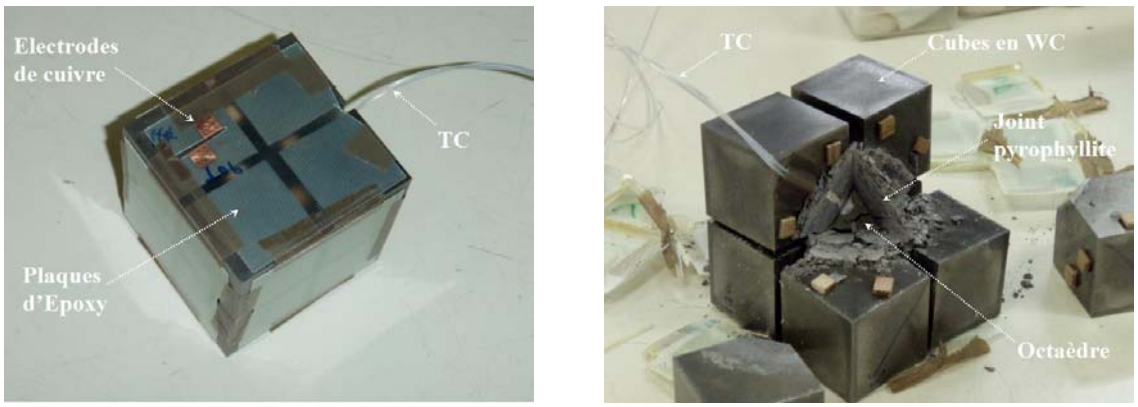


Figure 2.5 : Images de l'assemblage « Mibe » modifié (a) fermé (b) ouvert (après expérience).

Les arêtes de l'octaèdre mesurent 18mm. Le thermocouple placé latéralement mesure la température à l'extérieur et au contact du four (Figure 2.6). Le four graphite, qui fonctionne sans problème avec cette presse, a été choisi. Il est constitué d'une seule pièce d'épaisseur constante. En raison de la position diagonale du four, les électrodes de molybdène sont des feuilles insérées dans l'octaèdre et pliées pour ressortir sur 2 faces opposées. La capsule mesure 3 mm de diamètre.

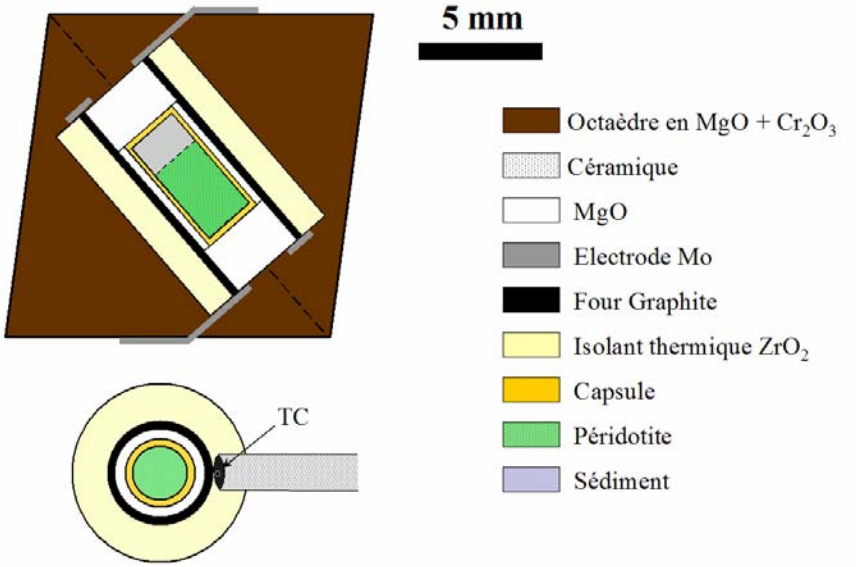


Figure 2.6 : Schéma de l'assemblage utilisé sur la presse 1500T (symétrie 100). D'après Mibe et al. (2004). La capsule présentée correspond aux expériences d'interaction péridotite – sédiment discutées dans la Partie 4.

1-3 Déroulement des expériences

1-3-1 Fermeture/Ouverture du système – Compression – Décompression

1-3-1-1 Presse 1000T

Après avoir placé l'assemblage dans le module de Walker, puis les enclumes primaires et le couvercle, la première étape consiste à mettre en contact le module de Walker et la colonne fixée sous le vérin 300T (Figure 2.1). Pour cette étape, la pompe primaire (plus rapide) est utilisée afin de faire monter le vérin 1000T. Lorsque le contact est établi, la pompe primaire est éteinte. La pompe du vérin multiplicateur est alors mise en route et la précompression est programmée sur l'ordinateur de contrôle à 4-5 bar / minute (pression d'huile dans le vérin). C'est durant cette étape que tous les éléments se mettent en place dans l'assemblage. La compression est ensuite lancée à 5 bar / minute.

La décompression est programmée par ordinateur à une valeur supérieure à 2,6 bar / minute afin de préserver les cubes en carbure de tungstène. Cette vitesse dépend du type d'assemblage utilisé et de la pression atteinte lors des expériences. Une fois la décompression achevée, le système est toujours clos et le vérin 1000 tonnes n'est pas tout à fait descendu à sa position de départ. Le vérin 300 tonnes est alors utilisé à l'aide de la pompe du vérin multiplicateur, afin de pousser le vérin 1000 tonnes jusqu'en bas.

1-3-1-2 Presse 1500T

Contrairement à la presse 1000T, la fermeture du système et la compression se font par un vérin placé au dessus du module contenant l'assemblage. Ce vérin est solidaire de l'enclume supérieure, et possède des « rebords » qui vont venir reposer sur les faces externes des enclumes primaires latérales (Figure 2.2b) et les rapprocher les unes des autres en augmentant la pression sur l'assemblage. La vitesse de compression utilisée est de ~10 bar / minute.

1-3-2 Chauffage – Trempe

1-3-2-1 Presse 1000T

Le chauffage des échantillons s'effectue grâce à un régulateur – programmateur (Eurotherm) relié au thermocouple placé au contact de la capsule et contrôlant la puissance électrique aux bornes du four. Lorsque la pression voulue est atteinte, la température est augmentée manuellement en augmentant la valeur de puissance électrique (OP). Différents paramètres électriques et thermiques sont contrôlés pendant l'expérience pour s'assurer de la bonne régulation de la température (voir 1-5-1-1). La pompe du vérin multiplicateur reste allumée pendant au moins une heure après avoir atteint la température souhaitée afin de permettre à l'ordinateur de réguler les variations de pression dues au fluage de l'assemblage à haute température. Le refroidissement du module est assuré par un circuit à eau dont la température est maintenue à 15°C. La température de la pièce est fixée à 21°C par une climatisation.

La trempe de l'expérience se fait en actionnant le bouton « coup de poing » qui coupe le courant délivré au four. Pour la presse 1000T, la température mesurée au niveau de l'échantillon descend alors à environ 60°C en moins de 10 secondes.

1-3-2-2 Presse 1500T

Dans le cas de la presse 1500T, le chauffage des échantillons est effectué en augmentant manuellement l'intensité du courant. Une fois tous les paramètres stabilisés, la régulation automatique est enclenchée, basée sur la température lue par le thermocouple. Lors de la trempe, la température baisse un peu plus lentement que pour la presse 1000T (à ~160°C en 15s) car le module n'est pas refroidi par un circuit d'eau froide.

1-4 Contrôle de la pression

1-4-1 Mesure de la pression

La pression d'huile est mesurée grâce à un capteur situé au niveau du vérin 1000T ou 1500T. La valeur de pression (en bars d'huile) mesurée est transformée en pression (en GPa) dans l'échantillon grâce aux courbes de calibration réalisées pour chaque assemblage (voir 1-4-2). La précision de ces calibrations est fonction des erreurs de mesure et de lecture sur la valeur de pression donnée par le capteur du vérin :

- ✓ L'erreur de mesure est donnée par le fabriquant. Pour le capteur 2000 bar du vérin 1000T, elle est estimée à 0,22% de la pleine échelle, soit une erreur de 4,4 bar. L'erreur de mesure pour le capteur du vérin 1500T de la presse utilisée à SPring8 ne nous a pas été communiqué, mais elle est probablement très similaire.

- ✓ L'erreur de lecture est liée à l'affichage de la pression du vérin. Aucune décimale n'étant affichée dans les deux cas, cette erreur est de ± 0,5 bar.

1-4-2 Calibrations de la pression

1-4-2-1 Presse 1000T

Dans le cas de l'assemblage 18M utilisé sur la presse 1000T, la pression a été calibrée grâce à des expériences à 1000°C sur des échantillons dont la pression de transition de phase est connue (Figure 2.7) : SiO_2 (transition coesite – stishovite à 8,51 GPa ; Akaogi et al., 1995) et Fe_2SiO_4 (transition fayalite – spinelle à 5,25 GPa ; Morishima et al., 1994). Les échantillons ont été analysés par diffraction de rayon X sur poudre. L'erreur sur la courbe tracée à partir des expériences de calibration est faible, au maximum 0,5 GPa.

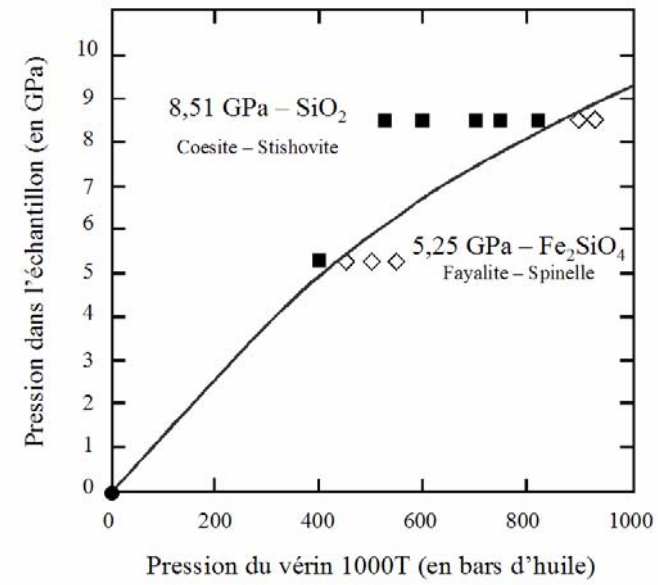


Figure 2.7 : courbe de calibration de pression de l'assemblage 18M réalisée à 1000°C.

1-4-2-2 Presse 1500T

La calibration de pression sur l'assemblage « Mibe » a été réalisée grâce à des expériences in-situ (Mibe et al., 2004) utilisant deux marqueurs de pression (Au et NaCl) à température ambiante et à 800°C (Figure 2.8). Nos expériences ont été réalisées à 425 ton et 600 ton, soit environ 4,25 GPa et 6 GPa si l'on considère la courbe de calibration réalisée à température ambiante. La température élevée de nos expériences de migration implique cependant une pression probablement inférieure à 6 GPa.

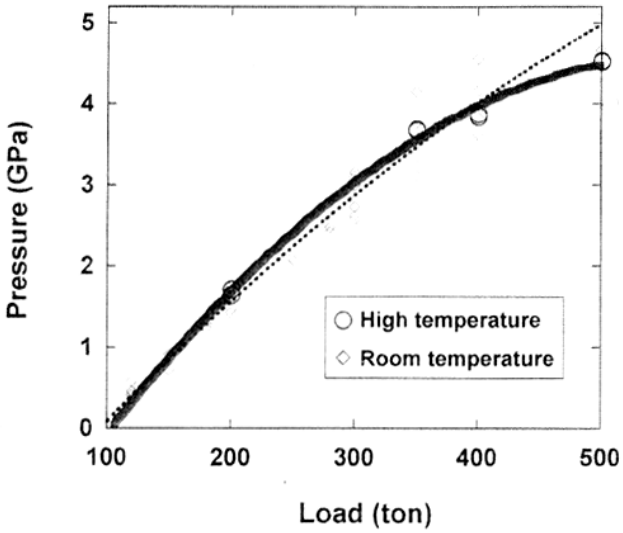


Figure 2.8 : courbes de calibration de pression de l'assemblage « Mibe » sur la presse Speed-1500 (Mibe et al., 2004). Courbe en pointillés : température ambiante. Courbe pleine : 800°C.

1-4-2-3 Erreur sur les calibrations

Chaque courbe de calibration est réalisée sur un assemblage donné. La précision de la courbe est fonction du nombre d'expériences réalisées lors de chaque calibration. Plusieurs aspects doivent également être pris en compte :

- ✓ L'erreur due à la température : les courbes de calibration sont toujours effectuées à une température donnée. Le fluage des pièces (octaèdres, joints, etc…), et donc la réponse de l'assemblage à la compression, dépend de la température. Ainsi, une courbe de calibration n'est valable strictement que dans une gamme de température proche de la température des expériences de calibration.
- ✓ L'usure du module : la présence de défauts dans le module peut provoquer des frottements qui vont affecter le transfert de la poussée du vérin à l'assemblage. Les différentes pièces du module (parois internes, enclumes primaires) doivent donc être rectifiées régulièrement.

1-5 Contrôle de la température

1-5-1 Mesure et régulation de la température

1-5-1-1 Presse 1000T

La température est contrôlée à l'aide d'un régulateur – programmateur de marque Eurotherm. Le chauffage de l'échantillon se fait manuellement, en augmentant la puissance électrique aux bornes du four (OP). Lorsque les paramètres du four sont stables, on enclenche la régulation automatique de la température (basée sur la valeur de la température T lue par le thermocouple au contact de la capsule). Les valeurs de plusieurs paramètres (appelés « paramètres de contrôle ») sont notées régulièrement durant les expériences (Tableau 2.1) :

- la tension aux bornes du four : celle-ci a été mesurée en deux endroits différents, qui ont donné des valeurs différentes V et V' ;

- l'intensité du courant électrique traversant le four : celle-ci a été mesurée à deux endroits différents, qui ont donné deux valeurs différentes I et I' ;

- la puissance électrique théorique calculée par un simple produit W = V * I ou prenant en compte l'effet du gradateur W' = f (V',I') ;

- la puissance électrique mesurée par le régulateur OP, exprimée en pourcentage de la pleine puissance ;

- la température externe T_{ext} mesurée au niveau des enclumes primaires.

Tableau 2.1 : Paramètres de contrôle de la température sur la presse 1000T du LMV

Paramètre	Unité	Description
T	°C	Température au contact avec la capsule
OP	%	Puissance électrique qui alimente le four
V	V	Tension aux bornes du four
I	A	Intensité du courant traversant le four
W	Watts	Puissance électrique calculée = V x I
T externe	°C	Température mesurée au niveau des enclumes primaires
V'	V	Tension aux bornes du four
I'	A	Intensité du courant traversant le four
W'	Watts	Puissance électrique prenant en compte l'effet du gradateur

Deux questions se posent en ce qui concerne le contrôle de la température. La première porte sur la justesse de la température affichée par le régulateur Eurotherm. La deuxième porte sur le mode opératoire à suivre en cas de rupture du thermocouple pendant la compression (estimation indirecte de la température, régulation de l'expérience sur un paramètre électrique comme l'intensité ou la puissance…). Dans les sections suivantes, je vais répondre à la première question et tenter de répondre à la seconde.

Erreur sur la température lue par le thermocouple. Cette erreur est due à plusieurs causes :

✓ *La précision intrinsèque du thermocouple* : elle est fonction de sa composition. Pour un thermocouple de type C (W-Re 5-26) l'erreur sur la température entre 425°C et 2320°C est de ± 1%, soit ± 9°C à 900°C et ± 11°C à 1100°C. Il existe probablement un petit effet de la pression sur la relation entre la tension aux bornes d'un thermocouple de type C et la température. Comme la grandeur de cet effet n'est pas connue précisément, traditionnellement on n'introduit pas de correction de pression dans les expériences avec ce type de thermocouple.

✓ *L'erreur de lecture*, qui est due à l'affichage de la température sur l'Eurotherm. Comme la température est affichée avec une décimale, cette source d'erreur est négligeable (± 0,05°C).

✓ *L'éloignement du thermocouple par rapport à l'échantillon*. Du fait du gradient thermique régnant dans le four, un déplacement du thermocouple peut induire une erreur sur la température lue, qui sera alors inférieure à la température réelle (voir 1-5-2).

✓ *La dégradation des fils du thermocouple*. Au cours du temps, en fonction de l'environnement, les fils de W-Re peuvent s'oxyder, ce qui entraîne une erreur sur la valeur de température lue. Dans le cas d'une régulation sur la température, l'oxydation du thermocouple se manifeste par une dérive temporelle des paramètres électriques (par exemple, une augmentation de la puissance électrique). Sauf cas exceptionnel (voir Partie 3), je n'ai observé ni présence d'oxydes sur les fils du thermocouple à la fin de mes expériences, ni dérive des paramètres électriques (voir ci-dessous), ce qui suggère que l'oxydation du thermocouple est négligeable dans mes conditions expérimentales.

L'erreur globale sur la température donnée par le thermocouple est difficile à déterminer. On peut cependant estimer qu'elle est, dans la plupart des cas, probablement inférieure à ± 20°C. Une estimation plus précise pourrait être obtenue par des expériences de calibration de température.

Fiabilité des paramètres de contrôle :

Il arrive que le thermocouple casse lors de la compression. Dans ce cas, la régulation automatique de température ne peut pas être utilisée et on a le choix soit d'arrêter l'expérience soit d'imposer une régulation sur un autre paramètre de contrôle (Tableau 2.1). La Figure 9 montre l'évolution de ces paramètres pour les expériences réalisées à 6 GPa – 900°C et 1100°C (et pendant lesquelles le thermocouple n'a pas cassé). Plusieurs résultats se dégagent immédiatement de cette figure :

(1) Les paramètres I', V' et W' montrent une variabilité très importante, ce qui peut être attribué d'une part, au fait que ces valeurs son affichées sans décimales, et d'autre part, à un probable problème de mesure de ces paramètres (fixation des câbles, etc…). Ces paramètres ne sont donc pas fiables.

(2) En règle générale, les paramètres électriques n'atteignent une valeur stationnaire qu'après une période de 10 à 48 heures. Cela signifie qu'ils ne peuvent pas être utilisés pour estimer ou pour réguler de manière fiable la température des expériences de courte durée.

(3) Le paramètre V ne se prête pas du tout à la régulation des expériences pour deux raisons : (i) il ne se stabilise jamais véritablement et continue à diminuer régulièrement même dans les expériences de longue durée (>100h), et (ii) les tensions V mesurées pour les expériences à 1100°C (26-29V) ne sont pas différentes de celles mesurées à 900°C (23-33V). La puissance théorique W (=V*I) montre les mêmes défauts, en moins marqués.

(4) Par rapport aux autres paramètres, l'intensité I se stabilise rapidement (entre 10 et 20 heures) et les gammes d'intensités mesurées à 900 et 1100°C sont nettement différentes :

9,6 à 10,4 A à 900°C ; 11,9 à 12,5 à 1100°C. L'intensité I apparaît donc d'emblée comme le paramètre électrique le plus propice à la régulation.

(5) La puissance mesurée par le régulateur (OP) montre un comportement intermédiaire entre les paramètres V et I. On note en particulier un léger chevauchement des valeurs de OP mesurées à 900°C (11,7 à 15%) et à 1100°C (14,8 à 17,3%).

(6) La température externe est plus élevée pour les expériences à 1100°C que pour celles à 900°C, mais les champs sont accolés.

Pour calculer le degré de fiabilité d'une régulation sur l'intensité I, sur la puissance OP ou sur la température externe T_{ext}, j'ai calculé l'erreur sur la température pour une valeur donnée de I et de OP à partir des enregistrements de la Figure 9 (Tableau 2.2). L'intensité moyenne varie de 10,0 A dans les expériences à 900°C et à 12,2 A dans les expériences à 1100°C (à une durée de 48 h). Dans le cas où le thermocouple ne fonctionnerait pas, on pourrait donc estimer la température à partir de l'intensité I en utilisant la relation (Figure 11) :

$$T(°C) = 90,9 * I(A) - 9,1 \qquad (1)$$

Pour évaluer l'erreur sur cette estimation, il faut noter que l'intensité mesurée varie dans une gamme de ± 0,4 A autour de la moyenne dans les expériences à 900°C, et de ± 0,3 A dans les expériences à 1100°C (Tableau 2.2). Si l'on prend en compte la variabilité de I, on voit que pour une intensité de 10,0 A, la température varie entre une borne inférieure de 862°C et une borne supérieure de 935°C, soit une erreur de ± 35-40°C (Figure 2.11 ; Tableau 2.2). Pour une intensité de 12,2 A, la borne inférieure est de 1071°C, et la borne supérieure de 1126°C, soit une erreur de ± 25-30°C. Si l'on utilise les relevés de I à une durée de 96 heures, l'erreur sur T à 900°C est réduite à 25-30°C comme à 1100°C (Tableau 2.2).

En ce qui concerne le paramètre OP, sa valeur varie de 13,35% (± 1,6%) à 900°C à 16,0% (± 1,0%) à 1100°C (pour une durée de 48 heures), ce qui donne la relation suivante entre T et OP :

$$T(°C) = 75,5 * OP(\%) – 107,5 \qquad (2)$$

A cause de la variabilité importante de OP à T donnée, l'erreur sur la température calculée avec la relation (2) est large : T varie de 735 à 1000°C pour OP = 13,35% et de 1000 à

1161°C pour OP = 16,0% (Tableau 2.2). Cela signifie que l'on ne peut pas réguler de manière fiable la température d'une expérience à l'aide du paramètre OP.

La température mesure au niveau des enclumes primaires (T_{ext}) varie de 37,8 ± 1,8°C à 900°C à 42,5°C ± 1,5°C à 1100°C (à une durée de 48 heures). La relation entre T et T_{ext} s'écrit donc :

$$T(°C) = 42,6 * T_{ext}(°C) – 708,4 \qquad (3)$$

De même que pour le paramètre OP, l'erreur sur le température externe est importante : pour Text = 37,8°C, T varie entre 823 et 977°C et pour Text = 42,5°C, T varie entre 1036 et 1164°C. Ce paramètre ne peut donc pas être utilisé pour réguler la température.

En fin de compte, le seul paramètre qui semble utilisable en l'absence de thermocouple est l'intensité aux bornes du four. Il y a cependant des limites sévères à une estimation de T à partir de I et à une régulation des expériences sur l'intensité I. Premièrement, il faudrait établir la relation entre T et I pour l'ensemble des assemblages utilisés au LMV, pour différentes pressions et pour une gamme de températures plus large que 900 et 1100°C. Deuxièmement, l'intensité ne se stabilisant qu'après 10 à 20 heures, I ne peut être un indicateur fiable de température que dans les expériences de longue durée. Enfin, plusieurs facteurs peuvent être évoqués pour expliquer la variabilité de I mesurée dans les expériences à 6 GPa – 900°C et 1100°C : une erreur sur la mesure de I ou de la température (voir plus haut), un problème de reproductibilité de l'assemblage (taille des pièces du four, taille / composition de la capsule, type d'échantillon…), une altération du four ou une oxydation du thermocouple.

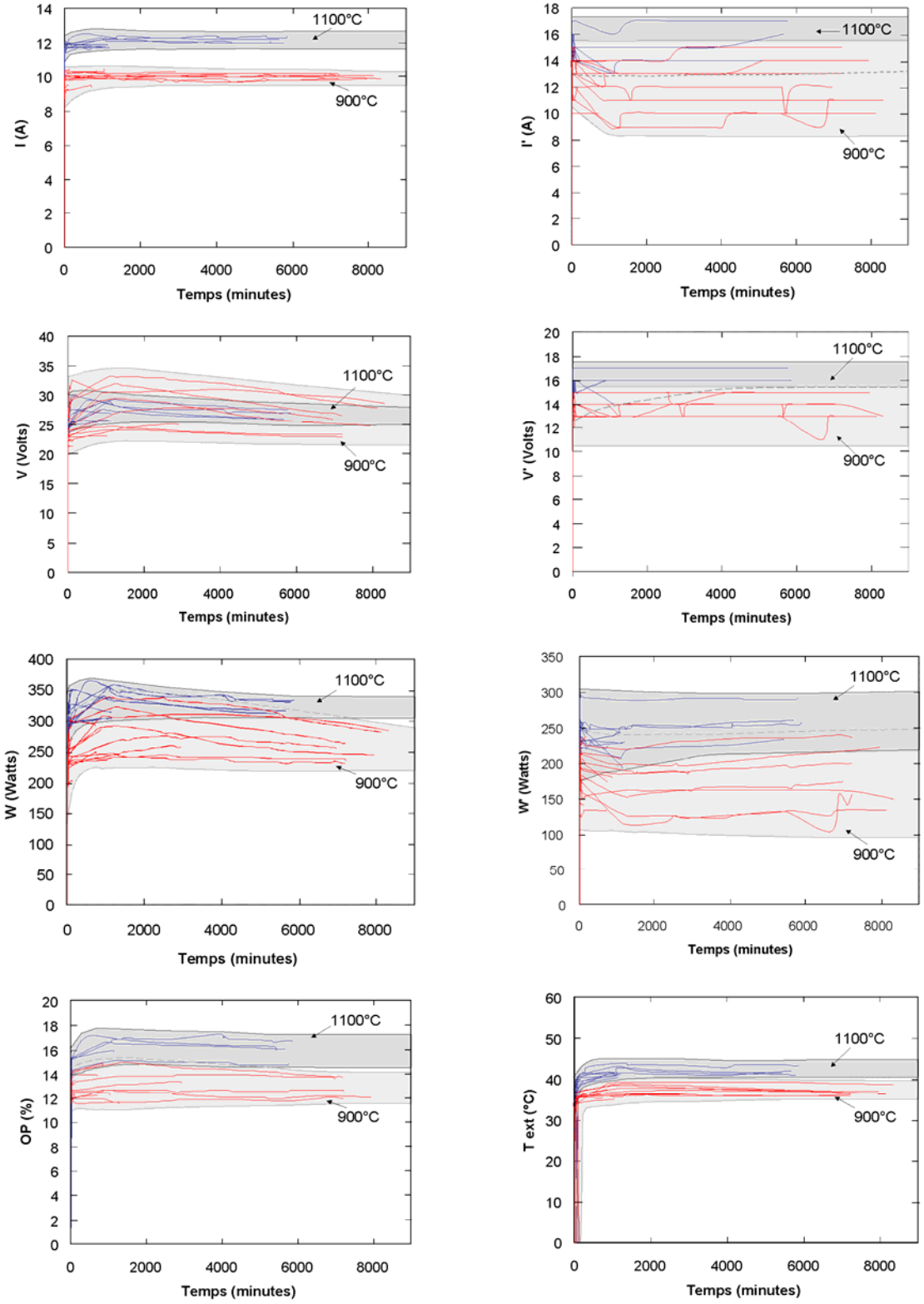


Figure 2.9 : évolution des paramètres de contrôle (Tableau 1) au cours du temps à 6 GPa. La température de chaque expérience (900°C, en rouge ou 1100°C, en bleu) est atteinte en moins de 10 minutes.

Tableau 2.2 : Variabilité de l'intensité I, de la puissance OP et de la température externe T_{ext} dans les expériences à 900 et 1100°C pour des durées de 48 et 96 heures. Les lois T=f(I), T=f(OP) et T=f(T_{ext}) sont données dans la colonne « Lois » ; l'incertitude sur les températures calculées à l'aide de ces lois est indiquée dans le texte. Toutes les expériences ont été réalisées à 6 GPa, avec un assemblage 18M, un four en $LaCrO_3$ et un thermocouple W-Re 5-26.

Durée (h)	T (°C)	I (A)			OP (%)			T_{ext} (°C)			Lois
		min	max	moy	min	max	moy	min	max	moy	
48	900	9,6	10,4	10,0	11,7	15,0	13,4	36,0	39,5	37,8	T = 90,9 * I – 9,1 T = 75,5 * OP – 107,5 T = 42,6 * T_{ext} – 708,4
	1100	11,9	12,5	12,2	15,0	17,0	16,0	41,0	44,0	42,5	
96	900	9,7	10,3	10,0	11,7	14,8	13,3	36,0	39,6	37,8	T = 90,9 * I – 9,1 T = 76,9 * OP – 123,0 T = 41.66 * T_{ext} – 675,0
	1100	11,9	12,5	12,2	14,8	17,0	15,9	41,2	43,9	42,6	

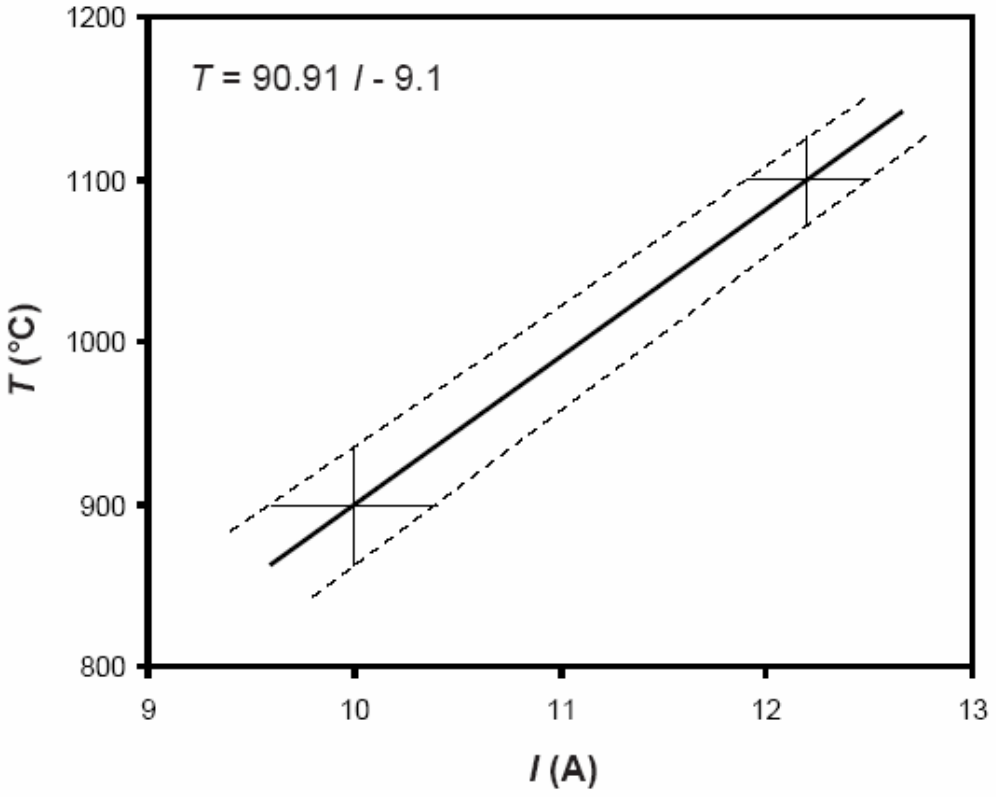


Figure 2.10 : Relation entre la température T et l'intensité I aux bornes du four (pour une durée de 48 heures). La droite épaisse (T=90,9 * I – 9,1) relie les moyennes des intensités mesurées à 900 et 1100°C. La droite en tiretés de gauche relie les intensités minimales mesurées à 900 et 1100°C, et celle de droite les intensités maximales. La variabilité du paramètre I (± 0,4 A à 900°C ; ± 0,3 A à 1100°C) se traduit par une incertitude sur la température calculée à l'aide de la relation T = 90,91 * I - 9,1 de ± 35-40°C à 900°C et ± 25-30°C à 1100°C.

1-5-1-2 Presse 1500T

La température dans l'assemblage « Mibe » modifié est mesurée par un thermocouple $Pt_{87}Rh_{13}$ - Pt (type R) placé au contact du four. Une seule expérience a été menée sans thermocouple. Etant donné le nombre plus restreint d'expériences réalisées avec cet assemblage, il est impossible de déterminer une corrélation précise entre les paramètres électriques mesurés (Tableau 2.3) et la température. Une comparaison des paramètres durant les frittages à 650°C montre par ailleurs qu'il n'y a pas de différence entre les expériences à 4,25 GPa et celles à 6 GPa (Figure 2.11).

Tableau 2.3 : Paramètres de contrôle de la température sur la presse 1500T de SPring8

Paramètre	Unité	Description
T	°C	Température au contact avec la capsule
R	Ω	Résistance du four
V	V	Tension aux bornes du four
I	A	Intensité du courant traversant le four
W	Watts	Puissance thermique calculée = V x I

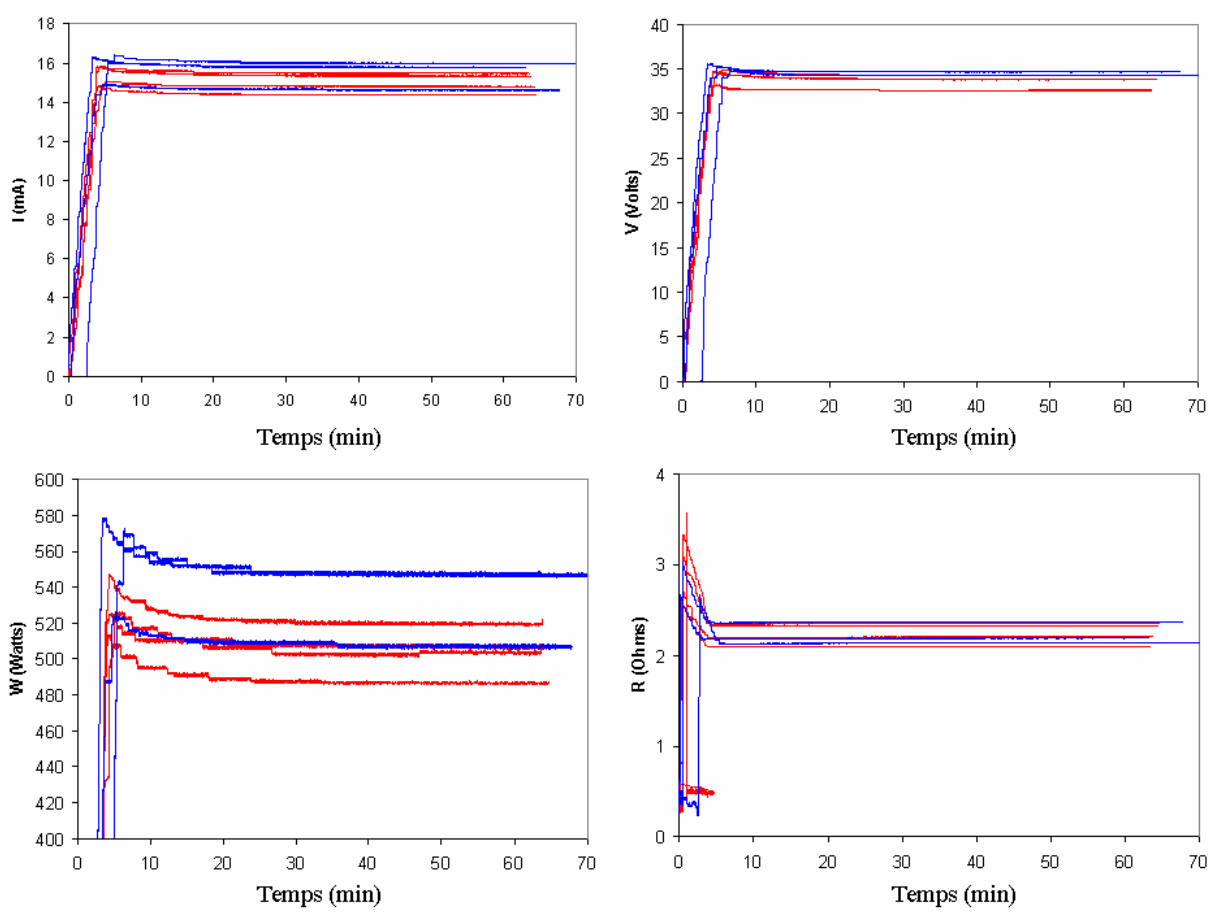


Figure 2.11 : évolution des différents paramètres électriques au cours du temps dans les expériences à 650°C avec l'assemblage « Mibe » modifié. Les expériences à 4,25 GPa sont en rouge, celles à 6 GPa sont en bleu.

1-5-2 Gradient thermique

Afin de limiter au maximum les gradients thermique, la capsule doit être placée au centre de la pièce centrale du four. Du fait de la perte de chaleur aux extrémités du four, la température est maximale au niveau des parois situées au centre du four (Figure 2.12). Le gradient de température à l'intérieur des capsules de 2 mm n'a pas été mesuré. Ce gradient est réduit par la configuration dite « stepped furnace », c'est-à-dire, avec une pièce centrale du four (contenant la capsule) d'épaisseur plus importante que les pièces du haut et bas.

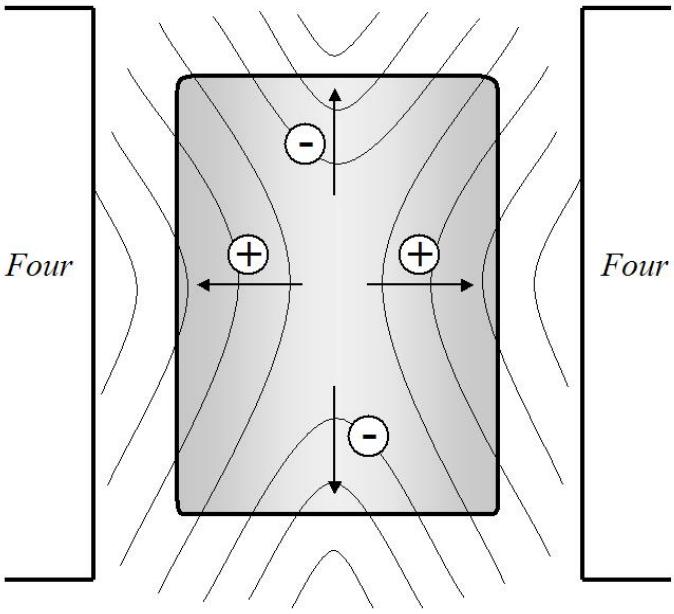


Figure 2.12 : schéma d'une capsule montrant le gradient de température (qualitatif) dû au four tubulaire en $LaCrO_3$. Seule la pièce centrale du four (la plus épaisse) est représentée. L'espace entre la capsule et le four est occupé par du MgO.

1-6 Equilibre

Une migration des liquides carbonatés – silicatés a été observée à l'intérieur des charges expérimentales. Cette migration peut être due à la combinaison de plusieurs facteurs : (1) la présence de gradients thermiques (paragraphe 1-5-2), (2) des effets de bords de capsule (qui constituent des zones préférentielles d'accumulation de liquide) et (3) la gravité. L'importance de la gravité a particulièrement été observée dans les expériences préliminaires d'interaction entre sédiment carbonaté et péridotite réalisées à SPring8. La Figure 13 montre une expérience durant laquelle un liquide carbonaté – silicaté a été observé. On observe que (1) le liquide a migré en diagonale dans la péridotite et (2) le liquide est principalement concentré au milieu et du côté gauche de la capsule. Etant donné que la capsule était inclinée vers la droite durant l'expérience, ces observations peuvent être attribuées à l'effet de la gravité sur la migration des liquides.

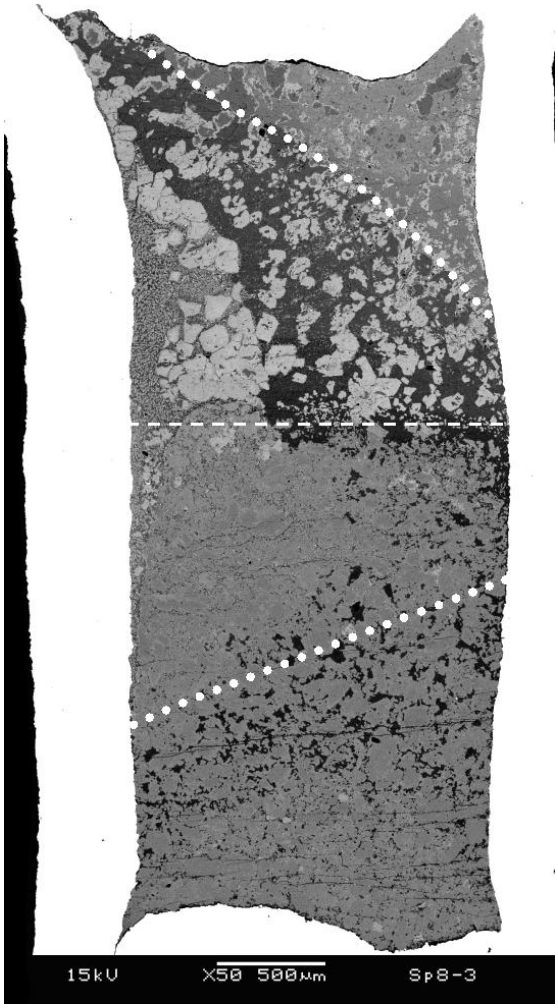


Figure 2.13 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) d'un échantillon issu d'une expérience d'interaction entre une péridotite (placée en bas de la capsule) et un sédiment (placé en haut). La limite entre les deux lithologies était située initialement au niveau des pointillés centraux. La capsule était inclinée vers la droite durant l'expérience. Les points délimitent la zone où un liquide carbonaté – silicaté a été observé.

Ce phénomène de séparation mécanique entraîne une zonation minéralogique et chimique à l'intérieur des capsules (Figure 2.13). La question de l'équilibre doit donc être abordée : les liquides ségrégés sont-ils à l'équilibres avec le reste de la charge ? Cela va dépendre du type et de la durée des manips. Le problème de l'équilibre sera donc discuté au cas par cas (Parties 3 et 4).

2– Méthodes analytiques

2-1 Préparation des échantillons

Après expériences, les capsules ont été extraites des assemblages puis coulées dans des plots en résine (Epoxy). Le dressage des échantillons a été réalisé à l'aide de papier recouvert de carbure de silicium (1200 puis 2400). Les capsules ont d'abord été légèrement ouvertes afin de faire pénétrer une goutte de résine à l'intérieur des charges. Puis les échantillons ont été aplanis et dressé (et si nécessaire réimprégnés) afin de descendre la

surface de l'échantillon à mi-hauteur. Le polissage des échantillons a été réalisée à l'aide de poudre d'alumine Al_2O_3 (taille des grains 1µm puis 0,3µm).

2-2 Spectroscopie Raman

Cette méthode a été employée afin de distinguer les polymorphes graphite et diamant. Elle est basée sur le phénomène de diffusion inélastique d'un faisceau laser (de diamètre ~1µm) focalisé sur un échantillon, qui fait apparaître des pics d'absorption caractéristiques de chaque phase analysée. Les spectres Raman de cette étude ont été enregistrés par un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide. La mise au point du faisceau laser (514,5nm) sur l'échantillon est réalisée grâce à un microscope confocal de marque Olympus avec un objectif de grandissement x100. Le volume excité par le spot laser est d'environ $1\mu m^3$. La puissance mesurée au niveau de l'échantillon a été maintenue à une faible valeur (<15mW) afin d'éviter d'abîmer les échantillons. Le traitement informatique des spectres Raman a été réalisé avec le logiciel Origin.

2-3 Microscope électronique à balayage

Les phases présentes dans les différents échantillons ont été identifiées par analyse ponctuelle semi-quantitative (60s) et cartographie chimique rapide au microscope électronique à balayage (Jeol JSM-5910LV) équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) et d'un système de microanalyse PGT. Les électrons rétrodiffusés ont permis de faire apparaître les textures par un contraste de gris lié à la masse des éléments contenus dans les différentes phases. Les électrons secondaires ont également été utilisés afin de distinguer le graphite et le diamant de la résine en faisant apparaître les reliefs.

2-4 Microsonde électronique

La microsonde électronique (type Cameca SX100 ; Fig. 2.14) a été utilisée afin de réaliser les analyses quantitatives des phases de cette étude. Elle est équipée de 4 spectromètres permettant une microanalyse précise sur un grand nombre d'éléments. Le phénomène mis en jeu est l'émission de photons X induite par les transitions électroniques dues à l'arrivée d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon. Chaque spectromètre est équipé d'un ou plusieurs cristaux, chacun étant adapté à un certain nombre d'éléments. Les cristaux

utilisés pour cette étude ainsi que les éléments analysés sont donnés dans le Tableau 2.4. Afin de minimiser le risque d'altération des minéraux carbonés durant l'analyse, les conditions d'acquisition ont été légèrement modifiées par rapport aux silicates.

La microsonde électronique est limitée pour ce qui est de l'analyse des éléments légers. Par conséquent, le pourcentage de carbone des phases analysées est calculé par différence, en considérant que les phases sont anhydres. La question des incertitudes sur les analyses réalisées sera discutée dans les Parties 3 et 4.

Figure 2.14 : photo de la microsonde électronique montrant : (1) la canon à électrons, (2) les spectromètres et (3) le porte – échantillon.

Tableau 2.4 : Conditions des analyses chimiques faites avec la microsonde électronique

Conditions d'analyse (faisceau)			
	Tension	Intensité	Défocalisation
Silicates	15 keV	15 nA	
Carbonates	15 keV	8 nA	2 – 10 µm

Partie 3 :

Effet du fer et des conditions rédox sur la stabilité d'un assemblage à carbonate + quartz lors de la subduction

1- Introduction

Le recyclage à haute pression des carbonates contenus dans les sédiments ou issus de l'altération des basaltes océaniques est évoqué par différentes études pour expliquer les bilans de masse du carbone dans le manteau terrestre (Zhang and Zindler, 1993). La stabilité de ces carbonates à haute pression a fait l'objet de nombreuses études. Aucune n'a cependant déterminé l'effet du fer sur la décarbonatation ou la fusion des carbonates à haute pression. L'effet des conditions réductrices imposées par le coin mantellique sus-jacent n'ont également jamais fait l'objet d'études expérimentales ou théoriques. Dans cette partie, des expériences sur presse multi-enclumes ont donc été réalisées afin de résoudre ces questions.

2- Effet du fer et des conditions d'oxydo-réduction sur la stabilité des carbonates et la formation du diamant durant la subduction : contraintes expérimentales entre 4,25 et 6 GPa *(manuscrit à soumettre à Contribution to Mineralogy and Petrology)*

Effect of iron and oxidation conditions on carbonate stability and diamond formation during subduction: experimental constraints between 4.25 and 6 GPa

Audrey Martin, Tahar Hammouda

Laboratoire Magmas et Volcans, CNRS UMR6524 – IRD M163, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

2-1 Abstract

We have investigated the effect of iron content and oxygen fugacity on carbonate + silica (coesite) stability during subduction. For redox condition buffered by the carbonate-bearing assemblage itself, and compared to Mg end-member reaction, we found that the presence of iron (Fe/(Fe+Mg) ca. 0.4) lowers decarbonation reaction by about 150°C at 4.25 GPa (1050 vs. 1200°C) and by more than 200°C at 5.5 and 6 GPa (1100 vs. 1300 and 1150 vs. > 1400°C, respectively). The resulting phase assemblage consist of clinopyroxene + CO_2. Melting occurs approximately 100°C above decarbonation and calcic carbonatitic melt is

produced. For samples buffered at low oxygen fugacity (using Mo-MoO buffer), the stability domain of carbonate + silica is contracted by at least 300°C. Instead, we observed systematic carbonate breakdown, yielding to the formation of clinopyroxene and graphite. Raman spectroscopy studies show that graphite is not a quench phase precipitated from a fluid.

Our study shows that prediction of the fate of carbonate-bearing assemblages during subduction must take into account oxygen fugacity, in addition to pressure and temperature. This implies that the path followed by recycled sediments must be identified. In case sediments stay in the slab, we can anticipate moderately oxidizing conditions, due to prior equilibration near the surface. In such situation, the consequence of carbonate breakdown is CO_2 introduction to the mantle. In case slab portions are detached and mixed with mantle material (delamination) carbonate stability will be limited by reducing conditions imposed by surrounding mantle material. Our results show that if incorporated to the mantle, carbonated material will likely be transformed to reduced carbon. We suggest this latter mechanism be a plausible scenario for diamond formation in the mantle.

2-2 Introduction

Studies on mantle xenoliths carried to the surface by magmas show that carbon is present in the Earth's mantle in the form of oxidized or reduced minerals (Ionov et al, 1993 ; Nixon, 1995 ; Viljoen, 1995 ; Wang et al., 1996) or fluids (Schrauder and Navon, 1993 ; Klein-BenDavid et al., 2007), or dissolved in silicated or carbonated melts (Schiano, 1994 ; Yaxley et al., 1998 ; Moine et al., 2004). Mass balance calculations based on carbon concentration in basalts and on the CO_2 emissions from volcanoes show that the proportion of carbon present in the mantle is anomalously important (between 80 and 400 ppm) considering the initial proportion of carbon in the Earth and the degassing flux of the mantle (Zhang and Zindler, 1993 ; Javoy, 1997 ; Marty and Tolstikhin, 1998). Subduction zones are the most probable geodynamic phenomena responsible for this anomaly. By carrying carbonates (contained in sediments or due to the alteration of the crust) and organic matter, subducted oceanic lithospheres are a way of carbon transfer from the oxidised Earth's surface to the more reduced mantle. Organic matter is considered to be destabilised at low pressure (Sugisaki and Mimura, 1994). Considering this, the fate of carbonates during subduction has to be determined in order to constrain their potential participation to the recycling of carbon in the mantle. The carbon stored in oceanic sediments and in altered basalts can be transferred to the mantle either through subsolidus decarbonation reactions or through melting reactions.

Previous studies have shown that decarbonation of sediments / eclogites takes place at higher pressure – lower temperature conditions than decarbonation of peridotitic lithologies (Luth, 1993, 1999). This implies that an interval of depth exists, where the decarbonation of sediments / eclogites can lead to the crystallization of carbonates in the surrounding silicated mantle by CO_2 transfer from the slab to the mantle wedge. Recent papers also show that the solidus temperature of carbonated sediments / eclogites is below that of eclogites at pressure 3 GPa (Hammouda, 2003 ; Dasgupta, 2004, 2005a ; Yaxley and Brey, 2004 ; Falloon and Green, 1989) and that carbonate melts could be produced during subduction. These melts can potentially migrate over very long distances in the mantle (Hammouda and Laporte, 2000).

In order to study the possibility of carbon transfer from subducted oceanic plates to the Earth's interior, the influence of the composition of carbonates has to be considered. Although most oceanic carbonates are of calcite composition ($CaCO_3$), the presence of magnesian and ferroan carbonates has been observed in various places (Laverne, 1993 ; Nakamura and Kato, 2004). Low pressure phases diagrams in the system $CaCO_3$ – $MgCO_3$ – $FeCO_3$ were determined by a number of experiments (Goldsmith, 1962) and thermodynamic calculations (Anovitz and Essene, 1987 ; Davidson, 1994). However, it still lacks high pressure data. Another important parameter is the oxidation state of the system, because of the contrast between subducted sediments and the peridotitic mantle. Indeed, the oxygen fugacity of carbonated lithologies at high pressure – temperature is controlled by C/CO_2/carbonates equilibria, whereas redox conditions of silicate (peridotitic) lithologies are imposed in most cases by iron oxidation state in silicates (Ballhaus, 1993 ; Canil and O'Neill, 1996).

In order to simulate sediment / eclogite decarbonation during subduction the model reaction coesite + dolomite = diopside + CO_2 was experimentally investigated by Luth (1995) on the simplified system SiO_2,CaO,MgO+CO_2. Luth found that the low pressure assemblage coesite + dolomite is stable to at least 6 GPa on a 'hot slab' path. In the present study, we investigate experimentally the effect of iron on this decarbonation reaction between 4.25 and 6 GPa and from 800 to 1425°C. In a first series of experiments, the reaction coesite + Fe-dolomite (Ca,Mg,Fe carbonate) = augite (Ca,Mg,Fe pyroxene) + CO_2 is bracketed at rather oxidising conditions imposed intrinsically by the carbonate phases. In a second series of experiments, we study the effect of the oxidation conditions by adding a reducing molybdenum oxygen buffer (Mo/MoO_2) which is about 0.5 log fO_2 above the iron-wüstite buffer, and 2-5 log fO_2 below the fayalite – magnetite – quartz buffer (depending on the temperature). The goal is to reproduce approximately the peridotitic mantle wedge conditions

in the depth interval of this study. Melting of carbonates and the evolution of the melts composition with P and T is also studied in the oxidized and reduced experiments.

2-3 Experimental procedure

2-3-1 Starting material

The starting material is a mixture of natural high purity quartz (from Saint-Paul-La-Roche, France) and ferroan dolomite ($Fe_{0.16-0.20}$ $Mg_{0.31-0.34,}$ $Ca_{0.49}$ CO_3, from Ben Gasseur, Tunisia) which were crushed and dried at 140°C for 10 hours. Modal composition of the starting mixture are given in Table 3.1 and 3.2.

2-3-2 fO_2 control of the samples

2-3-2-1 Self-buffered experiments

In these experiments, the oxygen fugacity was imposed intrinsically by the oxidation state of carbon whose concentration in the mixture (expressed in moles) is five times greater than that of iron. AuPd capsules are considered to prevent from oxygen / hydrogen exchange with the surroundings, although a negligible O or H diffusion is possible.

2-3-2-2 Reducing experiments

The molybdenum / molybdenum oxide buffer was chosen considering its position relative to IW ($2FeO = 2Fe + O_2$) buffer and CCO buffer ($CO_2 = C + O_2$) in the P-T-fO_2 space. Thermodynamic modeling of the molybdenum buffer was made using the relations:

$$fO_2 = - \Delta G / RT = - (\Delta H - T\Delta S + (P-1) \Delta V) / RT \quad (1)$$

G is the free energy, H the enthalpy, S the entropy, T the temperature, P the pressure and V the volume. The data used for those calculations are from Robie and Hemingway (1995) and from NIST website. fO_2-T relation for CCO buffer is from Frost and Wood (1997, 1998). Results are represented in Figure 3.1. These calculations show that MMO (Mo/MoO_2) buffer is about 0.5-1 log fO_2 above IW (Fe/FeO) buffer, about 5 log fO_2 below the FMQ ($3FeSi_2O_4 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 6SiO_2$) buffer and about 2 log fO_2 below CCO buffer at high temperature and about 5 log fO_2 at low temperature. The reaction expected in our experiments is :

$$\text{Fe-dolomite} + \text{Coesite} + Mo = \text{Fe-cpx} + C + MoO_2 \quad (2)$$

2-3-3 Experiments

The experiments were conducted on a 1000 tons multi-anvil apparatus (octahedral symmetry) using an 18/11 type assembly (octahedron edge length in mm / troncature length of the anvil in mm). The experimental conditions are reported in Table 3.1 and 3.2. In a first series of experiments, the starting mixture was loaded in a 2.0 mm diameter Au or $Au_{80}Pd_{20}$ (by weight) capsule which was welded at the two extremities in order to prevent CO_2 / melt loss. In a second series of experiments, a reducing molybdenum buffer was added in the form of a rolled and folded Mo foil that contained the starting mixture. This capsule was introduced in an outer platinum capsule (2.0 mm diameter) which was welded at the two extremities.

Stepped $LaCrO_3$ furnaces with Mo electrodes were used for the two series of experiments. The furnaces were separated from the capsule by MgO spacers. W_5Re_{95}-$W_{26}Re_{74}$ thermocouple was crossed at one extremity of the capsule (see Hammouda, 2003, for details). Pressure was first increased in about 2 to 3 hours (depending on pressure). Then the sample was heated in less than 20 minutes by increasing the electrical power in the $LaCrO_3$ furnace. The temperature was then maintained at constant value by an automatic regulation. Running duration for most experiments was 6 hours, based on the study of Luth (1995). However, some longer duration experiments were performed to test kinetic effects, especially at low temperature. Temperature was quenched by shutting off the electrical power (fall to <100°C in 4-8 seconds). Decompression was finally programmed for a duration of 3 to 7 hours.

2-3-4 Sample preparation and analysis

Recovered samples were mounted in resin (Epofix) and polished using alumina powder. Bright veins or pockets of graphite were identified by optical microscopy (reflected light). Raman spectroscopy (Jobin-Yvon T64000, 514,5nm) was used to distinguish carbon polymorphs graphite / diamond. The volume of sample excited by the laser beam is about $1\mu m^3$. The power measured on the sample was maintained at a low value (<15mW) during analyses to prevent sample alteration. Phase relations were determined by scanning electron microscopy using energy dispersive X-ray spectrometry (Jeol 5910-SV). Chemical analysis were obtained with an electron microprobe (Cameca SX100) using wavelength dispersive spectroscopy (accelerating voltage of 15keV ; beam current of 15 nA for silicate minerals and 8 nA for carbonate minerals or melts with a 5µm defocalised beam). The standards used for the microprobe calibrations are wollastonite for Ca and Si, Al_2O_3 for Al, forsterite for Mg,

TiMnO for Ti and Mn, Cr_2O_3 for Cr, fayalite for Fe, albite for Na and Mo for Mo. Counting time was 10s for all elements except for Cr and Mo (30s) and Fe (40s).

2-4 Results

2-4-1 Phase relations

Phase relations were determined using scanning electron microscope observations. Typical experimental phase assemblages are shown in Figure 3.2 and 3.3 and synthetic phase diagrams of the two series of experiments are reported in Figure 3.4. Decarbonation was assumed whenever clinopyroxene was observed in the experimental sample.

Phase relations of the self-buffered series of experiments are reported in Table 3.1. At 4.25 GPa below 950°C, ferroan dolomite is present in association with coesite and graphite (Fig. 3.2a). At 1100°C, clinopyroxene forms at grain boundaries between Fe-dolomite and coesite (Fig. 3.2c). Melting occurs below 1250°C, producing a carbonated-silicated melt (Fig. 3.2d) in equilibrium with ferroan dolomite, coesite and clinopyroxene. At 5.5 GPa – 800°C, ferroan dolomite is associated with graphite, and aragonite and ferroan magnesite which form an eutectoid texture (Fig. 3.2b) similar to that observed by Luth (2001). At 1100°C, Fe-dolomite and coesite are stable. Above 1300°C, carbonated-silicated melt appears, in association with coesite and ferroan dolomite up to 1350°C, and with coesite and clinopyroxene at 1425°C. At 6 GPa below 900°C, ferroan dolomite breaks down into aragonite and ferroan magnesite. Graphite is present up to 1000°C. Between 1000°C and 1100°C, ferroan dolomite and coesite are present. At 1200°C, clinopyroxene forms at grain boundaries between the two phases. Although some bubbles-like holes were observed in many samples of those experiments, the presence of CO_2 was not demonstrated.

A list of the samples phases found in the reduced experimental samples is given in Table 3.2. At 4.25 GPa below 950°C, ferroan dolomite, coesite and clinopyroxene are present (Fig. 3.3a). Carbonated-silicated melt forms above 1050°C in association with coesite, clinopyroxene and Fe-dolomite. At 5 GPa – 1150°C, ferroan dolomite, coesite and clinopyroxene are associated with carbonated silicated melt. At 5.5 GPa above 1150°C, carbonated-silicated melt is present in association with ferroan dolomite, clinopyroxene and coesite up to 1250°C (Fig. 3.3c), and with ferroan dolomite and clinopyroxene at 1300°C (Fig. 3.3d). At 6 GPa below 1150°C, ferroan dolomite, coesite and clinopyroxene are observed. Above 1200°C, carbonated-silicated melt appears, associated with Fe-dolomite,

clinopyroxene and coesite at 1200°C (Fig. 3.3b) and with clinopyroxene and coesite at 1250 and 1300°C. Graphite was found in most samples at below and above the solidus temperature (Table 3.2 ; Fig. 3.4).

2-4-2 Phase composition/structure

2-4-2-1 Carbonate and silicate phases

- ✓ *Low temperature non-decarbonated samples*

In series 1 at low temperature, samples are not decarbonated but dolomite breaks down at high pressure (6GPa-950°C) to aragonite and Fe-Magnesite. Composition of low temperature carbonates are shown in Table 3.3. A variability appears that corresponds to the variation of the Mg# (Mg/(Mg+Fe)) in the starting Fe-dolomite (Mg# ~0.61 to 0.68). At reducing conditions (series 2), low temperature / high pressure dissociation to aragonite and Fe-magnesite was not observed, implying that it occurs at less than 900°C at 6GPa.

- ✓ *Decarbonated samples*

Decarbonation of the samples produces clinopyroxenes that have different compositions in series 1 and 2. Composition of the carbonates and silicates of the decarbonated samples are shown in the ternary diagrams (Fig. 3.5) and Tables 3.4 and 3.5. In series 1 (Table 3.4), Mg# of clinopyroxenes is ~0.60, while Mg# of carbonates is ~0.67. XCa (defined by Ca/(Ca+Fe+Mg)) of carbonates is about 0.50, that of clinopyroxenes is ~0.35. In series 2 (Table 3.5), Mg# of clinopyroxenes and carbonates is between 0.60 and 0.72. XCa of carbonates is ~0.50, while that of clinopyroxenes is between 0.43 and 0.49.

- ✓ *Melted samples*

Melts are carbonate and have a small fraction of dissolved silicate that depends on experimental conditions. During quenching, the silicate fraction of the melts is exsolved in the form of dendritic clinopyroxenes (Fig. 3.3c). Melt compositions were determined by microprobe analysis with a defocused beam or with a scanning beam on a large area. However, these methods are only possible if the dendrites width is not too large compared to the total melt area, i.e., at relatively high degree of melting. When possible, we also analysed separately the carbonated part of the quenched melts and the clinopyroxene dendrites (Table 3.6 and 3.7). Unfortunately, the melt content in those samples is too low and the fraction of

lacking dendrites (plucked off during polishing) is too large to determine precisely the dendrite / carbonate ratio and to recast the bulk melt composition. These analyses show that Fe is preferentially partitioned in clinopyroxene dendrites during quench. Most of the equilibrium clinopyroxenes formed at HP/HT in the melted samples of series 1 and 2 have a X_{Ca} between 0.35 and 0.50, and a Mg# between 0.60 and 0.80. X_{Ca} of carbonates is between 0.50 and 0.70, while Mg# is between 0.60 and 0.72.

2-4-2-2 Graphite

The order → disorder transition in graphite is characterised by an increase in the La and Lc parameters (which represent the size of the in-plane crystallites and their stacking height, respectively) and a decrease of the interplanar value d to 3.35 Å (Wopenka and Pasteris, 1993). Raman spectroscopy allows to observe the graphite structure evolution. In this study, we only looked at the first-order region of the Raman spectra of carbon, which shows several bands corresponding to different vibration modes of the carbon bonds (Beyssac et al., 2003). Three bands were particularly studied: the G band (about 1580 cm^{-1}), which is due to the stretching vibration in the aromatic layers of graphite (E_{2g2} mode), the D1 band (about 1350 cm^{-1}), which is called the defect band (A_{1g} mode) and the D2 band (about 1620 cm^{-1}), which is always present when D1 is present. The last two bands characterise poorly-ordered graphite / carbonaceous material (CM). Because of the scarcity of elemental carbon in each the sample polished section, statistics on carbon order / disorder could not be made. However, different reproducible features are observed in the two series of experiments. In series 1, graphite was only found in the low temperature experiments. Raman spectra of the observed graphite show that it is disordered. The D1 band (at 1351 – 1360 cm^{-1}) is slightly higher than the G band (at 1592 – 1600 cm^{-1}) (Fig. 3.6). The D2 band also appears at approximately 1620 cm^{-1}, but can not be separated from the G band and causes an offset of the G band to higher frequency. In series 2, graphite was found in most of samples. The absence of graphite in the other samples is due to the polishing difficulties and to the very small size of the graphite veins. Below the solidus temperature, the D1 band is about the same height as the G band. Above the solidus, the G band (at 1578 – 1581 cm^{-1}) is about three times higher than the D1 band (at 1354 - 1356 cm^{-1}). This implies that graphite is quite ordered, although the D1 and D2 bands are still present. We conclude that this graphite is part of the equilibrium phase assemblage and not a quench phase.

2-4-2-3 Molybdenum/Molybdenum oxides

Molybdenum oxides formed between Mo capsule and samples in all experiments of series 2. Microprobe analysis indicate that these are MoO_2 oxides (IV). Figure 3.3d shows that over the solidus temperature of the samples, these oxides came off from the capsule and crystallized in the melt with an euhedral shape. Molybdenum oxide dendrites were also found linked to the clinopyroxenes dendrites ; this indicates that some molybdenum was dissolved in the carbonated – silicated melt at high pressure – high temperature, and exsolved during quench.

2-5 Discussion

Four types of reactions affect the Fe-dolomite + Quartz mixture in the pressure – temperature conditions of our study, depending on the fO_2 conditions : (1) a high pressure / low temperature breakdown of Fe-dolomite which forms aragonite plus Fe-magnesite (observed only in Series 1), (2) a decarbonation reaction (observed only in Series 1), (3) redox reactions which produce graphite (series 1 and 2) and (4) melting reactions (Series 1 and 2). By comparing the results of series 1 with the iron-free system studied by Luth (1995, 2001), the effect of iron on the carbonate stability during subduction can be discussed. The effect of reducing conditions is deduced by comparing the results of series 1 and series 2.

2-5-1 Effect of iron on the stability of carbonate + coesite

At low temperature / high pressure, Fe-dolomite breaks down into aragonite + Fe-magnesite at about the same pressure – temperature conditions as the iron-free system (Luth, 2001 ; Buob et al., 2006).

The reaction dolomite + coesite = augite + CO_2 was bracketed by Luth (1995) at 1500°C at 6 GPa and 1200°C at 4 GPa. In the iron-bearing system, the high temperature assemblage is favoured and the decarbonation reaction Fe-dolomite + coesite = Clinopyroxene + CO_2 takes place at about 200°C lower temperature than in the iron-free system (Figure 4). The decarbonation of the starting mixture is not complete. Lüttge and Metz (1991, 1993) studied the kinetics of the reaction dolomite + quartz = diopside + CO_2 at low pressure. They show that the kinetics of this reaction is very slow as soon as clinopyroxenes (which grow at grain boundaries between dolomite and quartz) separate the two starting

minerals, in spite of the presence of a CO_2 fluid. As our samples exhibit quite reproducible clinopyroxene compositions, we can consider that we reach a local chemical equilibrium.

In series 1, melting occurs at about 1200°C at 4,25GPa and 1300°C at 6GPa. By comparing with the iron-free system studied by Luth (1995), we can deduce that the presence of iron in the subducted carbonates lowers their melting depth. At the conditions of pressure and temperature of our study, no immiscibility was observed between the carbonate and silicate fractions of the melt.

Graphite was found only at low temperature in series 1 (below 1000°C). The intensity of the D1 and D2 band in the Raman spectra of graphite show that it is highly disordered (Beyssac, 2003). Two hypothesis can be invoked to explain the presence of graphite in those samples : (1) Graphite precipitation from a CO_2 fluid during quenching of the samples (Wopenka and Pasteris, 1993 ; Cesare, 1995). However, this hypothesis would not explain why only low temperature samples contain graphite. Luque et al. (1998) also show that natural fluid-deposited graphite (except that contained in inclusions) exhibit high degree of order. As the graphite contained in the low temperature samples of Series 1 is disordered, we can exclude this way of formation for graphite. (2) The formation of graphite could be explained by a redox reaction between the iron and carbon of the starting carbonates, which would occur only at low temperature: Fe-dolomite$_1$ = Fe-dolomite$_2$ + Fe^{3+} oxide + C. This reaction is consistent with the iron content variations in Fe-dolomite, but as the starting sample had such variations it can not be considered as an evidence of an HP-HT redox reaction alone. Moreover, only a few iron oxides were found, that were too small to obtain microprobe analyses. However, this reaction is also consistent with the thermodynamic calculations which show that the WM (FeO/Fe_3O_4) buffer cross the CCO (C/CO_2) buffer at about 1200°C at the pressure conditions of our experiments (Figure 3.1).

2-5-2 Effect of reducing conditions on carbonate + coesite stability

This study also shows that the decarbonation reaction is influenced by the oxygen fugacity. At low fO_2, the carbonate is reduced to graphite by a combination of the reactions Fe-dolomite + coesite = augite + C + O_2 and Mo + O_2 = MoO_2. This reduction occurs more than 300°C lower temperature than the decarbonation reaction occurring at oxidizing conditions. Moreover, the clinopyroxenes formed at reducing conditions are more calcic than at oxidizing conditions. This can be explained by the presence of CO_2 gas, in which some Ca could dissolve, only in the decarbonated samples of series 1. Ca dissolution in CO_2 fluid at

high pressure is not well known. However, Ca-bearing high density fluids (HDFs) in diamond inclusions have been described by Klein-BenDavid et al. (2007). This kind of fluids are though to be stable at high pressures (more than 5 GPa).

In series 2, melting occurs at about 100°C lower temperature than in series 1. This could be explained by an effect of low fO_2 on the solidus temperature or, more likely, by a lowering of the solidus temperature in the presence of Mo or MoO_2. The presence of molybdenum oxide dendrites in the melts of series 2 shows that this buffer is not appropriate for such samples over the solidus temperature.

Graphite was found in most of the samples of series 2 in the form of veins. Raman spectroscopy shows that graphite ordering is higher above the solidus (Figure 3.6). This can be explained by a faster ordering kinetics in the presence of a carbonate – silicate melt. Molybdenum oxides (MoO_2) were found in all samples of series 2, which suggests that a redox reaction Fe-dolomite + Coesite + Mo = $Clinopyroxene_{1b}$ + C + MoO_2 occurs in all the experiments of this series.

2-6 Implications on carbonates stability and diamond formation during subduction

Destabilization of a dolomite + quartz assemblage is favoured by the presence of iron and by reducing conditions that can be imposed to the sediments/eclogites while interacting or mixing with peridotitic mantle material. On a hot subduction path (Fig. 3.7), the reducing conditions will be imposed preferentially to the upper part of the sediments, which is in contact with the mantle wedge. Carbonates contained in those sediments will be reduced to graphite between 3.5 GPa (about 90 km) and ~5GPa (about 150 km), and to diamond between ~5 and approximately 7.5GPa (the P-T conditions of the solidus at reducing conditions are not exactly known, because our MMO buffer melted). Above ~7.5GPa, carbonate-silicate melt appears. In the lower part of the sediments, or in the alteration veins in the crust, fO_2 conditions can be considered as intrinsic. Thus, CO_2 will be produced between 6.5 GPa (about 195 km) and 7.5 GPa (about 225 km), and melt above 7.5GPa. However, deep carbonates could be transformed to diamond at high pressure – lower temperature on a colder subduction path (faster subduction) due to carbon / iron interaction in carbonate. If some parts of the sediments are delaminated and assimilated to the mantle, melting will occur.

Our study shows that carbonates can be reduced to diamond during subduction. Although the reducing conditions are rather drastic in the case of our experiments, the general conclusion that can be drawn is that diamond may form by a redox reaction carbonate + Fe^{2+}-

mantle silicate = C + Fe^{3+}-silicate/oxide at slab/mantle boundary. Thus, diamond crystallisation depth will depend on O and Fe diffusion at slab/mantle interface and on plate subduction rate. It appears, however, that all paths can yield diamond formation associated with carbonate reduction. As a high nucleation energy is required for diamond crystallisation, the presence of seeds, the high deformation at slab/mantle interface (King and Bebout, 2006) and time will also help diamond formation.

2-7 References

Anovitz L.M. and Essene E.J. (1987) Phase equilibria in the system $CaCO_3$ – $MgCO_3$ – $FeCO_3$. Journal of Petrology 28, 389-414

Ballhaus (1993) Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. Contrib. Mineral. Petrol. 114, 331-348

Beyssac O., Goffé B., Petitet J.-P., Froigneux E., Moreau M. and Rouzaud J.-N. (2003) On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 59, 2267-2276

Buob A., Luth R.W., Schmidt M.W. and Ulmer P. (2006) Experiments on $CaCO_3$-$MgCO_3$ solid solutions at high pressure and temperature. American Mineralogist 91, 435-440

Canil D., O'Neill H. St. C. (1996) Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages. J. Petrol. 37, 609-635

Cesare B. (1995) Graphite precipitation in C-O-H fluid inclusions : closed system compositional and density changes, and thermobarometric implications. Contrib. Mineral. Petrol. 122, 25-33

Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Withers A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth Planet. Sci. Lett. 227, 73-85

Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Dellas N. (2005a) The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 149, 288-305

Davidson P.M. (1994) Ternary iron, magnesium, calcium carbonates: A thermodynamic model for dolomite as an ordered derivative of calcite-structure solutions. American Mineralogist 79, 332-339

Falloon T.J. and Green D.H. (1989) The solidus of carbonated, fertile peridotite. Earth Planet. Sci. Lett. 94, 364-370

Frost D.J. and Wood B.J. (1997) Experimental measurements of the fugacity of CO_2 and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650°C, Geochim. Cosmochim. Acta 61, 1565-1574

Frost D.J., Erratum to Frost and Wood (1997) "Experimental measurements of the fugacity of CO_2 and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbar at 925 to 1650°C", Geochim. Cosmochim. Acta 62 (1998) 725

Goldsmith J.R., Witters J. and Northrup D.A. (1962) Studies in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$: A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Composition of some ferroan dolomites. J. Geol. 70, 659-687

Hammouda T. and Laporte (2000) Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. Geology 28, 3, 283-285

Hammouda T. (2003) High pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle, Earth and Planetary Science Letters, Vol. 214, 1, p. 357-368

Ionov D.A., Dupuy C., O'Reilly S.Y., Kopylova M.G. and Y.S. Genshaft (1993) Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism. Earth Planet. Sci. Lett. 119, 3, 283-297

Javoy M. (1997) The major volatile elements of the Earth : Their origin, behavior, and fate. Geophys. Res. Lett. 24, 177-180

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. and Navon O. (2007) Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 723-744

King R.L. and Bebout G.E. (2006) Metamorphic evolution along the slab / mantle interface within subduction zones. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 18 (1), A319

Laverne C. (1993) Occurrence of siderite and ankerite in young basalts from the Galapagos Spreading Center (DSDP Holes *506*G and *507*B). Chemical Geology 106, 1-2, 27-46

Luque F.J., Pasteris J.D., Wopenka B., Rodas M. and Barrenechea J.F. (1998) Natural fluid-deposited graphite: mineralogical characteristics and mechanisms of formation. American Journal of Science 298, 471-498

Luth R.W. (1993) Diamonds, eclogites, and oxidation state of the Earth's mantle, Science 261, 66-68

Luth R.W. (1995) Experimental determination of the reaction dolomite + 2coesite = diopside + $2CO_2$ to 6 GPa, Contrib. Mineral. Petrol. 122, 152-158

Luth R.W. (1999) Carbon and carbonates in the mantle, in : Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (Eds.), Mantle Petrology : Field Observations and High Pressure Experimentation. A Tribute to Francis (Joe) Boyd, Geochem. Soc. Spec. Publ. 6, 297-316

Luth R.W. (2001) Experimental determination of the reaction aragonite+magnesite = dolomite at 5 to 9 Gpa, Contrib. Mineral. Petrol. 141, 222-232

Lüttge A. and Metz P. (1991) Mechanism and kinetics of the reaction 1 Dolomite + 2 Quartz = 1 Diopside + 2 CO_2. Canadian Mineralogist 29, 803-821

Lüttge A. and Metz P. (1993) Mechanism and kinetics of the reaction 1 Dolomite + 2 Quartz = 1 Diopside + 2 CO_2: a comparison of rock-sample and powder experiments. Contrib. Mineral. Petrol. 115, 155-164

Martinez I., Chamorro Peréz E.M., Matas J., Gillet P., Vidal G. (1998), Experimental investigation of silicate-carbonate system at high pressure and high temperature, Journal of Geophysical Research, Vol,103, noB3, 5143-5163

Marty B. and Tolstikhin I.N. (1998) CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. Chemical Geology 145, 233-248

Moine B.N., Grégoire M., O'Reilly S.Y., Delpech G., Sheppard S.M.F., Lorand J.P., Renac C., Giret A. and Cottin J.-Y. (2004) Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago. Lithos, 75, 239-252

Nakamura K. and Kato Y. (2004) Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO_2 sink in the Early Archean. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 22, 4595-4618

Nixon P.H. (1995) A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration. J. Geodynamics 20, 305-329

Robie R.A., Hemingway B.S. (1995) Thermodynamic properties of Minerals and Related Substances at 298,15K and 1Bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures, U.S. Geolog. Surv. Bull. 2131

Schiano P., Clocchiatti R., Shimizu N., Weis D., Mattielli N. (1994) Cogenetic silica-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 123, 167-178

Schrauder M. and Navon O. (1993) Solid carbon dioxide in a natural diamond. Nature 365, 42-44

Sugisaki R. and Mimura K (1994) Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2527-2542

Viljoen K.S. (1995) Graphite- and diamond-bearing eclogite xenoliths from the Bellsbank kimberlite, Northern Cape, South Africa. Contrib. Mineral. Petrol. 121, 4, 414-423

Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A. and Dele-Duboi M.L. (1996) Magnesite – bearing inclusion assemblage in natural diamond. Earth Planet. Sci. Lett. 141, 293-306

Wopenka B. and Pasteris J.D. (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite : Applicability of Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist 78, 533-557

Yaxley G.M., Green D.H. and Kamenetsky V. (1998) Carbonatite metasomatism in the Southeastern Australian lithosphere. Journal of Petrology 39, 11-12, 1917-1930

Yaxley G.M. and Brey G.P. (2004) Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. Contrib. Mineral. Petrol. 146, 606-619

Zhang Y. and Zindler A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 331-345

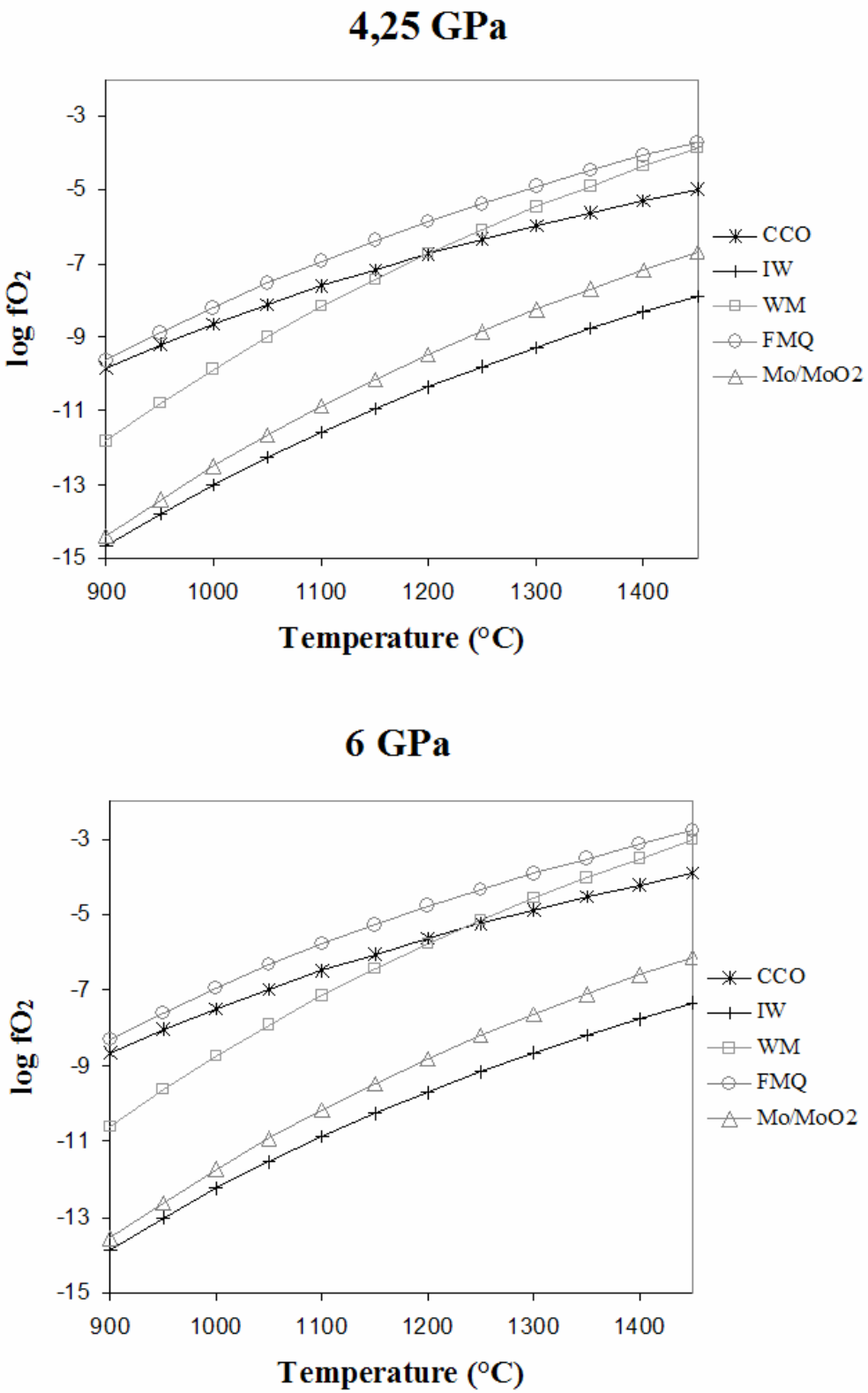


Fig. 3.1: thermodynamic calculation of the fO_2 – T relation of various oxygen buffer at 4.25 and 6 GPa. CCO → $C + O_2 = O_2$; IW → $2Fe + O_2 = 2FeO$; WM → $6FeO + O_2 = 2Fe_3O_4$; FMQ → $3FeSi_2O_4 + 2O_2 = Fe_3O_4 + 6SiO_2$; $MoO_2/Mo \rightarrow Mo + O_2 = MoO_2$.

Table 3.1: experimental conditions for serie 1 (intrinsically imposed oxidizing conditions). Au-Pd capsules were used for all the experiments except for ME380 (Au capsule).

Serie 1 Run #	P (Gpa)	T (°C)	Duration	Wt% Fe-dol	Wt% SiO_2	Assemblage
ME625	4.25	800	6h	74.8	25.2	Fe-dol + coes + graph
ME710	4.25	950	94h	75.0	25.0	Fe-dol + coes + graph
ME831	4.25	1100	18h	74.5	25.5	Fe-dol + coes + cpx
ME380	4.25	1250	6h	61,7	38,3	Fe-dol + coes + cpx + melt
ME614	5.5	800	6h30	74.7	25.3	Fe-dol + arag + Fe-mc + coes + graph
ME384	5.5	1300	6h	61,7	38,3	Fe-dol + coes + melt
ME382	5.5	1350	6h	64,1	35,9	Fe-dol + coes + melt
ME398	5.5	1425	6h	71,5	28,5	coes + cpx + melt
ME619	6	800	6h30	73.1	26.9	arag + Fe-mc + coes + graph
ME592	6	900	6h	72,9	27,1	Fe-dol + arag + Fe-mc + coes + graph
ME645	6	1000	6h	75.2	24.8	Fe-dol + coes + graph
ME708	6	1100	34h	75.0	25.0	Fe-dol + coes
ME832	6	1200	18h	74.5	25.5	Fe-dol + coes + cpx

Abbreviations: cpx = clinopyroxene ; coes = coesite ; Fe-dol = ferroan dolomite ; Fe-mc = ferroan magnesite ; arag = aragonite; melt = carbonated melt with variable fraction of silicate ; graph = graphite

Table 3.2 : experimental conditions for serie 2 (reducing conditions).

Serie 2 Run#	P (Gpa)	T (°C)	Duration	Wt% Fe-dol	Wt% SiO_2	Assemblage
ME504	4.25	950	6h	74,6	25,4	Fe-dol + coes + cpx + graph
ME470	4.25	1050	6h	72,9	27,1	Fe-dol + coes + cpx + melt + graph
ME464	4.25	1150	6h	63,4	36,6	arag + coes + cpx + melt + graph
ME483	5	1150	6h	74,8	25,2	Fe-dol + coes + cpx + melt
ME474	5.5	1150	6h	75,1	24,9	Fe-dol + coes + cpx + melt + graph
ME517	5.5	1250	6h	75,1	24,9	Fe-dol + coes + cpx + melt
ME469	5.5	1300	6h	74,8	25,2	cpx + melt + graph
ME826	6	900	48h	74.5	25.5	Fe-dol + coes + cpx+ graph
ME505	6	1050	6h	74,4	25,6	Fe-dol + coes + cpx + graph
ME484	6	1100	6h	73,9	26,1	Fe-dol + coes + cpx
ME471	6	1150	9min	74,3	25,7	Fe-dol + coes + cpx + graph
ME485	6	1200	6h	74,3	25,7	Fe-dol + coes + cpx + melt
ME468	6	1250	6h30min	73,5	26,5	cpx + coes + melt + graph
ME512	6	1300	6h	74,5	25,5	cpx + coes + melt

Abbreviations: cpx = clinopyroxene ; coes = coesite ; Fe-dol = ferroan dolomite ; arag = aragonite ; sid-mg = sidero-magnesite ; melt = carbonated melt with variable fraction of silicate ; graph = graphite

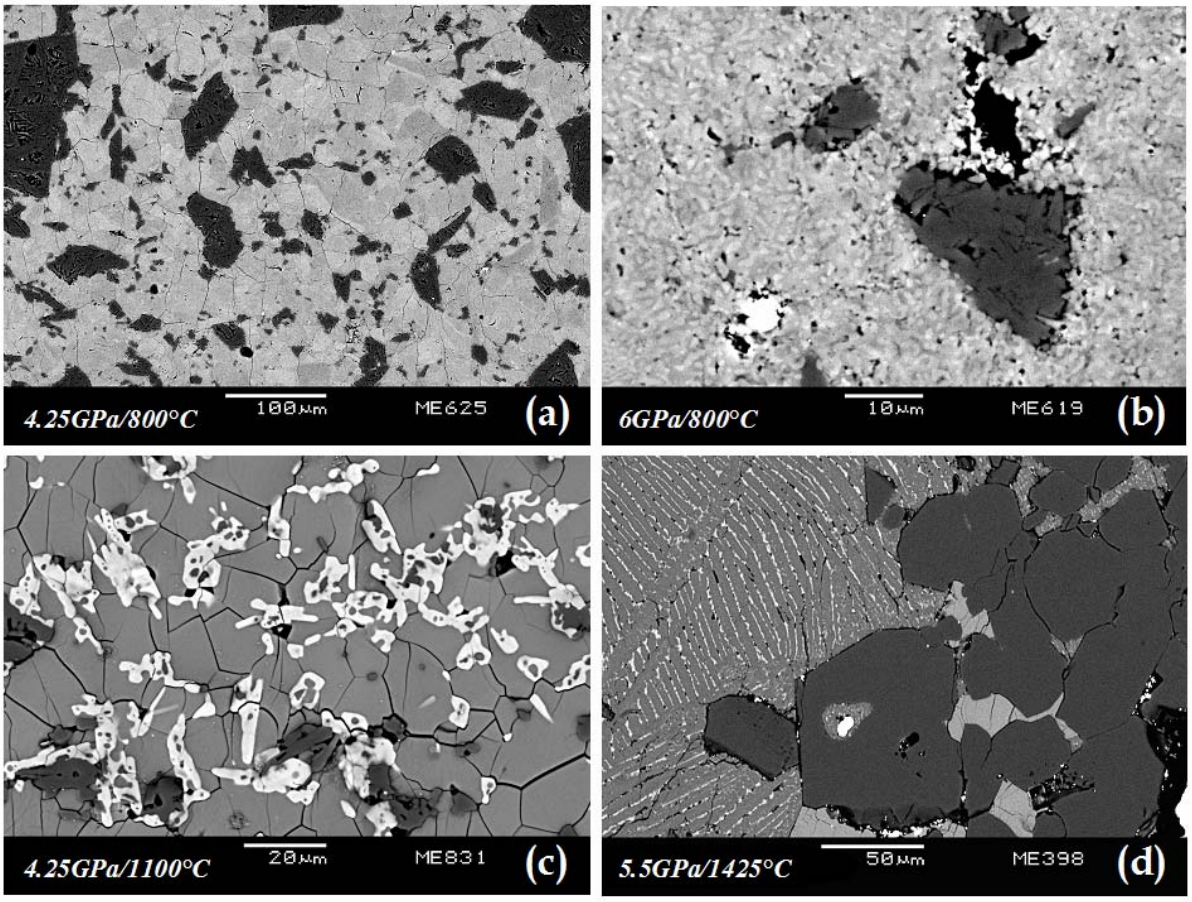


Fig. 3.2: SEM images (BSE) of typical experimental textures observed in samples of series 1: (a) two different ferroan dolomites in a non-decarbonated sample (the light grey is iron-richer, the medium grey is magnesium-richer). Dark grey phases are coesite crystals. (b) fine-grained eutectoid texture formed by aragonite (lighter) and ferroan magnesite (darker). Black phase is graphite. Dark grey phases are coesite crystals. White phase is a small piece of the capsule which moved during polishing. (c) clinopyroxene (white phase) which formed at grain boundaries between ferroan dolomite (light grey) and coesite (dark grey) in a decarbonated sample. (d) carbonated-silicated melt with dendritic clinopyroxenes exsolved during quench. Dark grey phase is coesite and light grey phase is clinopyroxene.

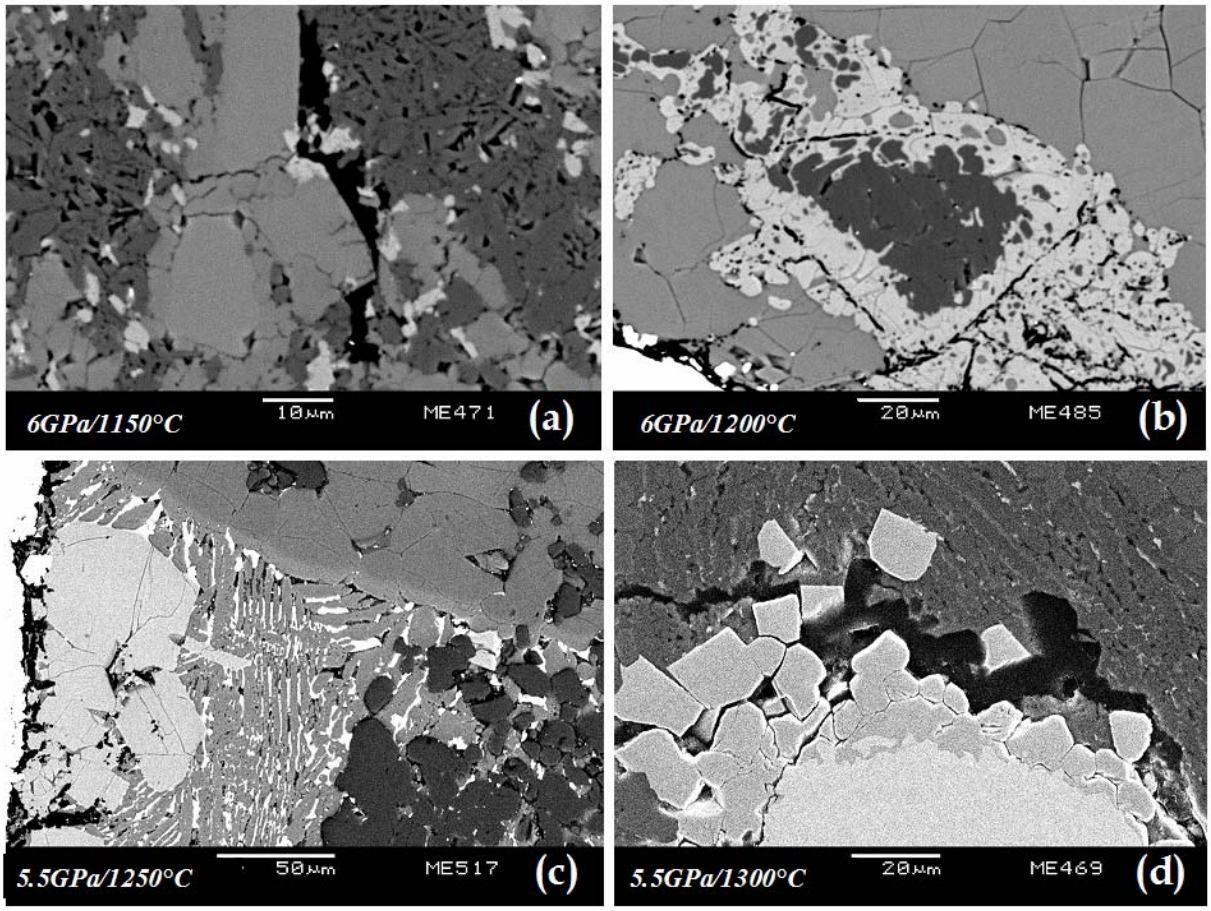


Fig. 3.3: SEM images (BSE) of typical experimental textures observed in samples of serie 2 (reducing conditions) : (a) decarbonated sample with graphite veins (black) and clinopyroxene grains (white) which formed at the grain boundaries between carbonates (grey) and coesite (dark grey) (b) clinopyroxenes rims (white) around coesite (dark grey) in a melted sample. Ferroan dolomite is light grey (c) carbonated-silicated melt (grey) with dendritic clinopyroxene exsolved during quench (white). Light grey euhedral crystals are clinopyroxenes. Coesite is dark grey and carbonate is grey (at the top of the image) (d) SEI image of molybdenum oxide disagregation (grey) in the carbonated-silicated melt (dark grey). The molybdenum capsule is at the bottom (light grey).

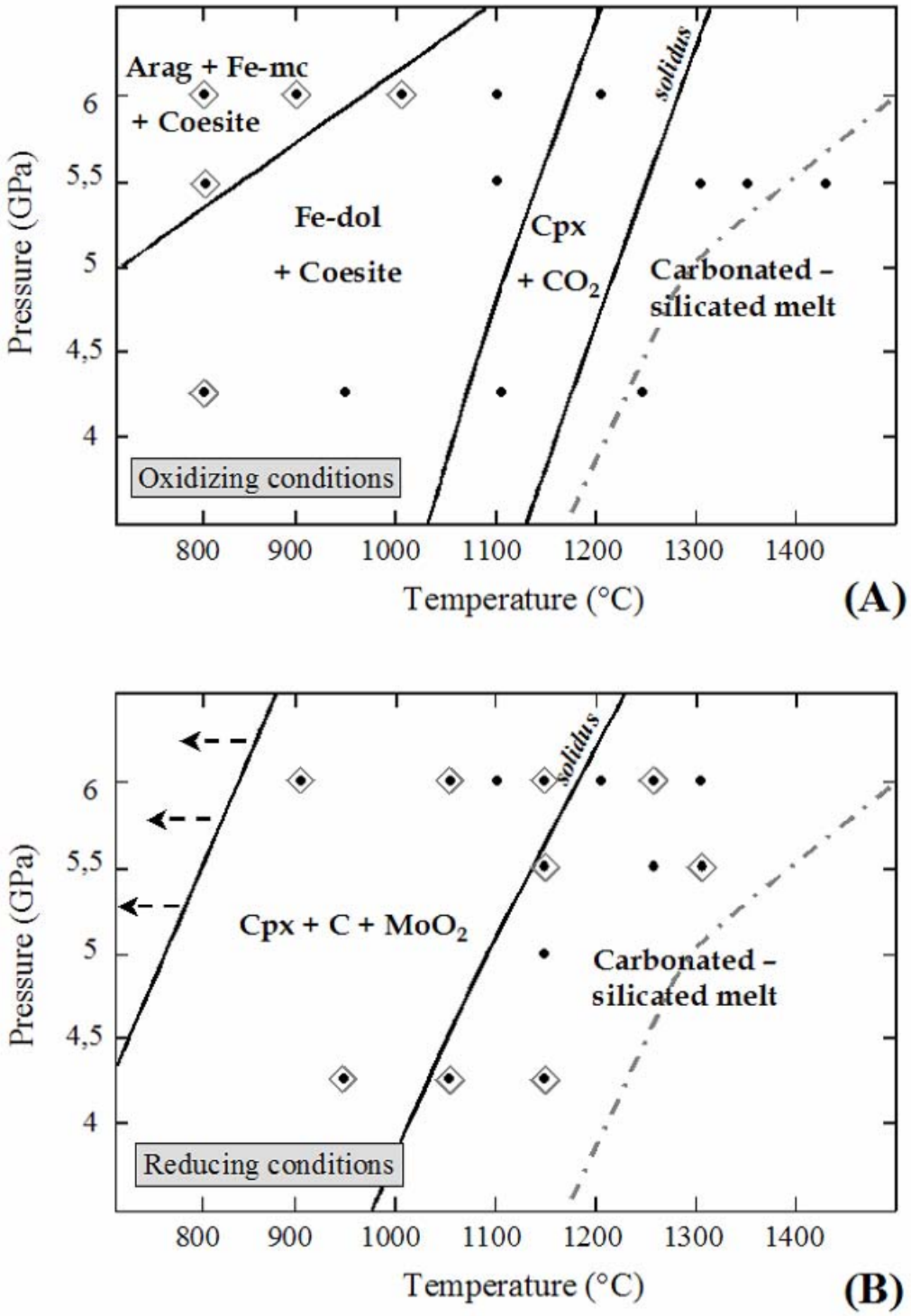


Fig. 3.4: P-T diagrams of the two series of experiments (A) series 1 : oxidizing conditions (intrinsic) (B) series 2 : reducing conditions (Mo/MoO_2 buffer). Black points indicate the experimental conditions, diamond symbols represent samples with graphite. Black curves are reactions deduced from our samples. Dashed grey curve is the decarbonation reaction dolomite + coesite = augite + CO_2 calibrated by Luth (1995).

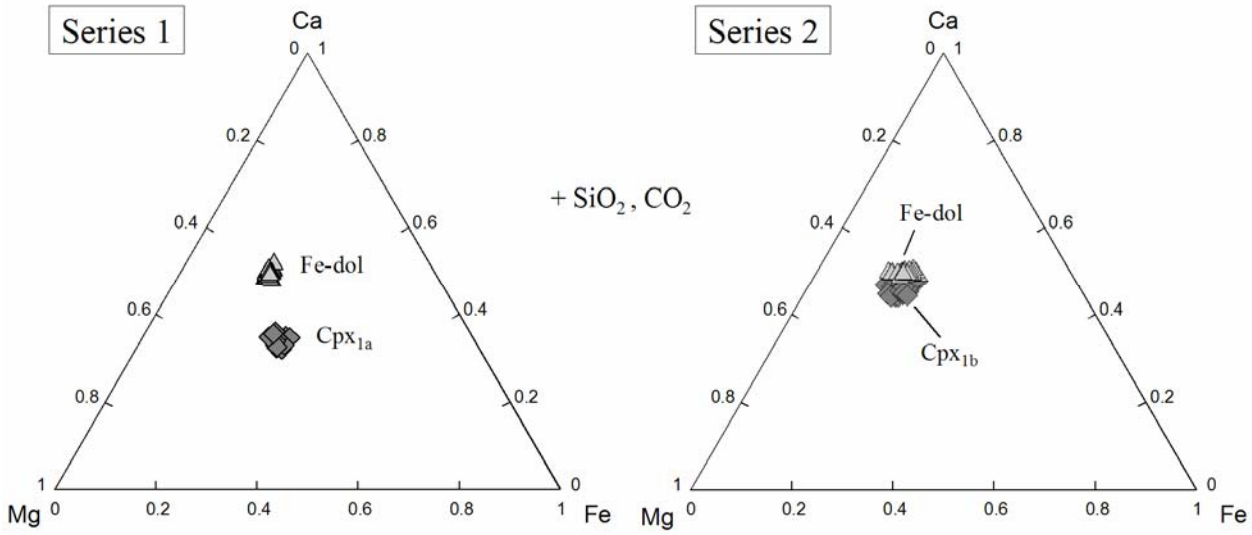


Fig. 3.5: cation repartition in the decarbonated samples of the two series of experiments. Fe-dol = ferroan dolomite, cpx_1 = clinopyroxene formed by the decarbonation reaction (1a = series 1; 1b = series 2).

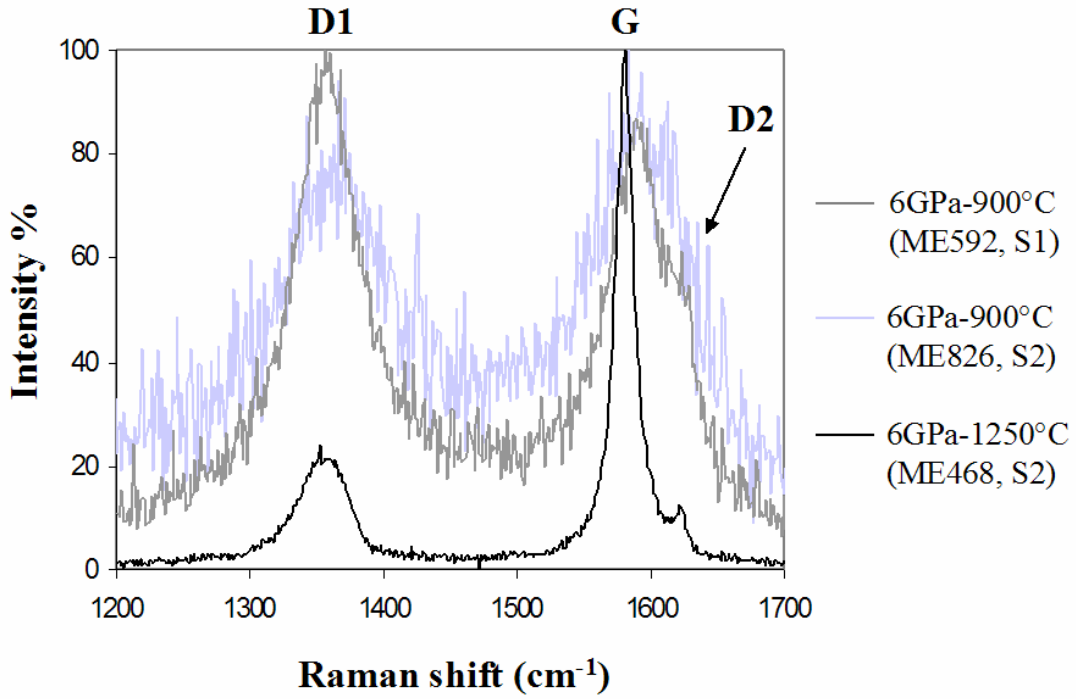


Fig. 3.6: Raman spectra of graphite in the two series of experiments (S1 = series 1, S2 = series 2).

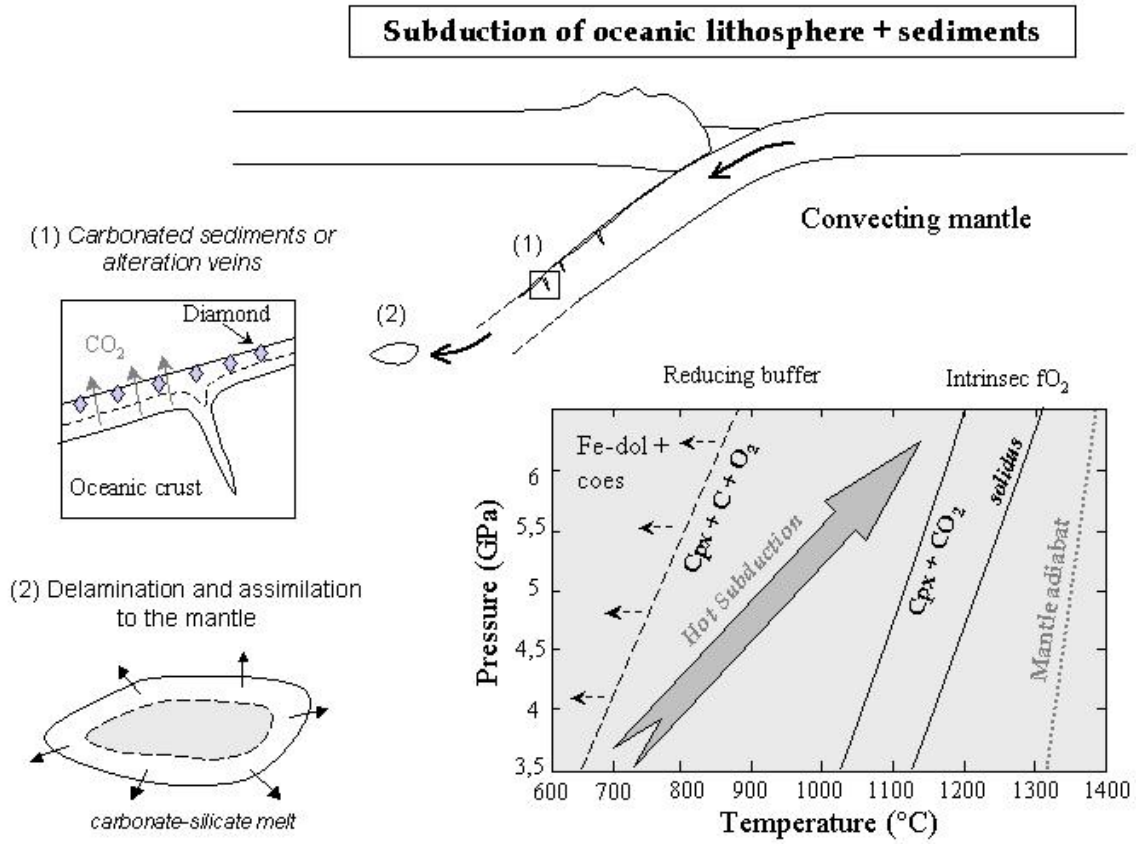


Fig. 3.7: Pressure – temperature diagram comparing the destabilization conditions of the Fe-dolomite + coesite assemblage at intrinsic fO_2 and reducing conditions imposed by the MMO buffer.

Table 3.3a: composition of the carbonate phases in the low temperature non-decarbonated samples of series 1. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms.

Run #	**ME625**	**ME710**	**ME614**						
Pressure	**4.25GPa**	**4.25GPa**	**5.5GPa**						
Temperature	**800°C**	**950°C**	**800°C**						
Phase	**Fe-dol**	**Fe-dol**	**Fe-dol**	**Fe-mc**			**Arag**		
n	**8**	**12**	**13**	**3**			**3**		
Na_2O	0.01 (0.01)	0.03 (0.02)	0.01 (0.02)	0.02	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00
MgO	13.65 (0.95)	13.42 (0.70)	13.60 (0.87)	27.54	26.05	26.13	0.62	0.22	0.51
CaO	27.75 (0.56)	27.85 (0.23)	27.84 (0.24)	2.45	6.60	7.81	54.09	55.75	53.87
TiO_2	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr_2O_3	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	12.30 (1.42)	12.49 (0.79)	11.92 (1.23)	24.58	22.68	21.74	0.91	0.61	0.66
MnO	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MoO_3	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
SiO_2	0.04 (0.04)	0.04 (0.03)	0.26 (0.86)	0.01	0.07	0.97	0.24	0.11	0.00
Al_2O_3	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)	0.01 (0.01)	0.05	0.17	0.02	0.00	0.00	0.00
Total	53.77 (0.71)	53.86 (0.48)	53.65 (0.32)	54.69	55.61	56.67	55.89	56.75	55.05
Na	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.34 (0.02)	0.33 (0.01)	0.33 (0.02)	0.64	0.59	0.58	0.02	0.01	0.01
Ca	0.49 (0.01)	0.49 (0.00)	0.49 (0.01)	0.04	0.11	0.12	0.96	0.98	0.98
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.17 (0.02)	0.17 (0.01)	0.16 (0.02)	0.32	0.29	0.27	0.01	0.01	0.01
Mn	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Si	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.01)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
XCa	0.49 (0.01)	0.49 (0.00)	0.50 (0.00)	0.04	0.11	0.13	0.97	0.99	0.98
XFe	0.17 (0.02)	0.17 (0.01)	0.17 (0.02)	0.32	0.29	0.28	0.01	0.01	0.01
XMg	0.34 (0.02)	0.33 (0.01)	0.34 (0.02)	0.64	0.60	0.59	0.02	0.01	0.01
Mg#	0.66 (0.04)	0.66 (0.02)	0.67 (0.04)	0.67	0.67	0.68	0.55	0.39	0.58

Table 3.3b: composition of the carbonate phases in the low temperature non-decarbonated samples of series 1. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms.

Run #	**ME619**								**ME645**	**ME708**
Pressure	**6 GPa**								**6 GPa**	**6 GPa**
Temperature	**800°C**								**1000°C**	**1100°C**
Phase	**Arag**				**Fe-mc**			**Arag+Fe-mc**	**Fe-dol**	**Fe-dol**
n	**4**				**3**			**3**	**4**	**8**
Na_2O	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.01	0.02 (0.03)	0.03 (0.04)	0.01 (0.01)
MgO	4.97	5.15	5.51	1.59	26.21	26.87	26.86	13.43 (0.10)	13.57 (0.27)	13.29 (0.37)
CaO	47.74	48.45	48.54	52.09	9.95	3.72	5.08	27.26 (0.95)	27.72 (0.61)	27.72 (0.35)
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.02 (0.02)
Cr_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)
FeO	1.92	1.46	1.41	1.51	19.14	24.07	22.52	12.89 (0.70)	12.63 (0.30)	12.37 (0.48)
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
MoO_3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)
SiO_2	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.25 (0.20)	0.11 (0.10)	0.03 (0.04)
Al_2O_3	0.03	0.02	0.00	0.01	0.04	0.04	0.00	0.05 (0.01)	0.10 (0.16)	0.01 (0.01)
Total	54.68	55.13	55.50	55.27	55.34	54.71	54.50	53.91 (0.10)	54.15 (0.30)	53.46 (0.57)
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg	0.12	0.13	0.13	0.04	0.59	0.62	0.62	0.33 (0.00)	0.33 (0.01)	0.33 (0.01)
Ca	0.85	0.85	0.85	0.94	0.16	0.06	0.08	0.48 (0.02)	0.49 (0.01)	0.50 (0.00)
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.03	0.02	0.02	0.02	0.24	0.31	0.29	0.18 (0.01)	0.17 (0.00)	0.17 (0.01)
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mo	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
XCa	0.85	0.85	0.85	0.94	0.16	0.06	0.08	0.49 (0.01)	0.49 (0.01)	0.50 (0.00)
XFe	0.03	0.02	0.02	0.02	0.24	0.31	0.29	0.18 (0.01)	0.17 (0.00)	0.17 (0.01)
XMg	0.12	0.13	0.13	0.04	0.59	0.62	0.62	0.33 (0.00)	0.33 (0.01)	0.33 (0.01)
Mg#	0.82	0.86	0.87	0.65	0.71	0.67	0.68	0.65 (0.01)	0.66 (0.01)	0.66 (0.01)

Table 3.4: composition of carbonate and silicate phases in the decarbonated samples of Series 1. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms.

Run #	**ME831**		**ME832**	
Pressure	**4.25 GPa**		**6 GPa**	
Temperature	**1100°C**		**1200°C**	
Phase	**Fe-dol**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**
n	**17**	**12**	**10**	**5**
Na_2O	0.02 (0.02)	0.15 (0.03)	0.02 (0.02)	0.16 (0.04)
MgO	13.36 (0.48)	13.09 (0.76)	13.30 (0.22)	13.35 (0.65)
CaO	28.00 (0.61)	16.29 (0.62)	28.22 (0.28)	16.53 (1.07)
TiO_2	0.01 (0.02)	0.07 (0.04)	0.01 (0.01)	0.05 (0.04)
Cr_2O_3	0.02 (0.02)	0.04 (0.03)	0.02 (0.02)	0.04 (0.04)
FeO	11.95 (0.29)	15.79 (0.68)	11.87 (0.33)	14.80 (0.71)
MnO	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
MoO_3	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
SiO_2	0.06 (0.09)	54.66 (1.93)	0.28 (0.41)	54.57 (2.67)
Al_2O_3	0.03 (0.02)	0.25 (0.04)	0.01 (0.01)	0.35 (0.11)
Total	53.44 (0.59)	100.33 (1.06)	53.71 (0.55)	99.85 (0.64)
Na	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)
Mg	0.33 (0.01)	0.37 (0.02)	0.33 (0.01)	0.37 (0.02)
Ca	0.50 (0.01)	0.33 (0.02)	0.50 (0.01)	0.33 (0.03)
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.17 (0.00)	0.25 (0.01)	0.16 (0.00)	0.23 (0.01)
Mn	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
Mo	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	1.02 (0.02)	0.00 (0.01)	1.02 (0.03)
Al	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)
Mg#	0.67 (0.01)	0.60 (0.01)	0.67 (0.01)	0.62 (0.01)

Table 3.5: composition of carbonate and silicate phases in the decarbonated samples of Series 2. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms.

Run #	**ME504**		**ME826**		**ME505**		**ME484**		**ME471**	
Pressure	**4.25 GPa**		**6 GPa**		**6 GPa**		**6 GPa**		**6 GPa**	
Temperature	**950°C**		**900°C**		**1050°C**		**1100°C**		**1150°C**	
Phase	**Fe-dol**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**
n	**10**	**13**	**15**	**11**	**3**	**4**	**4**	**4**	**4**	**3**
Na_2O	0.01 (0.02)	0.17 (0.07)	0.01 (0.01)	0.06 (0.07)	0.03 (0.02)	0.12 (0.05)	0.01 (0.02)	0.13 (0.05)	0.03 (0.03)	0.32 (0.19)
MgO	13.26 (0.86)	11.86 (0.53)	13.39 (0.87)	11.72 (0.76)	12.77 (0.55)	12.51 (0.40)	12.94 (0.60)	13.12 (0.18)	13.04 (0.23)	13.16 (0.35)
CaO	27.92 (0.20)	21.95 (0.29)	27.61 (0.42)	22.55 (1.05)	27.52 (0.56)	22.89 (0.59)	27.36 (0.19)	21.72 (0.39)	27.22 (0.10)	21.70 (0.44)
TiO_2	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)	0.00 (0.01)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)
Cr_2O_3	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)	0.00 (0.01)	0.05 (0.04)	0.01 (0.01)	0.04 (0.03)	0.01 (0.01)	0.12 (0.11)
FeO	12.60 (1.14)	12.15 (0.51)	12.40 (1.34)	10.58 (1.15)	12.77 (0.49)	10.50 (0.38)	12.71 (0.55)	11.41 (0.48)	12.75 (0.47)	10.85 (0.63)
MnO	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
MoO_3	0.07 (0.08)	0.14 (0.29)	0.03 (0.04)	0.17 (0.26)	0.03 (0.02)	0.03 (0.04)	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.00 (0.00)	0.04 (0.04)
SiO_2	0.04 (0.03)	53.35 (1.53)	0.05 (0.08)	54.65 (2.89)	0.02 (0.04)	52.47 (0.82)	0.03 (0.05)	52.55 (0.56)	0.01 (0.01)	52.55 (1.41)
Al_2O_3	0.01 (0.01)	0.13 (0.09)	0.01 (0.01)	0.09 (0.07)	0.01 (0.02)	0.12 (0.03)	0.02 (0.02)	0.12 (0.04)	0.00 (0.00)	0.51 (0.39)
Total	53.93 (0.40)	99.79 (1.08)	53.54 (0.62)	99.86 (1.04)	53.17 (0.31)	98.69 (1.02)	53.10 (0.23)	99.11 (0.59)	53.08 (0.39)	99.24 (1.13)
Na	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)
Mg	0.33 (0.02)	0.33 (0.02)	0.33 (0.02)	0.33 (0.02)	0.32 (0.01)	0.36 (0.01)	0.32 (0.01)	0.37 (0.00)	0.33 (0.01)	0.37 (0.00)
Ca	0.50 (0.00)	0.44 (0.01)	0.49 (0.00)	0.45 (0.03)	0.50 (0.01)	0.47 (0.02)	0.49 (0.01)	0.44 (0.01)	0.49 (0.00)	0.44 (0.02)
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.17 (0.02)	0.19 (0.01)	0.17 (0.02)	0.17 (0.02)	0.18 (0.01)	0.17 (0.00)	0.18 (0.01)	0.18 (0.01)	0.18 (0.01)	0.17 (0.01)
Mn	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
Mo	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	1.01 (0.02)	0.00 (0.00)	1.02 (0.03)	0.00 (0.00)	1.00 (0.01)	0.00 (0.00)	1.00 (0.01)	0.00 (0.00)	0.99 (0.01)
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)
Mg#	0.65 (0.03)	0.63 (0.01)	0.66 (0.04)	0.66 (0.04)	0.64 (0.02)	0.68 (0.01)	0.64 (0.02)	0.67 (0.01)	0.65 (0.01)	0.68 (0.02)

Table 3.6a: composition of carbonate and silicate phases in the melted samples of Series 1. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms. CPM = carbonate part of the quenched melt. CpxDendr = clinopyroxene dendrites.

Run #	**ME380**			**ME384**		
Pressure	**4.25 GPa**			**5.5 GPa**		
Temperature	**1250°C**			**1300°C**		
Phase	**Arag**	**CPM**	**Cpx**	**Fe-dol**	**CPM**	**CpxDendr**
n	**4**	**10**	**15**	**10**	**10**	**6**
Na_2O	n.a.	0,00 (0.00)	0,01 (0.02)	0,03 (0.02)	0,01 (0.01)	0,21 (0.07)
MgO	7,41 (0.17)	4,84 (0.88)	14,39 (0.32)	14,15 (0.70)	9,88 (0.40)	3,93 (0.37)
CaO	38,36 (0.70)	43,54 (2.31)	19,63 (0.85)	27,42 (0.48)	34,16 (1.04)	12,41 (2.83)
TiO_2	n.a.	0,00 (0.01)	0,01 (0.01)	0,02 (0.03)	0,02 (0.02)	0,36 (0.04)
Cr_2O_3	n.a.	0,04 (0.03)	0,01 (0.02)	0,02 (0.02)	0,03 (0.04)	0,04 (0.03)
FeO	8,97 (0.13)	4,63 (1.47)	11,85 (0.63)	11,58 (0.60)	8,80 (0.75)	31,02 (3.04)
MnO	0,31 (0.02)	0,22 (0.05)	0,21 (0.03)	0,08 (0.13)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)
MoO_3	n.a.	n.a.	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)
SiO_2	1,65 (0.55)	0,14 (0.21)	52,67 (0.64)	0,03 (0.02)	0,44 (0.42)	44,39 (2.58)
Al_2O_3	0,12 (0.01)	0,03 (0.03)	0,23 (0.09)	0,02 (0.02)	0,05 (0.04)	2,52 (0.37)
Total	56,82 (0.52)	53,42 (0.63)	99,02 (0.93)	53,33 (0.51)	53,38 (0.63)	94,88 (2.15)
Na	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,01 (0.00)
Mg	0,17 (0.00)	0,12 (0.02)	0,41 (0.01)	0,35 (0.01)	0,25 (0.01)	0,13 (0.01)
Ca	0,65 (0.02)	0,80 (0.05)	0,40 (0.02)	0,49 (0.01)	0,61 (0.02)	0,29 (0.07)
Ti	n.a.	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,01 (0.00)
Cr	n.a.	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)
Fe	0,12 (0.00)	0,07 (0.02)	0,19 (0.01)	0,16 (0.01)	0,12 (0.01)	0,56 (0.05)
Mn	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)
Mo	n.a.	n.a.	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)
Si	0,03 (0.01)	0,00 (0.00)	1,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,01 (0.01)	0,96 (0.03)
Al	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,01 (0.00)	0,00 (0.00)	0,00 (0.00)	0,06 (0.01)
Mg#	0,60 (0.00)	0,65 (0.03)	0,68 (0.01)	0,68 (0.02)	0,67 (0.02)	0,18 (0.02)

Table 3.6b: composition of carbonate and silicate phases in the melted samples of Series 1. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms. CPM = carbonate part of the quenched melt. CpxDendr = clinopyroxene dendrites.

Run #	**ME382**				**ME398**	
Pressure	**5.5 GPa**				**5.5 GPa**	
Temperature	**1350°C**				**1425°C**	
Phase	**Fe-dol**	**CPM**	**CpxDendr**	**Melt**	**Melt**	**Cpx**
n	**4**	**2**	**4**	**8**	**4**	**4**
Na_2O	n.a.	n.a.	0.22 (0.14)	0.04 (0.02)	0.07 (0.03)	0.02 (0.02)
MgO	14.90 (0.79)	10.03 (0.32)	4.90 (0.46)	9.61 (0.06)	13.46 (0.09)	21.24 (0.26)
CaO	26.88 (0.73)	33.89 (0.25)	11.50 (1.96)	30.97 (0.46)	29.12 (0.34)	12.35 (0.38)
TiO_2	n.a.	n.a.	0.38 (0.06)	n.a.	0.01 (0.02)	0.02 (0.01)
Cr_2O_3	n.a.	n.a.	0.06 (0.04)	n.a.	0.03 (0.07)	0.05 (0.01)
FeO	11.40 (0.33)	9.26 (0.23)	32.93 (2.62)	11.38 (0.42)	8.90 (0.38)	10.45 (0.12)
MnO	0.29 (0.09)	0.20 (0.04)	0.25 (0.03)	n.a.	0.23 (0.02)	0.25 (0.01)
MoO_3	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)
SiO_2	0.07 (0.03)	0.50 (0.42)	44.28 (0.78)	3.49 (0.63)	6.41 (0.45)	54.96 (0.29)
Al_2O_3	0.07 (0.03)	0.07 (0.08)	2.00 (0.21)	0.20 (0.05)	0.10 (0.01)	0.24 (0.09)
Total	53.61 (0.30)	53.94 (0.23)	96.53 (0.88)	55.71 (0.67)	58.32 (0.61)	99.58 (0.39)
Na	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg	0.37 (0.02)	0.25 (0.01)	0.16 (0.01)	0.22 (0.00)	0.28 (0.00)	0.58 (0.01)
Ca	0.47 (0.01)	0.60 (0.00)	0.26 (0.05)	0.52 (0.02)	0.43 (0.01)	0.24 (0.01)
Ti	n.a.	n.a.	0.01 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.16 (0.01)	0.13 (0.00)	0.59 (0.05)	0.15 (0.00)	0.10 (0.00)	0.16 (0.00)
Mn	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mo	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.95 (0.01)	0.05 (0.01)	0.09 (0.01)	1.00 (0.00)
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.05 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)
Mg#	0.70 (0.02)	0.66 (0.00)	0.21 (0.03)	0.60 (0.01)	0.73 (0.01)	0.78 (0.00)

Table 3.7a: composition of carbonate and silicate phases in the melted samples of Series 2. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms.

Run #	**ME470**		**ME464**		**ME483**	
Pressure	**4.25 GPa**		**4.25 GPa**		**5 GPa**	
Temperature	**1050°C**		**1150°C**		**1150°C**	
Phase	**Fe-dol**	**Cpx**	**Arag**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Cpx**
n	**6**	**6**	**5**	**5**	**10**	**10**
Na_2O	0.01 (0.02)	0.09 (0.05)	0.01 (0.02)	0.05 (0.03)	0.01 (0.02)	0.09 (0.06)
MgO	10.45 (1.34)	13.98 (0.34)	2.15 (0.48)	13.14 (0.83)	10.40 (0.97)	14.35 (0.65)
CaO	33.11 (2.00)	18.31 (0.94)	51.23 (1.12)	21.58 (0.88)	32.87 (1.95)	18.18 (0.79)
TiO_2	0.00 (0.01)	0.00 (0.00)	0.02 (0.03)	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	0.02 (0.02)
Cr_2O_3	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.02 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)
FeO	9.61 (0.84)	14.48 (0.93)	3.08 (0.44)	11.46 (0.62)	9.90 (0.89)	14.02 (0.90)
MnO	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
MoO_3	0.02 (0.04)	0.04 (0.03)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.04 (0.05)	0.08 (0.10)
SiO_2	0.04 (0.03)	52.67 (0.70)	0.04 (0.03)	52.73 (0.45)	0.03 (0.02)	53.06 (1.11)
Al_2O_3	0.01 (0.01)	0.17 (0.10)	0.01 (0.02)	0.09 (0.06)	0.01 (0.01)	0.17 (0.06)
Total	53.27 (0.45)	99.75 (0.67)	56.56 (1.65)	99.09 (0.42)	53.30 (0.49)	99.97 (1.37)
Na	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg	0.26 (0.03)	0.39 (0.01)	0.05 (0.01)	0.37 (0.02)	0.26 (0.02)	0.40 (0.01)
Ca	0.60 (0.04)	0.37 (0.02)	0.90 (0.01)	0.44 (0.02)	0.60 (0.03)	0.37 (0.01)
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.14 (0.01)	0.23 (0.02)	0.04 (0.01)	0.18 (0.01)	0.14 (0.01)	0.22 (0.02)
Mn	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mo	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	1.00 (0.00)	0.00 (0.00)	1.00 (0.00)	0.00 (0.00)	1.00 (0.01)
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg#	0.66 (0.01)	0.63 (0.02)	0.55 (0.02)	0.67 (0.02)	0.65 (0.01)	0.65 (0.02)

Table 3.7b: composition of carbonate and silicate phases in the melted samples of Series 2. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms. CPM = carbonate part of the quenched melt. CpxDendr = clinopyroxene dendrites.

Run #	**ME474**				**ME517**				**ME469**	
Pressure	**5.5 GPa**				**5.5 GPa**				**5.5 GPa**	
Temperature	**1150°C**				**1250°C**				**1300°C**	
Phase	**Fe-dol**	**CPM**	**Cpx**	**CpxDendr**	**Fe-dol**	**CPM**	**Cpx**	**CpxDendr**	**Melt**	**Cpx**
n	**2**	**3**	**4**	**4**	**4**	**3**	**6**	**2**	**3**	**3**
Na_2O	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)	0.11 (0.07)	0.16 (0.09)	0.04 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	0.08 (0.01)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)
MgO	13.85 (0.49)	8.25 (0.49)	14.54 (0.46)	6.77 (2.63)	14.45 (0.27)	8.82 (0.38)	15.29 (0.56)	6.89 (1.38)	6.61 (0.50)	15.00 (0.12)
CaO	27.55 (0.24)	35.26 (1.82)	20.23 (0.82)	13.14 (2.46)	27.96 (0.26)	35.59 (0.43)	17.78 (0.59)	11.64 (3.22)	40.08 (1.61)	19.46 (0.99)
TiO_2	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.03 (0.02)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.01 (0.00)	0.01 (0.02)	0.00 (0.00)
Cr_2O_3	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.05 (0.01)	0.03 (0.02)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.04 (0.03)	0.01 (0.00)	0.02 (0.02)	0.01 (0.01)
FeO	11.70 (0.70)	8.93 (0.62)	11.42 (0.06)	28.80 (2.55)	10.42 (0.12)	8.62 (0.91)	12.45 (0.38)	31.73 (3.94)	7.31 (0.50)	11.61 (0.47)
MnO	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
MoO_3	0.02 (0.03)	0.10 (0.06)	0.03 (0.03)	0.33 (0.36)	0.02 (0.03)	0.27 (0.23)	0.03 (0.02)	0.12 (0.07)	0.47 (0.16)	0.01 (0.01)
SiO_2	0.01 (0.01)	0.37 (0.28)	53.53 (0.29)	49.41 (1.12)	0.04 (0.03)	0.81 (0.69)	52.84 (1.10)	44.18 (1.49)	0.58 (0.48)	53.54 (0.39)
Al_2O_3	0.02 (0.00)	0.02 (0.03)	0.22 (0.06)	0.64 (0.15)	0.02 (0.02)	0.09 (0.05)	0.06 (0.03)	0.12 (0.00)	0.04 (0.03)	0.06 (0.02)
Total	53.18 (0.50)	52.96 (1.05)	100.14 (0.32)	99.31 (1.23)	52.95 (0.46)	54.21 (1.26)	98.52 (1.56)	94.77 (0.76)	55.13 (1.20)	99.70 (0.80)
Na	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg	0.34 (0.01)	0.21 (0.02)	0.41 (0.01)	0.20 (0.08)	0.36 (0.00)	0.22 (0.01)	0.43 (0.01)	0.22 (0.05)	0.16 (0.02)	0.42 (0.01)
Ca	0.49 (0.00)	0.65 (0.02)	0.40 (0.02)	0.28 (0.06)	0.50 (0.00)	0.63 (0.02)	0.36 (0.02)	0.27 (0.08)	0.71 (0.01)	0.39 (0.02)
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.16 (0.01)	0.13 (0.01)	0.18 (0.00)	0.49 (0.04)	0.14 (0.00)	0.12 (0.01)	0.20 (0.01)	0.58 (0.07)	0.10 (0.01)	0.18 (0.01)
Mn	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	n.a.	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	n.a.	0.00 (0.00)
Mo	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	1.00 (0.00)	1.00 (0.01)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	1.00 (0.00)	0.96 (0.03)	0.01 (0.01)	1.00 (0.00)
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.02 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg#	0.68 (0.02)	0.62 (0.01)	0.69 (0.01)	0.29 (0.09)	0.71 (0.01)	0.65 (0.03)	0.69 (0.01)	0.28 (0.07)	0.62 (0.00)	0.70 (0.01)

Table 3.7c: composition of carbonate and silicate phases in the melted samples of Series 2. n is the number of analyses. Atomic formula are calculated with 3 oxygen atoms. CPM = carbonate part of the quenched melt. CpxDendr = clinopyroxene dendrites.

Run #	**ME485**		**ME468**		**ME512**			
Pressure	**6 GPa**		**6 GPa**		**6 GPa**			
Temperature	**1200°C**		**1250°C**		**1300°C**			
Phase	**Fe-dol**	**Cpx**	**Melt**	**Cpx**	**CPM**	**Melt**	**Cpx**	**CpxDendr**
n	**12**	**8**	**3**	**9**	**9**	**3**	**10**	**5**
Na_2O	0.01 (0.02)	0.06 (0.02)	0.03 (0.03)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	0.04 (0.02)	0.01 (0.01)	0.03 (0.01)
MgO	12.66 (0.65)	14.00 (0.22)	8.07 (0.08)	16.92 (0.57)	9.38 (0.73)	7.28 (0.06)	15.89 (0.55)	7.81 (0.78)
CaO	28.91 (0.98)	19.61 (0.26)	26.69 (0.11)	18.56 (1.55)	34.26 (1.12)	26.55 (0.37)	20.15 (0.37)	16.30 (1.66)
TiO_2	0.02 (0.03)	0.00 (0.00)	0.03 (0.02)	0.00 (0.00)	0.02 (0.04)	0.02 (0.03)	0.01 (0.02)	0.00 (0.00)
Cr_2O_3	0.01 (0.02)	0.02 (0.02)	0.01 (0.02)	0.03 (0.02)	0.01 (0.01)	0.01 (0.03)	0.01 (0.02)	0.00 (0.01)
FeO	11.81 (0.37)	12.81 (0.38)	11.66 (0.38)	9.89 (0.96)	9.02 (0.81)	11.84 (0.38)	9.69 (0.34)	24.42 (1.38)
MnO	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
MoO_3	0.08 (0.12)	0.02 (0.02)	4.62 (0.38)	0.02 (0.02)	0.38 (0.39)	2.24 (0.50)	0.04 (0.06)	0.37 (0.21)
SiO_2	0.03 (0.03)	52.66 (0.85)	14.20 (0.71)	53.58 (0.94)	1.58 (1.79)	9.09 (0.18)	53.77 (0.91)	47.19 (1.07)
Al_2O_3	0.01 (0.01)	0.09 (0.06)	0.44 (0.03)	0.06 (0.02)	0.27 (0.40)	2.88 (0.22)	0.03 (0.02)	0.16 (0.20)
Total	53.53 (0.55)	99.28 (1.01)	65.75 (1.29)	99.08 (1.17)	54.92 (1.52)	59.94 (1.17)	99.61 (1.17)	96.28 (1.75)
Na	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mg	0.31 (0.02)	0.40 (0.00)	0.14 (0.00)	0.47 (0.01)	0.22 (0.02)	0.14 (0.00)	0.44 (0.01)	0.24 (0.02)
Ca	0.52 (0.02)	0.40 (0.01)	0.33 (0.01)	0.37 (0.03)	0.59 (0.04)	0.38 (0.00)	0.40 (0.01)	0.36 (0.03)
Ti	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Cr	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Fe	0.16 (0.00)	0.20 (0.01)	0.11 (0.00)	0.15 (0.02)	0.12 (0.01)	0.13 (0.00)	0.15 (0.01)	0.42 (0.03)
Mn	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Mo	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.02 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
Si	0.00 (0.00)	1.00 (0.00)	0.17 (0.00)	1.00 (0.00)	0.02 (0.03)	0.12 (0.00)	1.00 (0.00)	0.98 (0.01)
Al	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.01 (0.01)	0.05 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.01)
Mg#	0.66 (0.01)	0.66 (0.01)	0.55 (0.01)	0.75 (0.01)	0.65 (0.03)	0.52 (0.01)	0.74 (0.01)	0.36 (0.03)

3- Expériences de nucléation de diamants

Les expériences décrites au paragraphe 2 n'ont pas permis de former des diamants, mais ont conduit à la formation de graphite métastable dans le champ de stabilité du diamant. J'ai cependant réalisé quelques expériences à plus haute pression / température afin de tester la nucléation des diamants dans un liquide carbonaté – silicaté formé par la fusion du mélange Fe-dolomite + quartz.

3-1 Protocole expérimental

Le tampon Mo/MoO_2 n'est pas adapté aux expériences à très haute température (voir paragraphe 2). Les expériences de cette partie ont donc été réalisées avec une fugacité d'oxygène intrinsèque (voir Série 1), considérée comme relativement oxydante. L'échantillon de départ utilisé pour ces expériences est similaire aux expériences précédentes : il s'agit d'un mélange de Fe-dolomite (74,8 wt%) et de quartz (25,2 wt%). Une liste des expériences réalisées et leurs conditions P – T est donnée dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : conditions de pression – température des expériences de nucléation de diamants

Run #	Assemblage	Pression (GPa)	Température (°C)	Durée	Diamant
ME655	14M	14	1600	20h30	O
ME671	18M	8,5	1600	46 min	O
ME672	18M	8,5	1500	20h30	N
ME673	18M	8,5	1400	96h	N

3-2 Résultats

Les quatre échantillons montrent la présence de liquide carbonaté – silicaté en grande proportion (Figure 3.8). La dolomite ferrifère n'est présente que jusqu'à 1400°C. La stishovite (forme de haute pression de la coesite) est présente dans tous les échantillons. La texture des échantillons ME673 et ME672 montre la présence d'un gradient de température.

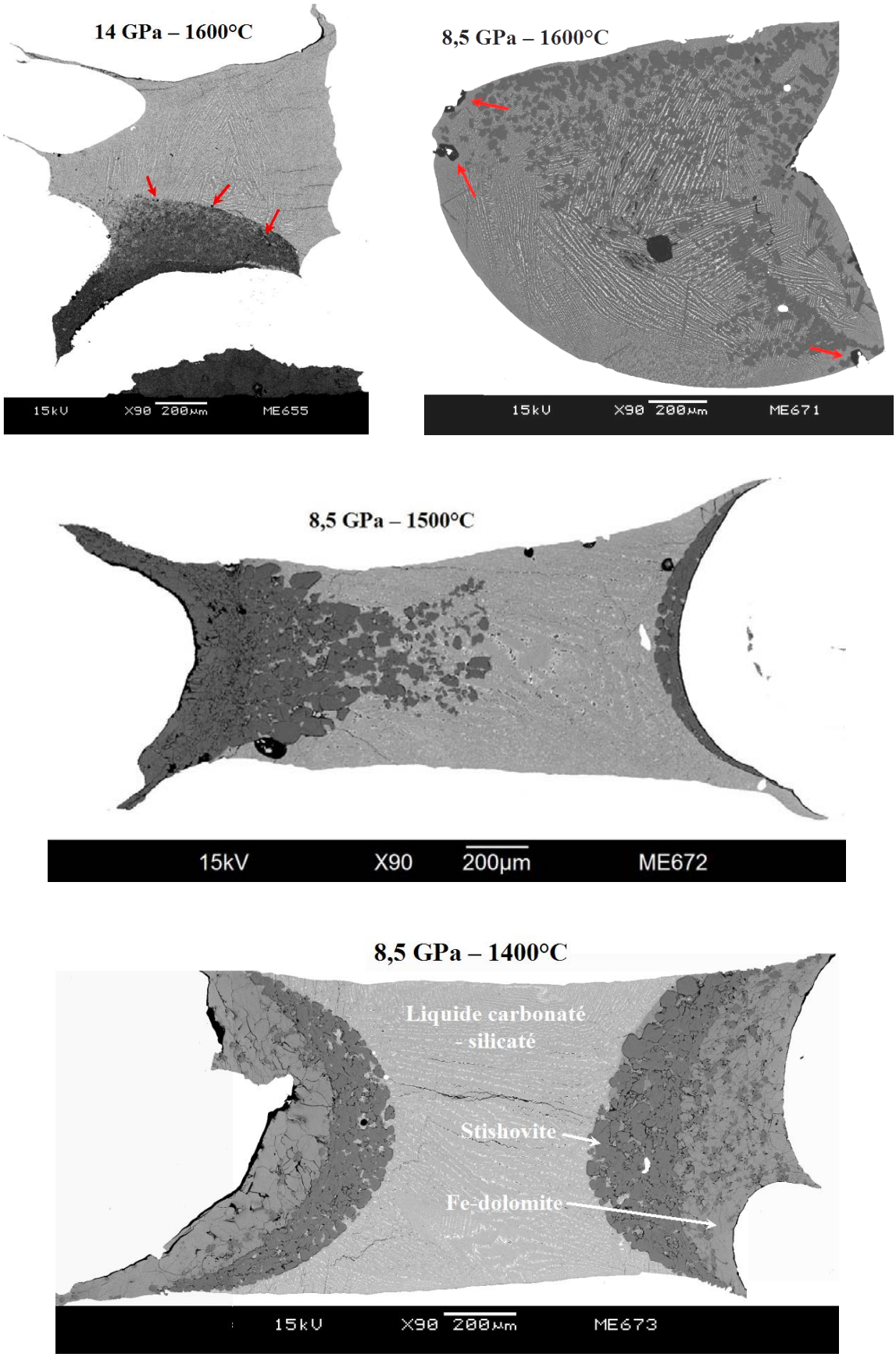


Figure 3.8 : image MEB (électrons rétrodiffusés) des expériences de nucléation de diamants (flèches rouges).

Seules les expériences réalisées à 1600°C ont conduit à la formation de diamant. Ces diamants présentent de nombreuses macles, et mesurent jusqu'à ~100µm (Figure 3.9).

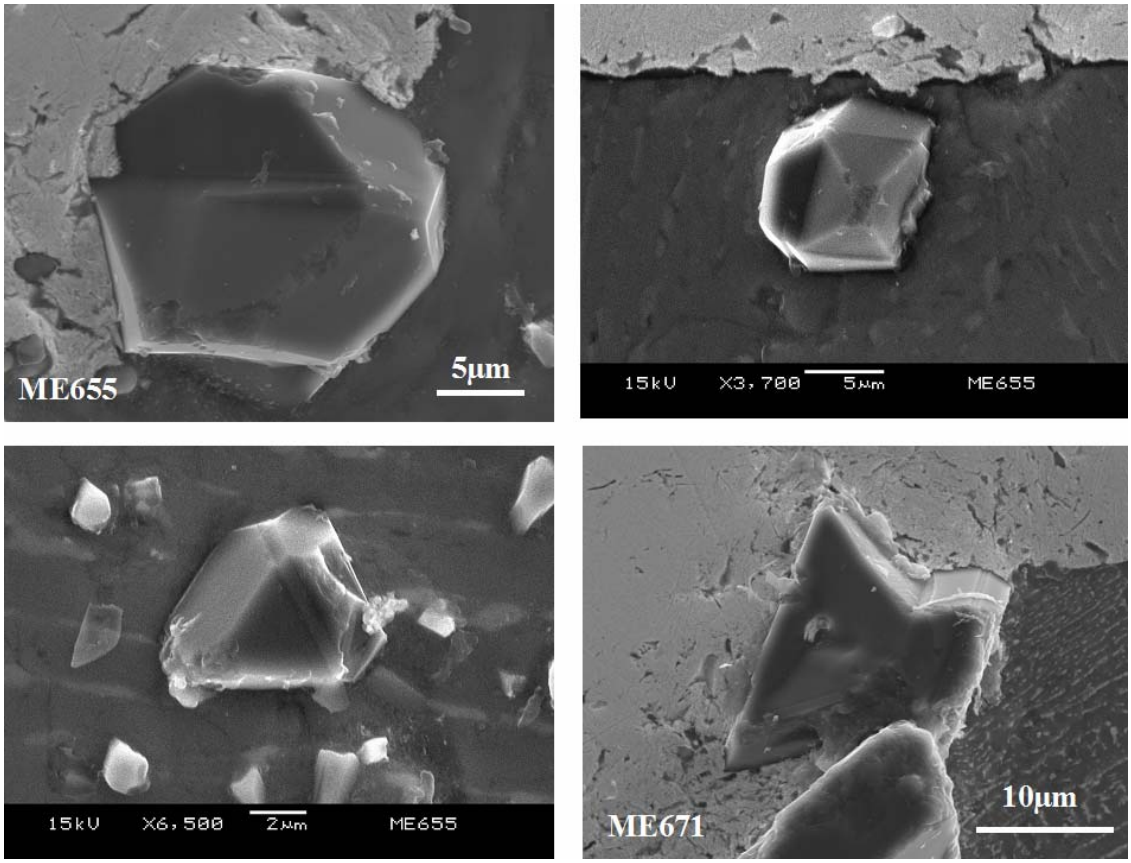


Figure 3.9 : image MEB (électrons secondaires) de diamants contenus dans les échantillons ME655 (14 GPa – 1600°C) et ME671 (8,5 GPa – 1600°C)

On note cependant que dans ces expériences, les capsules en AuPd ont partiellement fondu au contact de l'échantillon. Des billes de AuPd sont présentes dans le liquide carbonaté – silicaté, dont certaines sont au cœur de diamants (Figure 3.10). Par ailleurs, les liquides contenus dans les échantillons à diamants contiennent du tungstène (Tableau 3.9).

Tableau 3.9 : analyse microsonde en mode balayage (sur une zone de largeur ~30µm) du liquide carbonaté – silicaté dans l'échantillon ME671 (8,5 GPa – 1600°C) en wt %.

n = 4	**MgO**	**FeO**	**CaO**	**Re_2O_7**	**WO_3**	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Total**
Moyenne	14,04	4,22	24,46	0,06	12,22	6,58	0,15	61,74
Ecart – type	0,36	0,34	0,18	0,05	1,18	0,19	0,03	0,61

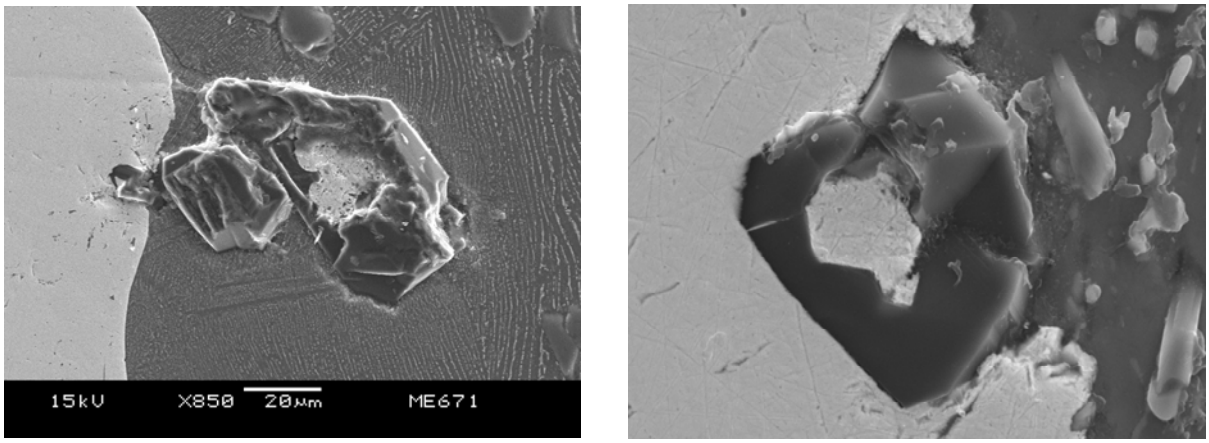


Figure 3.10 : images MEB (électrons secondaires) de diamants ayant cristallisé à partir d'un germe de AuPd (gris clair) dans un liquide carbonaté – silicaté à 8,5 GPa – 1600°C.

3-3 Discussion

L'étanchéité des capsules utilisées pour ces 4 expériences est fortement compromise en raison de leur fusion partielle. L'observation des thermocouples montre aussi qu'ils ont subi une forte oxydation (Figure 3.11). Les conditions d'oxydoréduction de ces échantillons sont donc inconnues. Il est cependant clair que les diamants ont cristallisé par un phénomène de nucléation hétérogène. De plus, la présence de tungstène (issu du thermocouple) dans les liquides carbonaté – silicatés a probablement servi à la réduction du liquide en diamant.

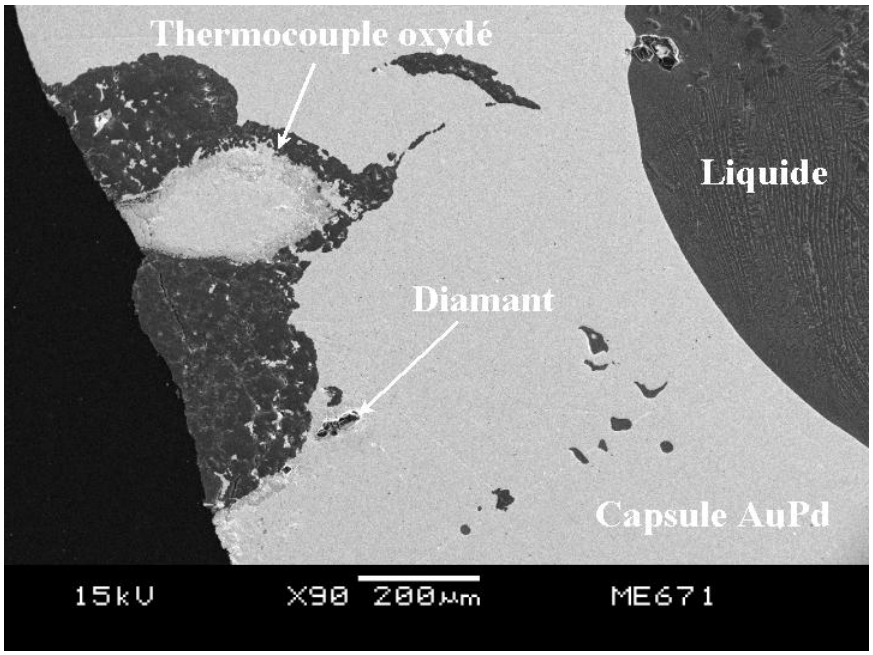


Figure 3.11 : image MEB (électrons secondaires) de l'oxydation du thermocouple à 8,5 GPa – 1600°C.

4- Discussion et perspectives

4-1 Stabilité des sédiments carbonatés subductés

Les expériences menées au cours de cette étude ont permis de montrer que la présence de fer dans les carbonates contenus dans les sédiments ou dus à l'altération de la croûte océanique diminue leur température de décarbonatation ainsi que leur température de fusion. Des expériences à plus basse pression (<4,25 GPa) seraient nécessaires afin de déterminer à partir de quelle profondeur l'assemblage carbonate + quartz n'est plus stable. La présence de veines d'altération dans les basaltes océaniques subductés peut cependant permettre, en théorie, de recycler les carbonates en profondeur, jusqu'au domaine de stabilité des diamants. Les processus de diffusion chimique / d'infiltration à l'interface slab / manteau sont donc essentiels.

4-2 Formation du diamant en zone de subduction

Les expériences réalisées avec le tampon Mo/MoO_2 ont montré que les carbonates portés par le slab sont déstabilisés à plus faible température en conditions réductrices. Il serait intéressant de réaliser le même type d'expériences en utilisant d'autres tampons réducteurs, d'autant plus que celui-ci n'est pas adapté aux expériences de fusion. Une réduction des carbonates a également été observé à basse pression, formant du graphite métastable dans le champ de stabilité du diamant. L'utilisation de germes de nucléation pourrait permettre de faire cristalliser des diamants dans ce type d'expériences. Les expériences de nucléation de diamant à très haute pression ont permis de montrer qu'ils pouvaient cristalliser à partir d'un liquide formé par la fusion de l'assemblage Fe-dolomite + quartz, uniquement au dessus de 1600°C. De plus, les diamants formés ont cristallisé à partir de germes de AuPd et sont probablement issus d'un effet réducteur du tungstène dissout dans le liquide.

Une autre difficulté rencontrée lors de ces expériences réside dans la détermination du degré d'oxydation du fer dans les silicates / oxydes. Le fer est en effet présent en trop faibles quantités dans les minéraux pour déterminer le pourcentage de Fe^{3+} par mesure de la position du pic du fer sur la microsonde électronique (Fialin et al., 2001). Les calculs effectués à partir des analyses quantitatives réalisées sur la microsonde n'ont pas non plus permis de détecter du Fe^{3+} (Droop, 1987). En augmentant la quantité de fer dans le matériel de départ, il serait

éventuellement possible de caractériser les interactions rédox avec plus de précision. L'utilisation de méthodes d'analyse plus précises (XANES) pourrait également être envisagée.

Partie 4 :
Stabilité des carbonates subductés au contact avec le manteau et formation du diamant

1- Introduction

Les expériences présentées dans la Partie 3 ont montré que les conditions réductrices imposées par le coin mantellique diminuent la température/la pression de déstabilisation des carbonates portés par la plaque océanique, provoquant ainsi la formation de graphite ou de diamant. La diffusion chimique, ainsi que l'infiltration de fluides carbonés ou de liquides carbonatés dans le coin mantellique sont des paramètres majeurs à prendre en compte dans l'étude des interactions à l'interface slab/manteau. Ainsi, cette partie a pour objectif d'étudier les phénomènes d'échange à l'interface entre un assemblage à Fe-dolomite + quartz et une péridotite à grenat, et ce grâce à 2 types d'expériences : (1) des expériences d'interactions et (2) des expériences de mélange. Je présente d'abord rapidement le protocole expérimental (paragraphe 2) puis j'expose les résultats sous la forme d'un manuscrit que je prévois de soumettre la plus tôt possible après ma soutenance à Journal of Petrology (paragraphe 3). Je termine par une discussion des limites expérimentales et des perspectives (paragraphe 4).

2- Protocole expérimental

2-1 Expériences d'interactions

2-1-1 Objectif

Afin de comprendre les interactions qui se produisent entre les carbonates subductés et le coin mantellique, j'ai réalisé des expériences d'interactions consistant à mettre en contact un sédiment composé de dolomite ferrifère et quartz (de même composition que pour les expériences du Chapitre 3) et une péridotite à grenat. Ces expériences n'ont pas pour objectif de reproduire une interface slab/manteau, mais visent à mieux caractériser les réactions et autres phénomènes d'échange (diffusion, infiltration) entre les 2 systèmes. Les expériences ont été réalisées à 4,25 et 6 GPa, même s'il est probable que les interactions entre carbonates subductés et manteau sus-jacent commencent à plus faible pression.

2-1-2 Expériences préliminaires

Dix expériences ont été réalisées sur la presse multi-enclumes Speed-1500 à SPring8 (Japon). Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 4.1. Deux types de péridotite à grenat ont été utilisées : une poudre de péridotite naturelle (Matsoku1 ; don du Dr Robert P. Rapp) originaire du Lesotho et une péridotite synthétisée à 2,5 GPa – 1100°C sur piston-cylindre à partir d'un gel de composition KLB1 simplifiée (KLB1 est une composition type de péridotite fertile ; Takahashi, 1986). Dans les expériences d'interactions, le sédiment et la péridotite ont été placés en contact dans une même capsule, le sédiment étant placé en haut afin de ne pas avoir d'effet gravitaire sur la diffusion des fluides ou des liquides carbonés du sédiment vers la péridotite.

Tableau 4.1*:* Conditions expérimentales des expériences réalisées à Spring8

		Conditions de synthèse			**Expérience d'interaction**			
Run#	**Peridotite**	**Pression (Gpa)**	**Température (°C)**	**Durée (h)**	**Pression (Gpa)**	**Température (°C)**	**Durée (h)**	**Décarbonatation (D) ou fusion (F)**
Sp8-8	Naturelle	4,25	650	1	4,25	950	0,5	F
Sp8-2	Naturelle	4,25	650	1	4,25	950	6	F
Sp8-7	Naturelle	4,25	650	1	4,25	1050	0,5	F
Sp8-11	Synthétique	4,25	650	1	4,25	~1050	0,5	D
Sp8-12	Naturelle	4,25	650	1	4,25	1100	0,5	F
Sp8-1	Naturelle	4,25	650	1	4,25	1150	6	F
Sp8-9	Naturelle	6	650	1	6	900	0,5	D
Sp8-5	Naturelle	6	650	1	6	900	6	D
Sp8-3	Naturelle	6	650	1	6	~1000	6	F
Sp8-13	Naturelle	6	650	1	Frittage seulement			D

Deux types d'expériences ont été menées : des expériences subsolidus, afin d'étudier la décarbonatation (Figure 4.1) et des expériences supersolidus, afin d'étudier la fusion des sédiments au contact avec la péridotite (Figure 4.2). Dans les 2 cas, les charges expérimentales (sédiments + péridotite) ont été frittées à 4,25 GPa ou 6 GPa – 650°C en début d'expérience pour reconstituer (si possible) un texture typique d'une péridotite à grenat mais à grain fin. Ces expériences préliminaires ont fait apparaître une forte réactivité à l'interface sédiment/péridotite, en moins de 30 minutes. Ni graphite ni diamant n'a cependant été observé dans ces expériences.

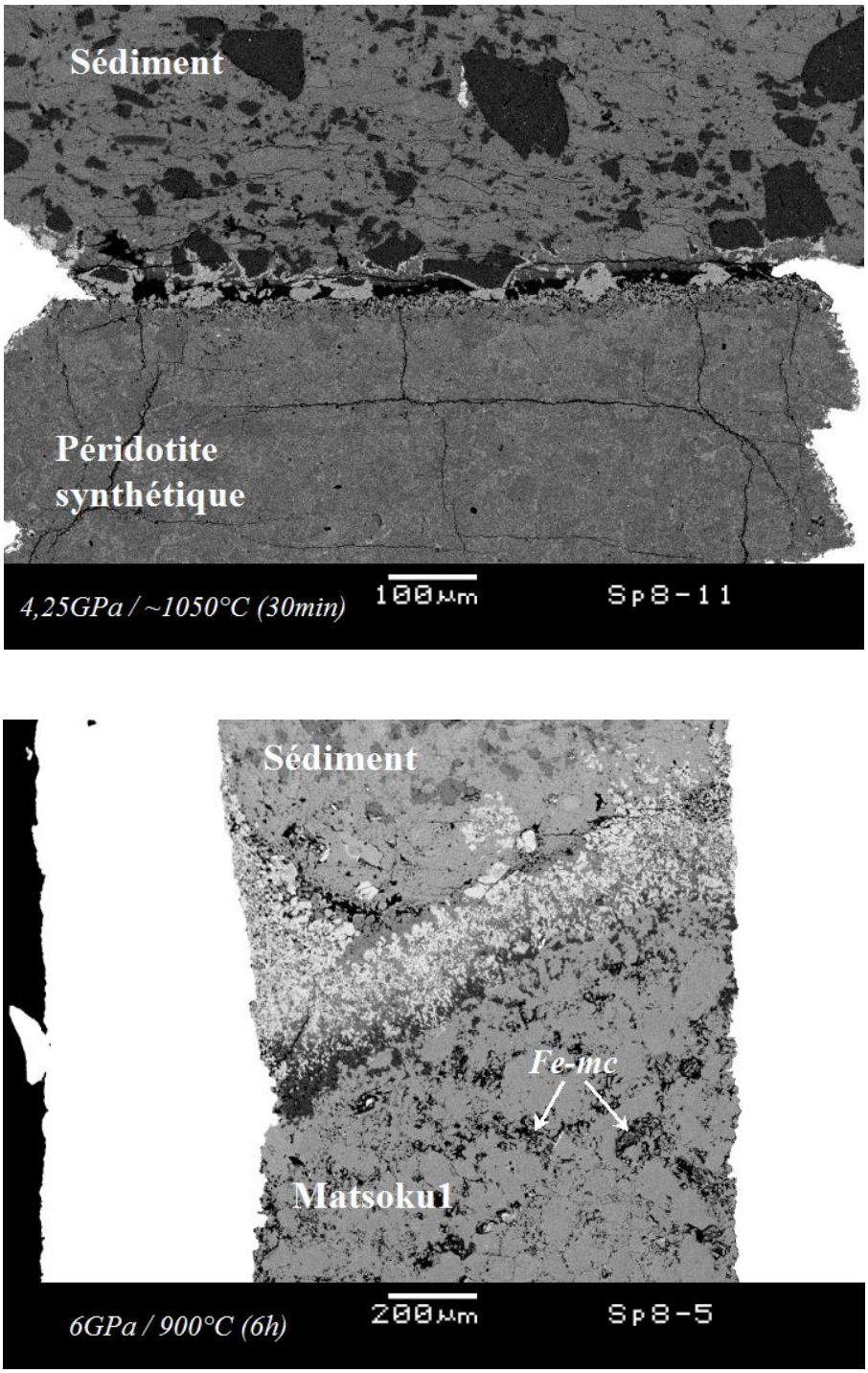
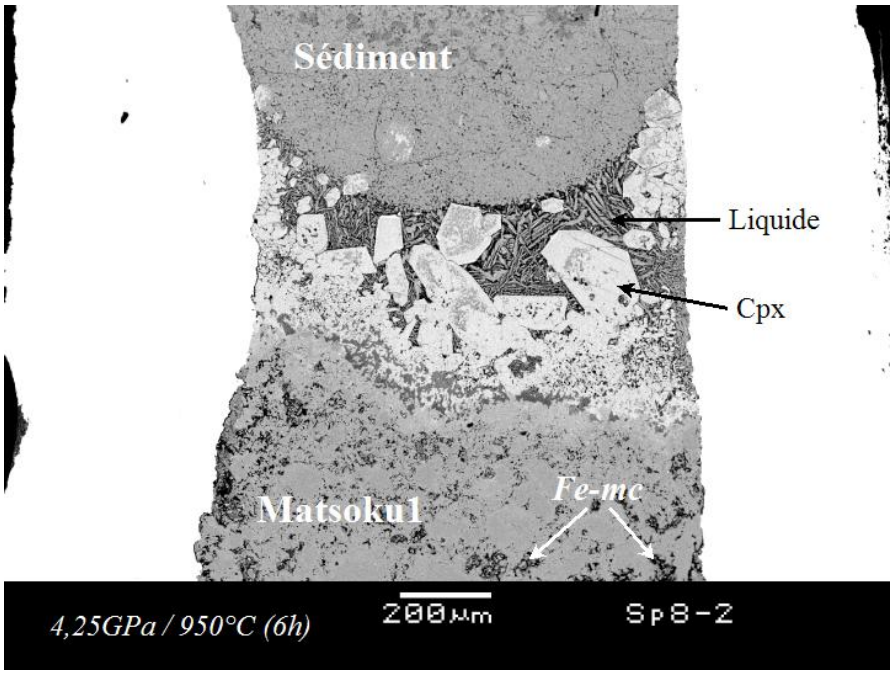


Figure 4.1 : images MEB (BSE) de 2 échantillons subsolidus. Dans chaque échantillon, les sédiments ont été placés en haut et la péridotite en bas. Sp8-11 : péridotite synthétique ; Sp8-5 : péridotite naturelle (Matsoku1). La zone réactionnelle présente à l'interface sédiment/péridotite est constituée principalement de clinopyroxène (blanc) et magnésite (noir). L'abondance de magnésite Fe-mc (plages noires) dans la péridotite naturelle est liée à la porosité importante de la péridotite initiale qui a facilité l'infiltration du carbone.



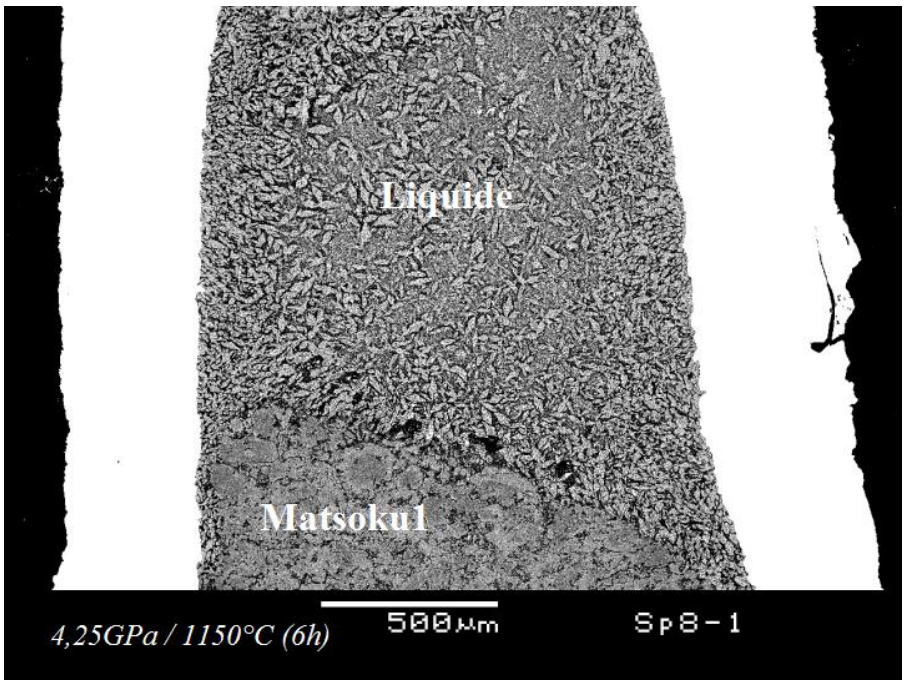


Figure 4.2 : images MEB (BSE) de 2 échantillons supersolidus. Dans chaque échantillon, les sédiments ont été placés en haut et la péridotite en bas. Sp8-2 : cas d'un faible taux de fusion, avec des mégacristaux de cpx et un liquide carbonaté silicaté à l'interface sédiment/péridotite. Sp8-1 : cas d'un fort taux de fusion, avec un liquide carbonaté silicaté qui occupe un tiers de la capsule entre les sédiments (non visibles sur cette image) et la péridotite (en bas de l'image).

Ces expériences préliminaires ont permis de mettre en évidence un certain nombre de difficultés :
(1) la synthèse / le frittage de la péridotite : aucune des 2 méthodes employées pour réduire la porosité n'a été totalement efficace. En effet, la synthèse à partir d'un gel a abouti à la formation de grains de taille infra-micrométrique et des hétérogénéités chimiques n'ont pu être « effacées ». Le frittage qui a été réalisé à 650°C juste avant les expériences d'interactions n'a quant à lui que très peu réduit la porosité (en raison très probablement d'une température trop faible). De plus, durant cette étape de frittage, une réaction entre le sédiment et la péridotite a déjà lieu (observée grâce à l'expérience Sp8-13).
(2) les effets de bords dans les capsules : la plupart des échantillons montre une migration préférentielle du liquide ou du fluide en bordure de capsule côté péridotite.
(3) les propriétés de l'interface sdiment/péridotite : en raison de la position inclinée de l'assemblage (et par conséquent des capsules) lors de ces expériences et du mauvais frittage des échantillons de départ (péridotite naturelle), l'interface entre sédiment et péridotite a parfois bougé durant les expériences en relation avec la gravité. Ceci a provoqué un mélange partiel des 2 composants et compromis l'exploitation des charges.

Par ailleurs, dans ces expériences préliminaires, la formation de liquide au contact entre le sédiment et la péridotite à grenat a eu lieu dès 950°C à 4,25 GPa et ~1000°C à 6GPa. Cependant, le fait que les expériences réalisées à 6GPa – 1100°C dans le paragraphe 2 n'ont pas conduit à la fusion laissent penser que les conditions de pression réelles des expériences Sp8-3, Sp8-5, Sp8-9 et Sp8-13 sont inférieures à 6 GPa.

2-1-3 Protocole adopté

Les expériences préliminaires ont permis de mettre en place un protocole visant à limiter au maximum les problèmes observés. Ainsi, le frittage des poudres de péridotite naturelle et de sédiments a été choisi car la synthèse à partir d'un gel s'est avérée très difficile aux températures de notre étude (taille des grains infra-micrométrique, subsistance de couronnes réactionnelles…). De plus, les échantillons frittés ont été conservés à l'intérieur des capsules utilisées pour les frittages, et ce, afin de réduire les problèmes de bord de capsules. Les capsules de sédiment et de péridotite ont été sciées afin d'obtenir une interface plane et propre : une partie de chaque capsule est destinée à la réalisation d'une expérience d'interaction ; l'autre est gardée comme témoin pour caractériser la texture et la porosité des

échantillons frittés. Les demi-capsules récupérées pour l' expérience d'interaction sont placées l'une contre l'autre, puis une feuille d'or est enroulée autour d'elles et pliée aux extrémités pour former une capsule externe afin de limiter les éventuelles fuites de matériel (CO_2). Les expériences ont toutes été réalisées sur la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans, à l'aide de l'assemblage 18M.

2-2 Expériences de mélange

2-2-1 Objectif

Pour faciliter l'interprétation des expériences d'interactions décrites ci-dessus, il est nécessaire de connaître les relations de phases à l'équilibre pour des compositions correspondant à des mélanges homogènes de péridotite et de sédiment. Plusieurs expériences ont donc été réalisées dans lesquelles les deux composants de départ (la péridotite à grenat Matsoku1 et le sédiment composé de dolomite ferrifère et de quartz) ont été mélangés dans des proportions variables. La pression a été fixée à 6 GPa et la température à 900°C et 1100°C afin de comparer les résultats obtenus avec les expériences d'interactions.

2-2-2 Protocole expérimental

Les phases en présence à la fin de l'expérience et leurs compositions doivent être contrôlées par l'état d'oxydation intrinsèque du mélange sédiment/péridotite, et non par des conditions d'oxydoréduction qui seraient imposées par le milieu extérieur. Pour isoler les mélanges de départ du milieu environnant, j'ai utilisé des capsules de AuPd (80-20% pds) que j'ai soudées aux deux extrémités. Tout comme les expériences d'interactions, les expériences de mélange ont été réalisées sur la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans, avec l'assemblage 18M.

3- Contraintes expérimentales sur la stabilité des carbonates, la carbonatation des péridotites et la formation des diamants durant la subduction *(manuscrit à soumettre à Journal of Petrology)*

Experimental constraints on carbonate stability, peridotite carbonation and diamond formation during subduction

A.Martin[1], T. Hammouda[1], D. Laporte[1], K. Koga[1], T. Kawamoto[2]

[1]Université Blaise Pascal, Laboratoire Magmas et Volcans
CNRS, UMR 6524 , 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France
[2]Graduate School of Science, Kyoto University, Kyoto 606-8602, Japan

3-1 Abstract

In order to study the interaction mechanisms acting along the interface between the subducted slab and the overlying mantle, we performed high pressure – high temperature experiments in which the starting materials were different kinds of mixtures of sediment (ferroan dolomite + quartz) and garnet peridotite. In a first series of experiments, we studied the reaction and migration processes operating along the interface between a cylinder of sediment and a cylinder of garnet peridotite. In a second series of experiments, homogeneous mixtures of sediment and garnet peridotite were prepared to characterize the equilibrium phase relationships as a function of the sediment/peridotite ratio. We show that the destabilization temperature of a subducted sediment composed of ferroan dolomite and quartz is less than 900°C at 6GPa when in contact with a garnet peridotite or a harzburgite. Thus, previous studies realized on closed sediment systems at equilibrium overestimate the maximum stability depth of siliceous dolomitic sediments (Wyllie et al., 1983; Luth, 1999). We also show that CO_2 can infiltrate the garnet peridotite if it is porous. CO_2 then reacts with silicates to form ferroan magnesite and clinopyroxene. A reaction zone composed of clinopyroxene + ferroan magnesite + garnet is also produced at the interface between subducted sediment and peridotitic mantle wedge. The same kind of assemblage was produced in the mixing experiments. Moreover, a redox reaction occurs between carbonates and the iron of the peridotite silicates yielding reduced carbon, in the form of metastable graphite. Considering the fact that our experimental conditions are in the stability field of diamond, we show that diamond can crystallize in the slab in contact with the mantle wedge.

3-2 Introduction

Carbon dioxide emissions at oceanic ridges, the presence of graphite or diamond in mantle xenoliths and the occurrence of carbonatitic volcanoes are all evidence of the presence of carbon in the Earth's mantle. However, mass balance calculations show that carbon should have totally disappeared due the CO_2 emissions at ocean ridges, considering the initial proportion of carbon in the Earth (Zhang and Zindler, 1993; Javoy, 1997). This implies that carbon is recycled at subduction zones. One possibility is that carbonates carried by oceanic plates (in the form of sediments or alteration products of basalts) are introduced in the mantle by subduction.

The fate of carbonates during subduction and their stability in the mantle are not only a function of their composition and of the pressure – temperature path of the slab, but depend also on the composition of the surrounding materials (Kushiro, 1975; Wyllie et al., 1983; Luth, 1995; Knoche et al, 1999) and on the oxygen fugacity of the system. The main question at this point is to know what are the fO_2 conditions at the contact zone between the subducted plate and the overlying mantle and which paramaters control the fO_2. Redox conditions in the peridotitic mantle are often considered to be near the fayalite + O_2 = magnetite + quartz (FMQ) synthetic buffer (between FMQ+2 and FMQ-5; Ballhaus, 1993 ; McCammon et al., 2001; Parkinson and Arculus, 1999). Oxidation state of iron is often thought to control the redox conditions in the upper mantle. After Canil et al. (1994), carbon can also be present in sufficient proportion to buffer the oxidation state of iron. The reaction which occurs is 3FeO (silicate) + carbonate = $2Fe_2O_3$ (silicate) + C. In the case where the carbon molar proportion in the peridotite is higher than that of all other element with various oxidation state (including iron), the equilibria EMOG and EMOD (enstatite + magnesite = forsterite + 2C [graphite or diamond] + 2 O_2; Eggler et Baker, 1982) will control the fO_2 in a carbonated peridotite. The carbonated sediment or eclogite are thought to be on the high fO_2 side of the reactions DCDG and DCDD (dol + coes = di + 2 C [graphite or diamond] + O_2; abbreviations used for the minerals are listed in Fig.4.3). Thus, some consequences on the slab/mantle interface can be deduces: (i) if the peridotite is carbon-rich, the redox conditions at the interface between carbonated sediment and peridotite should be between the buffers DCDG/D and EMOG/D. Luth (1993, 1999) showed that there is a restricted field in the P-T-fO_2 space where carbonates should be stable in a peridotite (on the high fO_2 side of the EMOD reaction; see Fig. 4.3), whereas diamond should be stable in a carbonated eclogite or sediment (on the low fO_2 side of the DCDD reaction). According to Luth (1999), this means that "if the EMOD

reaction in peridotite imposes its fO_2 on coexisting eclogite (or sediment), diamond-bearing eclogite could coexist with peridotite containing carbonate or both carbonate and diamond". (ii) fO_2 gradient is strong in a short distance at slab / mantle interface. (iii) redox reactions between sediment and peridotite must be determined (especially, reactions mecanisms). (iv) The oxygen transfer from the slab to the mantle wedge should be strongly dependent on the presence or absence of a fluid-phase like CO_2, and on its transport properties (Watson and Brenan, 1987; Brenan and Watson, 1988).

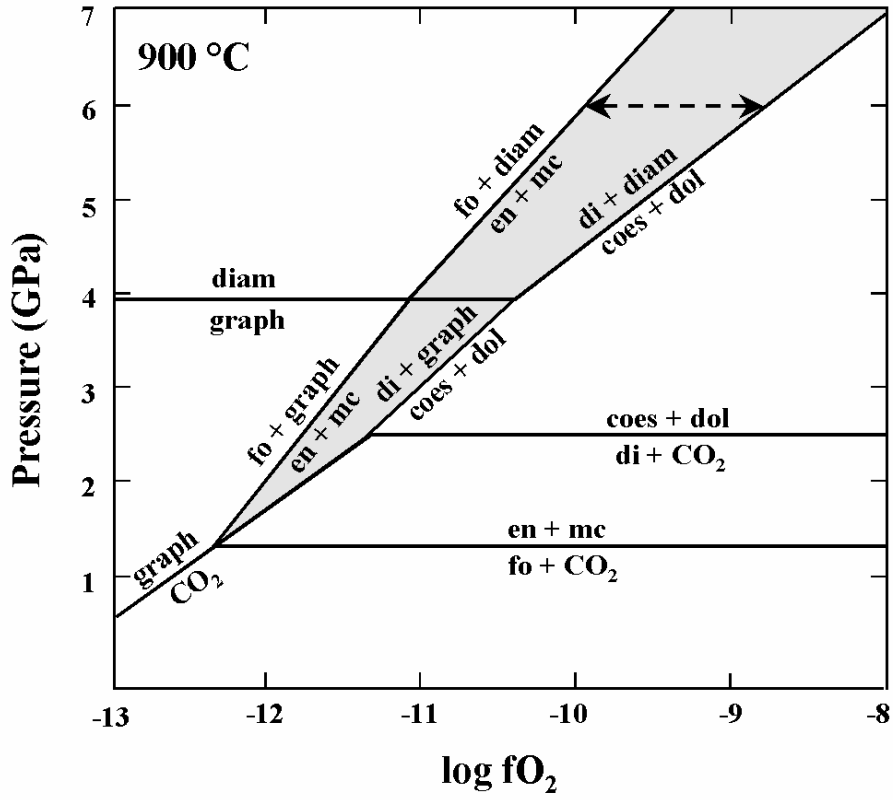


Figure 4.3: Pressure-log fO_2 section at 900°C (modified after Luth, 1999). The field in grey corresponds to the conditions where carbon is stable as carbonates in a peridotite and as graphite or diamond in a carbonated eclogite or in a sediment. The following abbreviations are used for the minerals: coes, coesite SiO_2; di, diopside $CaMgSi_2O_6$; en, enstatite $MgSiO_3$; fo, forsterite Mg_2SiO_4; dol, dolomite $CaMg(CO_3)_2$; mc, magnesite $MgCO_3$. Three non-redox reactions are illustrated: graphite = diamond, 2 coes + 1 dol = 1 di + 2 CO_2, and en + mc = fo + CO_2. The reaction graphite + O_2 = CO_2 (GCO) is from Frost and Wood (1997). The reactions EMOG and EMOD (en + mc = fo + C [graphite or diamond] + O_2) were calculated

using the equations of Eggler and Baker (1982) and the data set of Holland and Powell (1998). We shifted those 2 reactions about 0.3 units log fO_2 to the left so that they cross the GCO curve (which is accurate within 0.1 log unit) at the junction with the reaction en + mc = fo + CO_2. We calculated the slopes of the reactions DCDG and DCDD (dol + coes = di + 2 C [graphite or diamond]) + O_2) using Holland and Powell's (1998) data set and their distance to the EMOG/D buffers using the equations given by Luth (1993).

In order to determine the exchange mechanisms (reaction, diffusion, infiltration) at the interface between a carbonate-bearing slab and the overlying mantle wedge, we performed two types of experiments using mixtures of sediment (ferroan dolomite + quartz) and garnet peridotite as starting materials. In the "peridotite-sediment interaction" experiments, we studied the reaction and migration processes operating along the interface between a cylinder of sediment and a cylinder of garnet peridotite. In the phase equilibrium experiments, homogeneous mixtures of sediment and garnet peridotite were prepared to characterize the equilibrium phase relationships as a function of the sediment/peridotite ratio. Our goals were (1) to constrain the mechanisms and the extent of carbon transfer from the slab to the mantle in subduction zones and its effects on the mineralogy and composition of the Wadati-Benioff zone, and (2) to evaluate the conditions of diamond formation at subduction zones. The experiments were made in a multi-anvil press, and run at 6 GPa - 900°C and 1100°C to reproduce the P-T conditions in a hot subduction zone and to work in the stability field of diamond.

3-3 Experimental method and analysis

3-3-1 Experimental procedure

3-3-1-1 Peridotite-sediment interaction experiments

Fifteen peridotite-sediment interaction experiments were performed either in a 1500 ton multi-anvil apparatus (Speed-1500) at SPring8 (JASRI, Japan) or in the 1000 ton multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans using a split cylinder system (see Hammouda, 2003, for technical details). This article is focused on three interaction experiments carried out in Laboratoire Magmas et Volcans. The other experiments allowed us

to develop and improve the experimental procedure, and will not be discussed any further. Cylinders of sediment, 2 mm in diameter and about 1.7-1.8 mm in length, were prepared by subjecting a mixture of natural ferroan dolomite and quartz to high pressure and high temperature (5.5GPa-1000°C) for 2h. The run products were dense aggregates of Fe-dolomite + coesite. The weight fraction of quartz in the mixture was 25 %; the bulk composition of the sediment is given in Table 4.2. Cylinders of fine-grained peridotite (same dimensions as sediment cylinders) were synthesized at 6GPa-900°C for 2h using a powder of natural garnet peridotite from Lesotho (Matsoku1; Table 4.2) as starting material. This peridotite contains 54.9 wt% olivine, 37.7 wt% orthopyroxene, 5.8 wt% garnet and 1.6 wt% clinopyroxene. All the synthesis experiments were made in a multi-anvil press using gold-palladium (80:20 in wt %) as precious metal containers.

At the end of a synthesis experiment, the capsule was cut at one extremity and dried. The long piece, about 1 mm long, was kept for an interaction experiment; the short piece was put aside for textural and mineralogical characterization. The starting materials for an interaction experiments was a bilayer made of a sediment cylinder and a garnet peridotite cylinder packed together into a rolled and folded Au foil (Fig. 4.3). The bilayer was placed into a 18/11 type assembly (octahedron edge length in mm / troncature length of the anvil in mm; Hammouda, 2003), and then loaded into the multi-anvil press. The orientation of the sample was such that the lighter material (sediment) was on top of the denser one (peridotite) to eliminate the effect of gravity on CO_2 mobility at the interface. Pressure-temperature conditions were fixed at 6 GPa-900°C and 1100°C with two run durations: 0.5 hour (ME736 and ME872) and 12 hours (ME784). Pressure was first increased to 6 GPa in about 2 hours. Then the sample was heated by increasing the electrical power in the $LaCrO_3$ furnace. The duration of the heating ramp was less than 5 minutes in order to avoid low-temperature reactions. Temperature was controlled with a $W_{95}Re_5$-$W_{74}Re_{26}$ thermocouple which was crossed at the bottom of the capsule. The experiments were quenched by shutting off the electrical power: temperature dropped to ~100°C in less than 4 seconds. The duration of the decompression ramp was set to 6-7 hours.

Table 4.2: Compositions of peridotite and sediment in the interaction experiments, and compositions of peridotite-sediment mixtures P23, P59, and P77 used in the phase equilibrium experiments (in wt%). All the compositions are recalculated to 100 %.

Oxide wt%	Peridotite [a]	Sediment [b]	P23 [c]	P59 [c]	P77 [c]
Na_2O	0.11	0	0.03	0.06	0.08
MgO	42.17	9.80	18.77	28.83	34.69
CaO	0.79	20.40	14.97	8.87	5.32
Cr_2O_3	0.38	0	0.11	0.22	0.29
FeO	5.83	10.90	9.50	7.92	7.00
MnO	0.10	0	0.03	0.06	0.08
K_2O	0.18	0	0.05	0.11	0.14
SiO_2	46.58	25.50	31.34	37.90	41.71
Al_2O_3	1.54	0	0.43	0.91	1.18
TiO_2	0.03	0	0.01	0.02	0.02
H_2O	2.29	0	0.63	1.35	1.76
CO_2 [d]	0	33.40	24.15	13.76	7.72
mg#	0.93	0.62	0.78	0.87	0.90

[a] Peridotite (Matsoku 1) was analysed by ICP-AES in the geochemistry laboratory, Clermont-Ferrand.

[b] The sediment is composed of 75 wt % natural ferroan dolomite and 25 wt % quartz; its composition was calculated using the composition of Fe-dol (analysed with the electron microprobe, with CO_2 computed by difference to 100%) and the proportions of dolomite and quartz in the mixture.

[c] Compositions computed using the mass fractions of peridotite in mixtures P23, P59, and P77 (22.7, 58.8, and 76.9 %, respectively).

[d] CO_2 was not analysed in the peridotite.

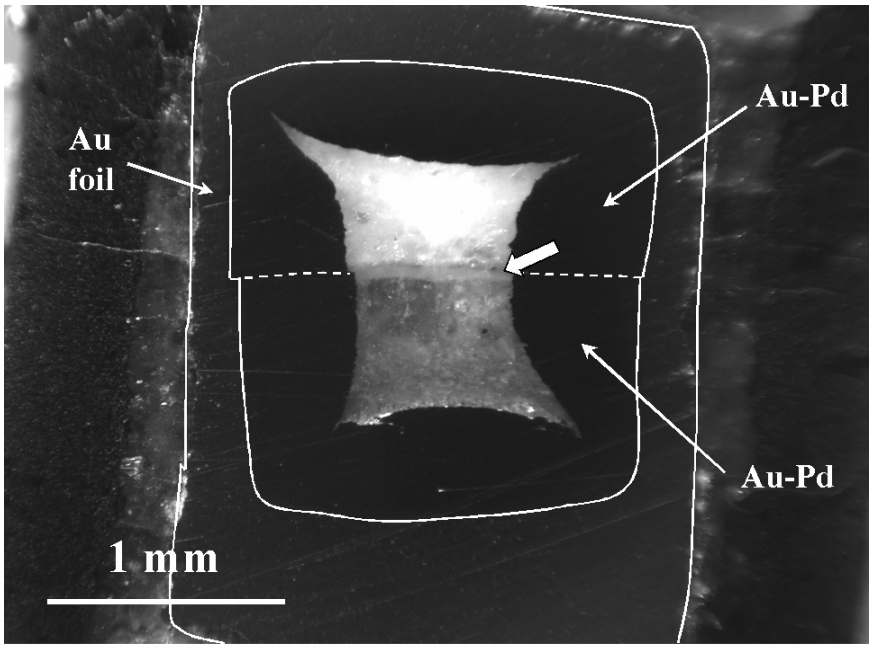


Figure 4.4: Optical image of sample ME784 showing the reaction zone (large, white arrow) at the interface between the sediments (white, at the top) and the peridotite (grey, at the bottom). The outer boundaries of the Au-Pd containers and of the Au foil are outlined by thin white lines; the dashed white line corresponds to the original contact between the sediment capsule and the peridotite capsule.

3-3-1-2 Phase equilibrium experiments

The phase equilibrium experiments were carried out at 6 GPa and either 900°C or 1100°C, using homogeneous mixtures of garnet peridotite and sediment as starting materials. We used the same peridotite and sediment compositions as in the interaction experiments (Table 4.2), and we prepared three different mixtures to characterize the effect of sediment/peridotite ratio on the equilibrium phase relationships: P23, P59 and P77 (with weight fractions of peridotite equal to 22.7, 58.8, and 76.9 %; Table 4.3). The duration of the experiments was 4-5 days. The experimental protocol for compression, heating, quenching and decompression was the same as for the interaction experiments.

Table 4.3: Summary of run information [a].

	T	T (hr)	P/(P+S)[b]	C/Fe[b]	Phase assemblages[c]
Peridotite / sediment interaction experiments					
ME736	900°C	0.5			
ME784	900°C	12			
ME872	1100°C	0.5			
Phase equilibrium experiments					
ME842	900°C	120	22.7	3.9	Fe-mc (16.2), Fe-dol (41.3), coes (21.2), cpx (21.3), graph (tr), grt (tr)
ME839	1100°C	94	22.7	3.9	Fe-mc (14.2), Fe-dol (47.2), coes (20.3), cpx (18.3)
ME867	900°C	120	58.8	2.2	Fe-mc (33.7), coes (3.6), cpx (36.1), opx (25.9), grt (0.8)
ME836	1100°C	98	58.8	2.2	Fe-mc (36.2), coes (5.0), cpx (23.4), opx (34.5), grt (1.0)
ME844	900°C	116	76.9	1.2	Fe-mc (23.2), cpx (17.9), opx (57.6), grt (1.4), ol (tr)
ME834	1100°C	95	76.9	1.2	Fe-mc (23.1), cpx (18.9), opx (44.7), grt (3.2), ol (10.2)

[a] All the experiments were run at 6 GPa in the 1000-T multi-anvil press of Laboratoire Magmas and Volcans.

[b] P/(P+S) and C/Fe are the proportion of peridotite (in wt%) and the atomic ratio carbon over iron in the sediment-peridotite mixture of the phase equilibrium experiments, respectively.

[c] The numbers in parentheses are the phase fractions in wt % ("tr" stands for traces); the error is estimated to be about ± 3 wt %. We first measured volume fractions by image analysis of SEM microphotographs. The volume fractions were then converted to mass fractions using the following densities: 3.2 for Fe-mc; 2.9 for Fe-dol; 2.65 for coes; 3.4 for cpx and opx; 4 for grt=4; and 3.5 for ol.

3-3-2 Sample preparation and analytical techniques

Experimental samples were embedded in epoxy, ground and polished with alumina powder (1µm and 0.03µm) in order to expose a longitudinal midsection. Textures and phase assemblages were first characterized by scanning electron microscopy (SEM) using back-scattered electron (BSE) imaging and energy dispersive X-ray spectrometry (for phase identification and chemical mapping). Microanalyses and chemical maps were made with an electron microprobe (Cameca SX100) using wavelength dispersive spectroscopy (accelerating voltage: 15kV; beam current: 15 nA for silicates, and 8 nA for carbonates with a 2µm defocused beam). Raman spectra were acquired with a Jobin-Yvon (T64000) spectrometer using a 514.5nm laser beam, in order to distinguish graphite/diamond polymorphs.

3-4 Results

3-4-1 Peridotite-sediment interaction experiments

A distinct feature of the peridotite-sediment interaction runs is the formation of a new layer at the interface between peridotite and sediment (Fig. 4.4): we call this layer the 'reaction zone'. Below, we first describe the texture and phase assemblage of the reaction zone as well as the transformations observed in the sediment and in the peridotite, then we report the chemical changes that occurred during the experiments. We use the following abbreviations for carbonates and silicates: 'Fe-dol' represents ferroan dolomite $Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2$, 'Fe-mc' ferroan magnesite $(Mg,Fe)(CO_3)_2$, 'mc' magnesite $MgCO_3$, 'arag' aragonite $CaCO_3$, 'graph' graphite, 'coes' coesite SiO_2, 'opx' orthopyroxene $(Mg,Fe)SiO_3$, 'cpx' clinopyroxene $Ca(Mg,Fe)Si_2O_6$, 'grt' garnet and 'ol' olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$.

3-4-1-1 Textures and phase assemblages

Figures 3 and 4 show the textures and phase assemblages obtained in the two experiments at 900°C: ME736 (30 minutes; Fig. 4.5) and ME784 (12 hours; Fig. 4.6). We do not show SEM images of sample ME872 (1100°C-30 minutes) because it is very similar to sample ME736. Major phase changes occurred along the peridotite-sediment interface, forming the aforementioned reaction zone. Despite these changes, the boundary between sediment and peridotite remains visible even after 12 hours of reaction (Fig. 4.6a).

Accordingly, the reaction zone can be separated into 2 parts (Fig. 4.7): (1) the upper reaction zone above the interface (that is, on the sediment side of the bilayer) and (2) the lower reaction zone below the interface (that is, on the peridotite side). In addition, evidence of large infiltration of CO_2 across the peridotite is given by the spreading of carbonates down to the bottom of the capsule. As the three samples exhibit the same overall texture, we will consider them together and describe successively the sediment, the reaction zone, and the peridotite.

Sediment

The two main features of interest in the sediment are: (1) the observation of graphite veins in the two experiments at 900°C (but not in the experiment at 1100°C); and (2) the dissociation of Fe-dolomite into aragonite and ferroan magnesite in sample ME784 (900°C-12 hr; Fig. 4.6b), but not in samples ME736 (900°C-30 min) and ME872 (1100°C-30 min). The texture of the dissociated dolomite is eutectoid (Fig. 4.6b); aragonite and ferroan magnesite grains are larger near the peridotite. Fe-dol is supposed to dissociate below about 950°C at 6GPa (Luth, 2001), according to the reaction:

$$Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + (Mg,Fe)CO_3 \quad (1)$$

$$\text{Fe-dol} \rightarrow \text{arag} + \text{Fe-mc}$$

As the dissociation conditions are close to the P-T conditions of runs ME736 and ME784, a small difference in the actual temperature of these two experiments (with a slightly larger temperature in run ME736) could explain the fact that dolomite dissociated only in run ME784. Alternatively, the fact that dolomite did not dissociate in run ME736 may be due to kinetic effects, as this run was only 30 minutes long, as compared to 12 hours for run ME784.

Reaction zone

The peridotite and the sediment are separated by a 'reaction zone', whose thickness increases with time (Figs. 4.5a, 4.6a): from ≈ 10-30µm after 30 minutes (ME736 and ME872) to 70µm in the 12-hr experiment (ME784). The original peridotite-sediment interface, which remains visible even after 12 hours, allows to separate the reaction zone into an upper part and a lower part (above and below the original interface, respectively). The main features of the upper reaction zone may be summarized as follows:

(1) The growth of clinopyroxene between coesite and ferroan dolomite (Figs. 4.5b-c,e and 4.6b). Cpx grains are dendritic in samples ME736 and ME872, and poikilitic with many

inclusions of coesite and carbonates in sample ME784. With the exception of the upper reaction zone, cpx is totally absent

(2) The development of a 'front' of ferroan magnesite, which is only 3-4µm thick after 30 minutes at 900°C (Fig. 4.5b), and about 20µm thick after 12 hours at 900°C (Fig. 4.6b,e). The Fe-mc front is about 10µm thick in sample ME872 (1100°C-30 min), and it is separated from the sediment by a thin layer (≈ 5 µm) of iron-depleted Fe-dolomite (with a mg# of 0.78, as compared to 0.68 for Fe-dol in the sediment far from the peridotite).

(3) The precipitation of graphite veins (only in sample ME736; Figs. 4.5e,f and 4.8) along the interface between the upper and lower reaction zone, where the sediment was in contact with an opx grain from the peridotite. Graphite was characterised by Raman spectroscopy. The resulting spectra (Fig. 4.9) show approximately the same height for the G peak (at about 1600 cm^{-1}) and the D peak (at 1350-1360 cm^{-1}), indicating a relatively high degree of disordering (Wopenka and Pasteris, 1993; Beyssac et al., 2003).

The main part of the lower reaction zone is composed an assemblage of ferroan magnesite and clinopyroxene showing a symplectite texture. Its thickness is constant all along the interface, ranging from less than 10µm after 30 minutes at 900°C or 1100°C, to about 50µm after 12 hours at 900°C. Ghosts of olivine and orthopyroxene grains can still be observed (Fig. 4.5e) because the proportion of ferroan magnesite in the symplectitic assemblage is larger in ancient peridotitic olivine than in ancient orthopyroxene. The Fe-mc + cpx symplectite is always separated from the olivine grains in the peridotite by a thin layer of orthopyroxene (<5µm; Figs. 4.5b, 4.6e and 4.7). These orthopyroxene layers that grew at the expense of olivine, are labelled opx_2 to distinguish them from the original opx grains from the peridotite (opx_1). In sample ME872, the layers of opx_2 also contain very small grains of Fe-magnesite. Peridotitic garnets in contact with the sediment show no distinct evidence of reaction (Fig. 4.5c).

Peridotite

A number of small isolated 'pockets' of clinopyroxene and magnesite are observed within the peridotite, down to the bottom of the capsule (Figs. 4.5d, 4.6d). In these pockets, clinopyroxene is in contact with orthopyroxene while magnesite touches olivine (Fig. 4.5d). Very thin orthopyroxene rims were also observed around olivine. Many cracks formed in the three samples (Figs. 4.5a and 4.6a,c). Some of them contain carbonate grains. It is not clear at present whether they formed during the experiments or during quench or sample preparation.

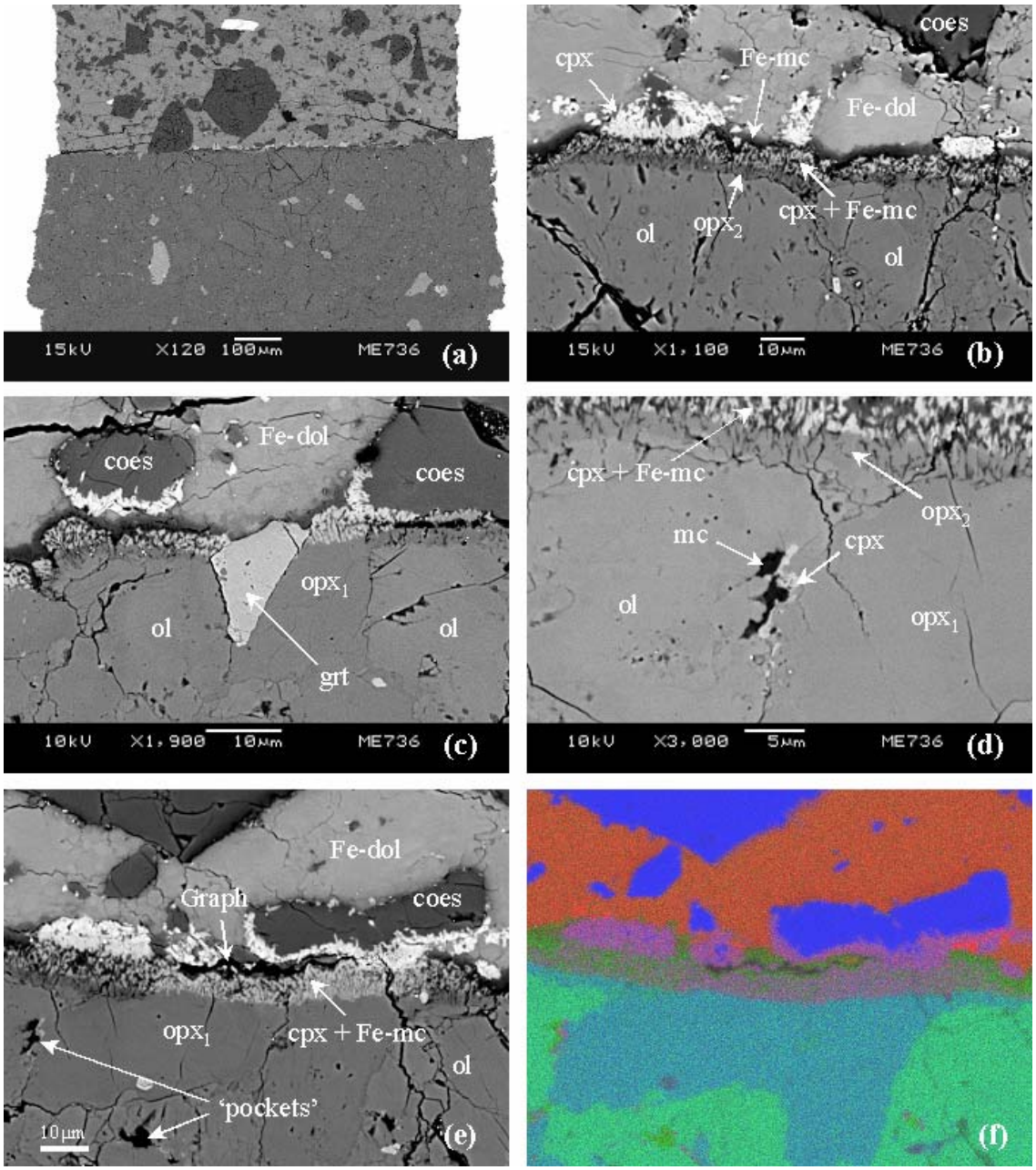


Figure 4.5: BSE images of sample ME736 (900°C - 30 min). (a) Overall view of the interface, with the sediment at the top and the peridotite at the bottom. (b-c) View of the interface between the sediment and the peridotite; note the (c) non-reacted garnet in contact with sediment in (c). The abbreviations are given in the text. The label 'cpx + Fe-mc' refers to the symplectite of clinopyroxene + Fe-magnesite; opx_2 refers to the thin opx layer that grew at the expense of olivine in contact with symplectite (opx_1 corresponds to the original opx grains in the peridotite). (d) 'Pocket' of magnesite and clinopyroxene at a grain boundary of the peridotite. (e-f) BSE image of the reaction zone and the corresponding chemical map, obtained by stacking the X-ray maps of Ca (red), Mg (green), and Si (blue); note the presence of a graphite vein parallel to the interface (in black).

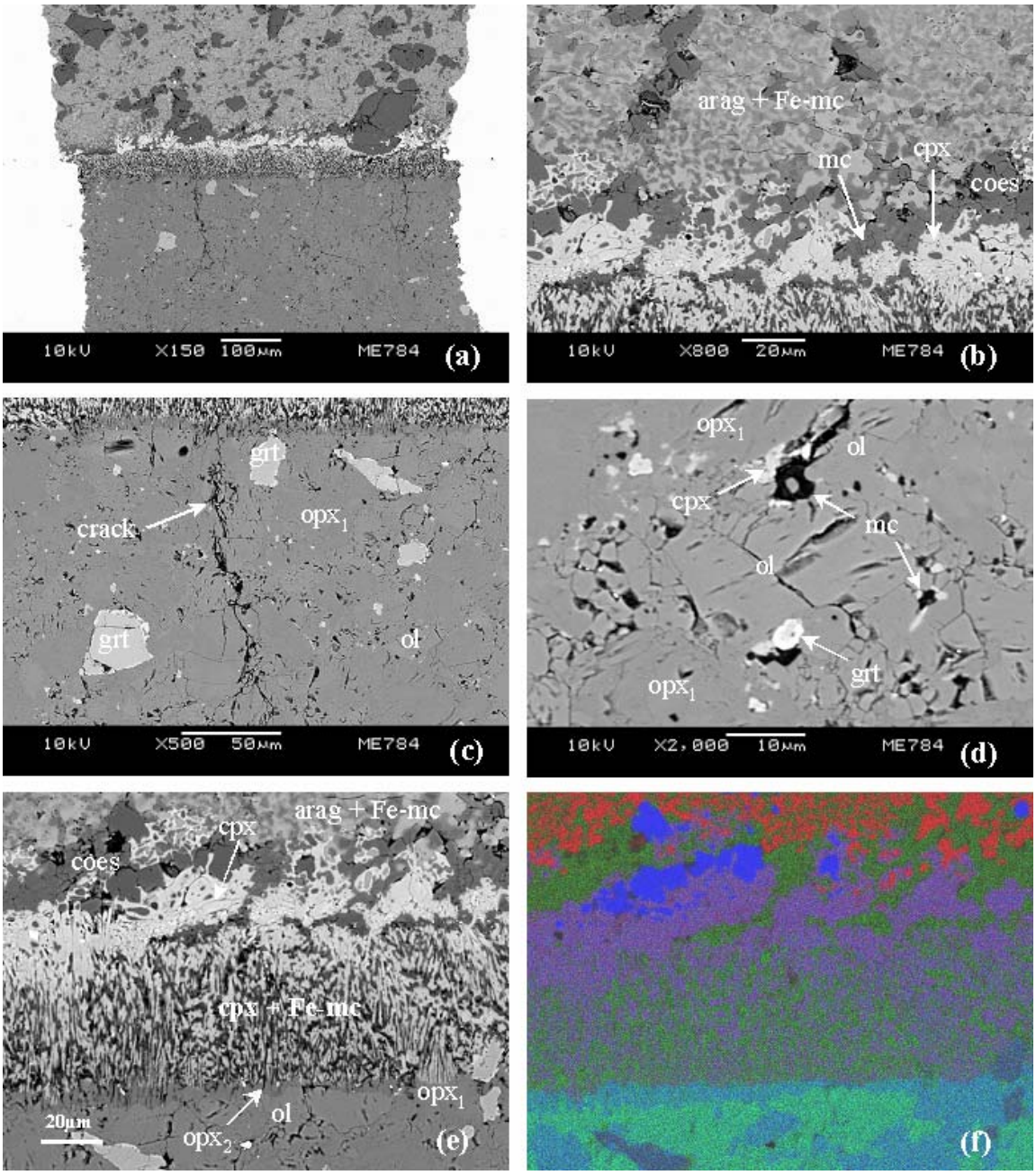


Figure 4.6: BSE images of sample ME784 (900°C - 12 hours). (a) Overall view of the interface, with the sediment at the top and the peridotite at the bottom. (b) View of the upper part of the reaction zone and the lower part of the sediment: note the eutectoid texture formed by aragonite and ferroan magnesite in the sediment, and the layer of ferroan magnesite and the aggregates of clinopyroxenes in the upper reaction zone. (c) Cracks in the peridotite perpendicular to the interface, and (d) 'pockets' of clinopyroxene and magnesite at grain boundaries in the peridotite. (e-f) BSE image of the reaction zone and the chemical map obtained by stacking the X-ray maps of Ca (red), Mg (green), and Si (blue).

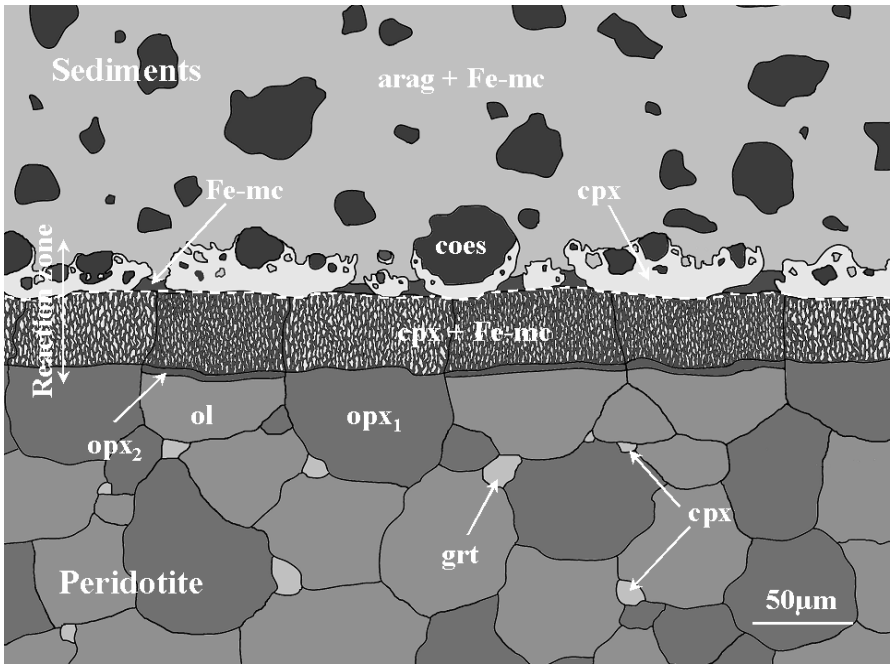


Figure 4.7: Schematic view of the reaction zone at 900°C after 12 hours. The dashed line represents the starting interface between peridotite and sediment. For the sake of clarity, the "pockets" of cpx + mc at grain boundaries in the peridotite and the graphite veins at the peridotite-sediment interface or in the sediment are not represented. arag = aragonite; Fe-mc = ferroan magnesite; coes = coesite; cpx = clinopyroxene; opx = orthopyroxene; ol = olivine; grt = garnet.

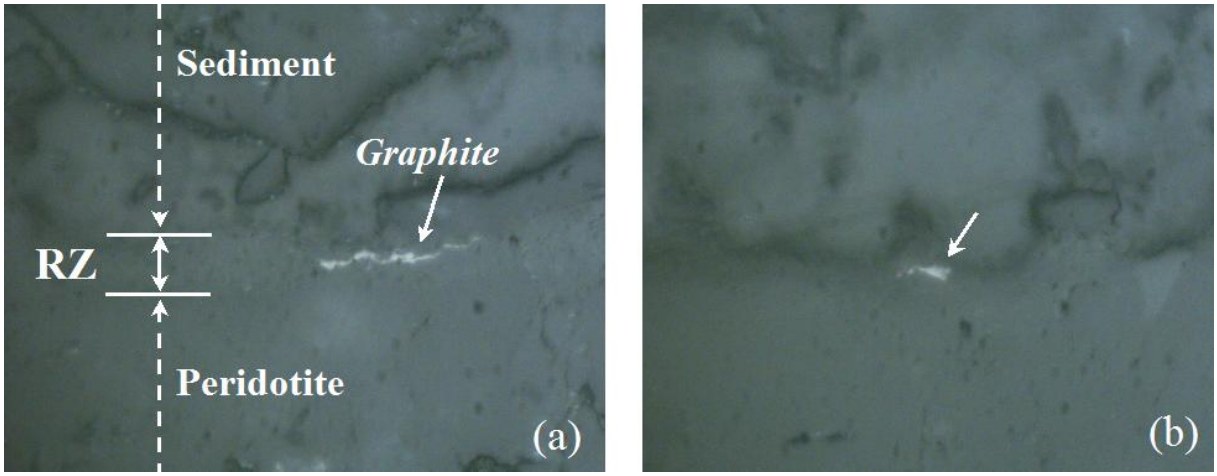


Figure 4.8: Optical images of sample ME736 (reflected light, see Fig.3e for SEM image of Fig.6a), showing some of the graphite veins (arrows) observed at the peridotite-sediment interface. These veins were found only in front of orthopyroxenes of the peridotite.

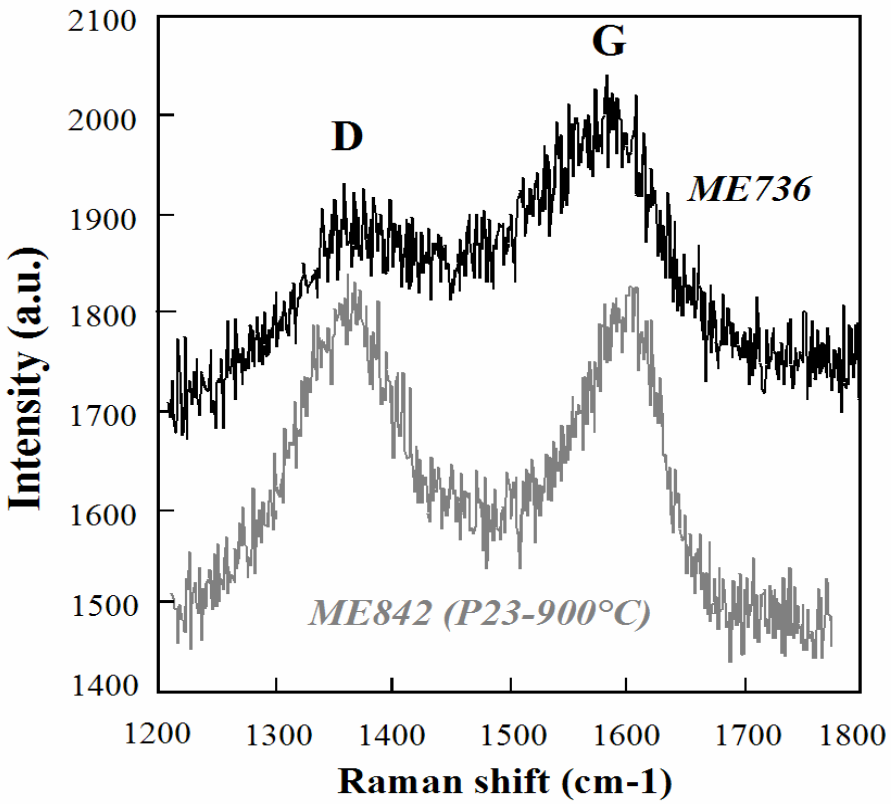


Figure 4.9: Raman spectra of the graphite vein (intensity plotted as a function of Raman shift) in samples ME736 (interaction experiment at 900°C) and ME842 (sediment-peridotite mixture P23 at 900°C).

Table 4.4: Average microprobe analyses (and 1 -σ standard deviations in parentheses) of the silicate phases in sample ME784 (900°C-12 hr).

Phase [a]	Opx_1	Opx_2	Ol	Cpx peridotite	Cpx symplectite	Cpx URZ	Grt
n [b]	22	12	18	11	8	10	14
Na_2O	0.11 (0.04)	0.02 (0.03)	0.00 (0.00)	0.50 (0.32)	0.33 (0.06)	0.46 (0.16)	0.02 (0.02)
MgO	35.72 (0.31)	36.78 (0.79)	50.87 (0.50)	18.70 (0.44)	17.79 (1.07)	14.01 (0.62)	21.67 (2.15)
K_2O	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	0.13 (0.03)	0.13 (0.03)	0.01 (0.01)
CaO	0.47 (0.04)	0.19 (0.12)	0.04 (0.03)	22.23 (1.07)	20.36 (0.91)	23.31 (0.54)	5.48 (0.44)
TiO_2	0.03 (0.03)	0.04 (0.02)	0.03 (0.03)	0.03 (0.03)	0.03 (0.03)	0.02 (0.03)	0.09 (0.08)
Cr_2O_3	0.28 (0.05)	0.08 (0.07)	0.04 (0.04)	0.49 (0.22)	0.16 (0.08)	0.04 (0.03)	3.96 (0.71)
NiO	0.10 (0.02)	0.29 (0.08)	0.38 (0.03)	0.06 (0.02)	0.08 (0.05)	0.04 (0.02)	0.02 (0.02)
FeO	4.56 (0.08)	4.03 (0.24)	7.22 (0.15)	2.40 (0.21)	5.92 (0.59)	7.01 (0.51)	6.98 (0.52)
MnO	0.10 (0.03)	0.07 (0.04)	0.09 (0.03)	0.08 (0.02)	0.10 (0.03)	0.08 (0.03)	0.32 (0.05)
SiO_2	58.69 (0.33)	58.17 (1.03)	41.65 (0.27)	54.96 (1.01)	49.41 (1.10)	54.45 (0.74)	42.96 (1.85)
Al_2O_3	0.72 (0.12)	0.15 (0.15)	0.01 (0.01)	0.73 (0.64)	0.56 (0.35)	0.73 (0.34)	19.22 (2.81)
Total	100.77 (0.53)	99.81 (0.96)	100.24 (0.62)	100.18 (0.78)	94.84 (1.22)	100.28 (0.79)	100.59 (0.56)
X_{Ca} [c]	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.44 (0.02)	0.41 (0.02)	0.48 (0.01)	0.13 (0.01)
X_{Fe} [c]	0.07 (0.00)	0.06 (0.00)	0.07 (0.00)	0.04 (0.00)	0.09 (0.01)	0.11 (0.01)	0.13 (0.00)
X_{Mg} [c]	0.92 (0.00)	0.94 (0.01)	0.93 (0.00)	0.52 (0.01)	0.50 (0.03)	0.40 (0.01)	0.73 (0.01)
mg# [c]	0.93 (0.00)	0.94 (0.00)	0.93 (0.00)	0.93 (0.00)	0.84 (0.02)	0.78 (0.02)	0.85 (0.01)

[a] Opx_1 corresponds to the original opx grains in the peridotite; opx_2 refers to the thin opx layer that grew at the expense of olivine in contact with symplectite. Three types of cpx are distinguished: the cpx in the peridotite; the cpx in the cpx + Fe-mc symplectite from the lower reaction zone; and the cpx in the upper reaction zone (cpx URZ)

[b] n is the number of analyses.

[c] X_{Ca}, X_{Fe}, and X_{Mg} are the atomic ratios Ca/(Ca+Fe+Mg), Fe/(Ca+Fe+Mg), and Mg/(Ca+Fe+Mg), respectively; mg# is the atomic ratio Mg/(Mg+Fe). We assume that all Fe is as Fe^{2+} for the calculations of these ratios.

Table 4.5: Average microprobe analyses (and 1 -σ standard deviations in parentheses) of the carbonate phases in sample ME784 (900°C-12 hr).

Phase [a]	Fe-dol [b]	Arag	Fe-mc URZ	Fe-mc front	Fe-mc symplectite	Fe-mc peridotite	Symplectite[c]
n	5	8	6	4	3	3	8
Na_2O	0.03 (0.02)	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.00 (0.01)	0.03 (0.03)	0.02 (0.02)	0.17 (0.09)
MgO	13.02 (1.48)	2.59 (1.84)	25.23 (2.18)	35.60 (0.77)	33.82 (1.02)	41.63 (0.42)	25.11 (1.63)
K_2O	0.04 (0.04)	0.02 (0.01)	0.02 (0.02)	0.02 (0.01)	0.07 (0.07)	0.04 (0.00)	0.11 (0.04)
CaO	28.26 (2.27)	50.93 (5.85)	9.81 (3.41)	4.10 (0.52)	4.27 (0.77)	2.23 (0.13)	11.99 (1.28)
TiO_2	0.00 (0.00)	0.01 (0.02)	0.02 (0.03)	0.03 (0.04)	0.00 (0.00)	0.34 (0.59)	0.01 (0.01)
Cr_2O_3	0.00 (0.00)	0.01 (0.02)	0.01 (0.02)	0.01 (0.03)	0.02 (0.03)	0.28 (0.42)	0.04 (0.06)
NiO	0.01 (0.01)	0.01 (0.02)	0.02 (0.02)	0.09 (0.03)	0.17 (0.06)	0.10 (0.03)	0.16 (0.04)
FeO	12.70 (1.52)	2.29 (1.50)	20.64 (2.32)	13.69 (0.86)	13.15 (1.78)	5.66 (1.55)	8.82 (0.29)
MnO	0.23 (0.05)	0.06 (0.01)	0.36 (0.06)	0.33 (0.04)	0.24 (0.01)	0.16 (0.01)	0.18 (0.03)
SiO_2	0.03 (0.04)	0.03 (0.02)	0.05 (0.07)	0.08 (0.08)	6.75 (2.63)	3.67 (2.12)	28.63 (2.97)
Al_2O_3	0.05 (0.08)	0.04 (0.04)	0.03 (0.02)	0.02 (0.03)	0.13 (0.06)	0.56 (0.33)	1.13 (0.35)
Total	54.37 (0.80)	55.97 (2.57)	56.20 (0.82)	53.97 (0.89)	58.57 (2.44)	54.68 (0.81)	76.33 (2.83)
X_{Ca}	0.50 (0.05)	0.90 (0.07)	0.16 (0.06)	0.06 (0.01)	0.07 (0.01)	0.03 (0.00)	0.22 (0.03)
X_{Fe}	0.18 (0.02)	0.03 (0.02)	0.26 (0.03)	0.17 (0.01)	0.17 (0.02)	0.07 (0.02)	0.13 (0.00)
X_{Mg}	0.32 (0.03)	0.07 (0.05)	0.57 (0.04)	0.77 (0.01)	0.76 (0.02)	0.90 (0.02)	0.65 (0.03)
mg#	0.65 (0.01)	0.60 (0.18)	0.69 (0.03)	0.82 (0.01)	0.82 (0.02)	0.93 (0.02)	0.84 (0.01)

[a] Four types of ferroan magnesite are distinguished: Fe-mc in the sediment, in association with aragonite and resulting from the dissociation of Fe-dolomite; the Fe-mc front in the upper reaction zone; Fe-mc in association with cpx in the symplectites of the lower reaction zone; and Fe-mc dispersed in the peridotite (as pockets of Fe-mc + cpx).
[b] Dolomite was anlysed using a beam defocused to 10µm.
[c] Average bulk composition of the cpx + Fe-mc symplectites obtained by rastering the electron beam over a large area (~ 30×30 µm)

3-4-1-2 Phase compositions

The discussion on the chemical data will be focused on the 12-hr run at 900°C (ME784). The trends of phase compositions in sample ME736 (900°C-30 min) and ME872 (1100°C-30 min) are similar to those described below, but the number of analyses is much lower due to the smaller thickness of the reaction zone. The chemical compositions of carbonates and silicates in sample ME784 (Tables 4.4, 4.5) are plotted in Ca-Mg-Fe ternary diagrams (Figs. 4.10 and 4.11, respectively). Figure 4.10 shows that there is a distinct trend of increasing mg# (and decreasing CaO) in ferroan magnesite from the sediment toward the peridotite. The Fe-mc produced by the dissociation of Fe-dol in the sediment has a mg# of 0.69 ± 0.03 (Table 4.5), very close to the mg# of the starting dolomite (0.61 – 0.68). The mg#'s measured in Fe-mc from the upper reaction zone and from symplectites in the lower reaction zone are significantly larger: 0.82 ± 0.01 and 0.82 ± 0.02, respectively. Finally, the grains of Fe-mc that grew into the peridotites approach the pure magnesite end-member: their mg# is equal to 0.93 ± 0.02 and matches perfectly well the mg#'s measured in peridotitic olivine and orthopyroxene (0.93; Table 4.4). The average mg# in aragonite (0.60) is very close to the mg# of the starting dolomite (Figure 4.10).

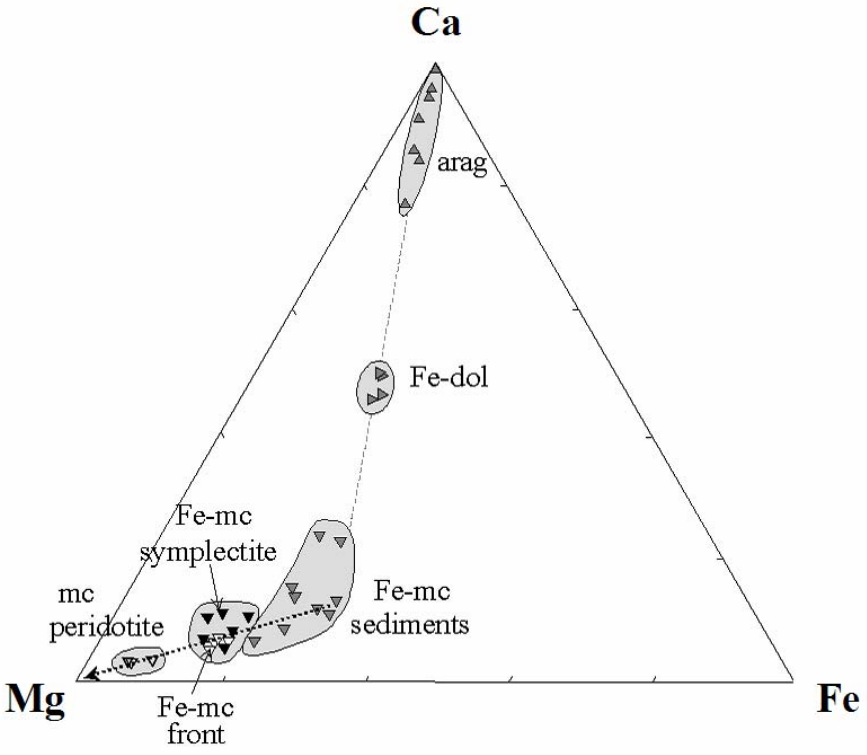


Figure 4.10: Ca-Mg-Fe ternary diagram (at. %) with the composition of carbonates in sample ME784. Same labels as in Table 4.

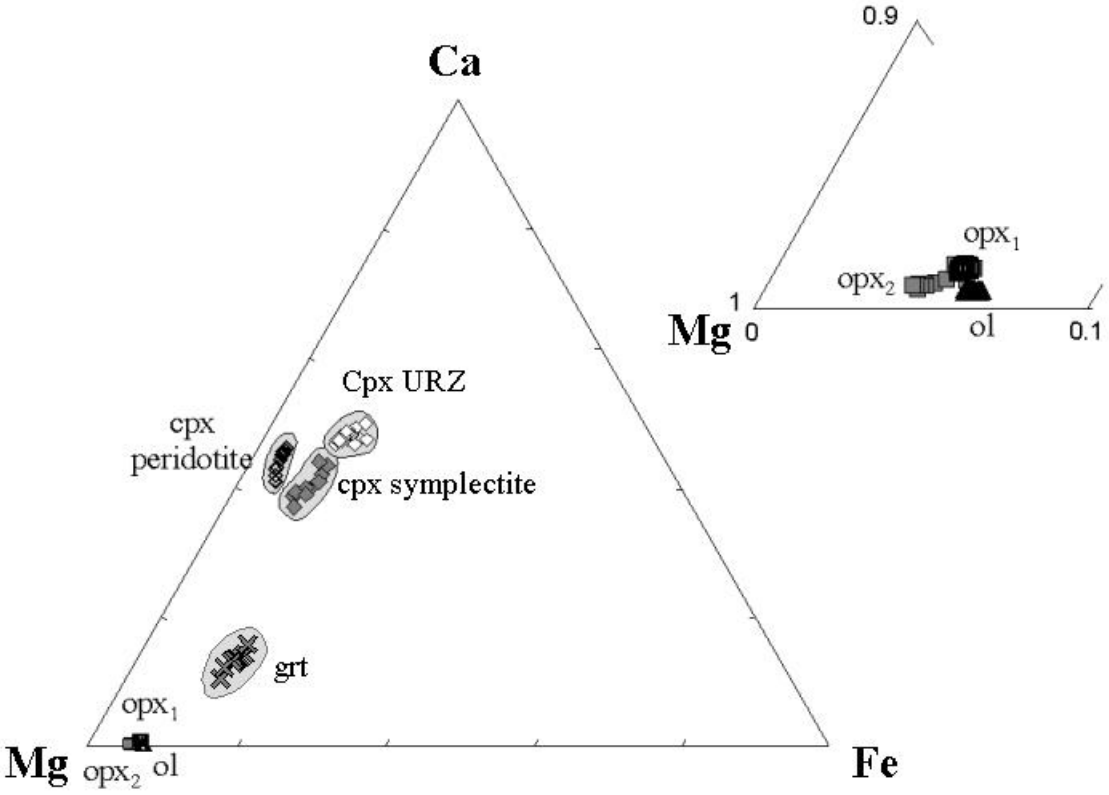


Figure 4.11: Ca-Mg-Fe ternary diagram (at. %) with the composition of silicates in sample ME784. Same labels as in Table 3.

Figure 11 and Table 4.4 display the silicate compositions. The mg#'s measured in olivine, in the original opx grains (opx_1), in the opx layer between olivine and symplectite (opx_2), and in the cpx associated with magnesite pockets in the peridotite are all equal within error: 0.93-0.94. As in the case of Fe-mc, there is a trend of increasing mg# in cpx from the sediment toward the peridotite: from mg# = 0.78 in the upper reaction zone, to mg# = 0.84 in the lower reaction zone (cpx in symplectites), to mg# = 0.93 in the peridotite (Table 4.4). The calcium content in cpx decreases in parallel, from $X_{Ca} = 0.48 \pm 0.01$ in the upper reaction zone to $X_{Ca} = 0.44 \pm 0.02$ in the peridotite. Analyses of cpx in the symplectites show a relatively large range of Ca contents, at nearly constant mg# (Fig. 4.11). As these cpx are very small and intimately associated with Fe-mc into the symplectites, we presume that these variable Ca contents are due to a slight contamination of the electron probe analyses by magnesite.

3-4-2 Phase equilibrium experiments

3-4-2-1 Textures and phase proportions

In the phase equilibrium experiments, homogeneous mixtures of garnet peridotite and sediment (Fe-dol + quartz) containing 22.7, 58.8, and 76.9 wt % peridotite (P23, P59, and P77, respectively; Table) were equilibrated at 6 GPa and 900°C or 1100°C for 4 to 5 days. SEM images of the run products are given in Figure 4.12. Phase proportions (Figure 4.13) were extracted from the SEM microphotographs using Adobe® Photoshop® and the *ImageJ* software, a public domain image processing and analysis program developed at the Research Services Branch of the National Institute of Mental Health, a part of the National Institute of Health, USA (http://rsb.info.nih.gov/ij/). Phase assemblages are strongly sensitive to the composition of the starting mixture, but not to temperature: for a given composition, the same assemblage was observed at 900 and 1100°C, although the texture was more equilibrated and the grain size larger at 1100°C than at 900°C. The main changes with increasing mass fraction of peridotite in the mixture may be summarized as follows:

(1) The phase assemblage in mixture P23 is Fe-dol + coes + cpx + Fe-mc; graphite and garnet are present as accessory phases at 900°C. Fe-dol is the dominant phase: 41 wt % at 900°C to 47 wt % at 1100°C; the three other phases have similar mass fractions (14-21 wt %). Fe-dolomite and coesite occur as large grains (inherited from the starting sediment powder) into a matrix of small grains of cpx + Fe-mc (not larger than 3 μm at 900°C).

(2) Experiments with mixture P59 yielded phase assemblages made of coes + cpx + Fe-mc + opx (+ accessory garnet). The main differences with the run products of mixture P23 are the absence of Fe-dolomite, a much lower mass fraction of coes (4-5 wt %), and the presence of orthopyroxene. The mass fractions of the three main phases (cpx, Fe-mc, and opx) range from 23 to 36 wt % (Figure 4.13). At 900°C (Figure 9c), cpx occurs as large (≥ 20μm), heterogeneous grains containing small inclusions of coes and Fe-mc. At 1100°C (Fig. 9d), the grains of cpx, Fe-mc, and opx are equal-sized.

(3) The distinctive features of P77 run products are the absence of Fe-dol and coes, a very large mass fraction of opx (58 wt % at 900°C; 45 wt % at 1100°C), and the presence of olivine (traces at 900°C; ≈ 10 wt % olivine at 1100°C). The resulting phase assemblage is cpx + Fe-mc + opx + ol + grt. Trace amounts of hematite (< 0.1 % of the total sample surface) were detected in sample ME844 (900°C). Clinopyroxene occurs as clusters of small grains (≤ 5μm).

A fundamental result of the phase equilibrium experiments is that all run products contain clinopyroxene and Fe-magnesite, two phases that are absent or nearly so in both the peridotite and sediment end-members (Fig. 4.13). At low mass fractions of peridotite in the peridotite-sediment mixture, coes + Fe-dol are present in addition to cpx + Fe-mc; at high mass fractions of peridotite, opx + ol are present in addition to cpx + Fe-mc. The assemblage cpx + Fe-mc must therefore be the distinctive characteristic of rocks produced by intimate interactions of sediments and peridotites at the interface between the subducted slab and the overlying mantle.

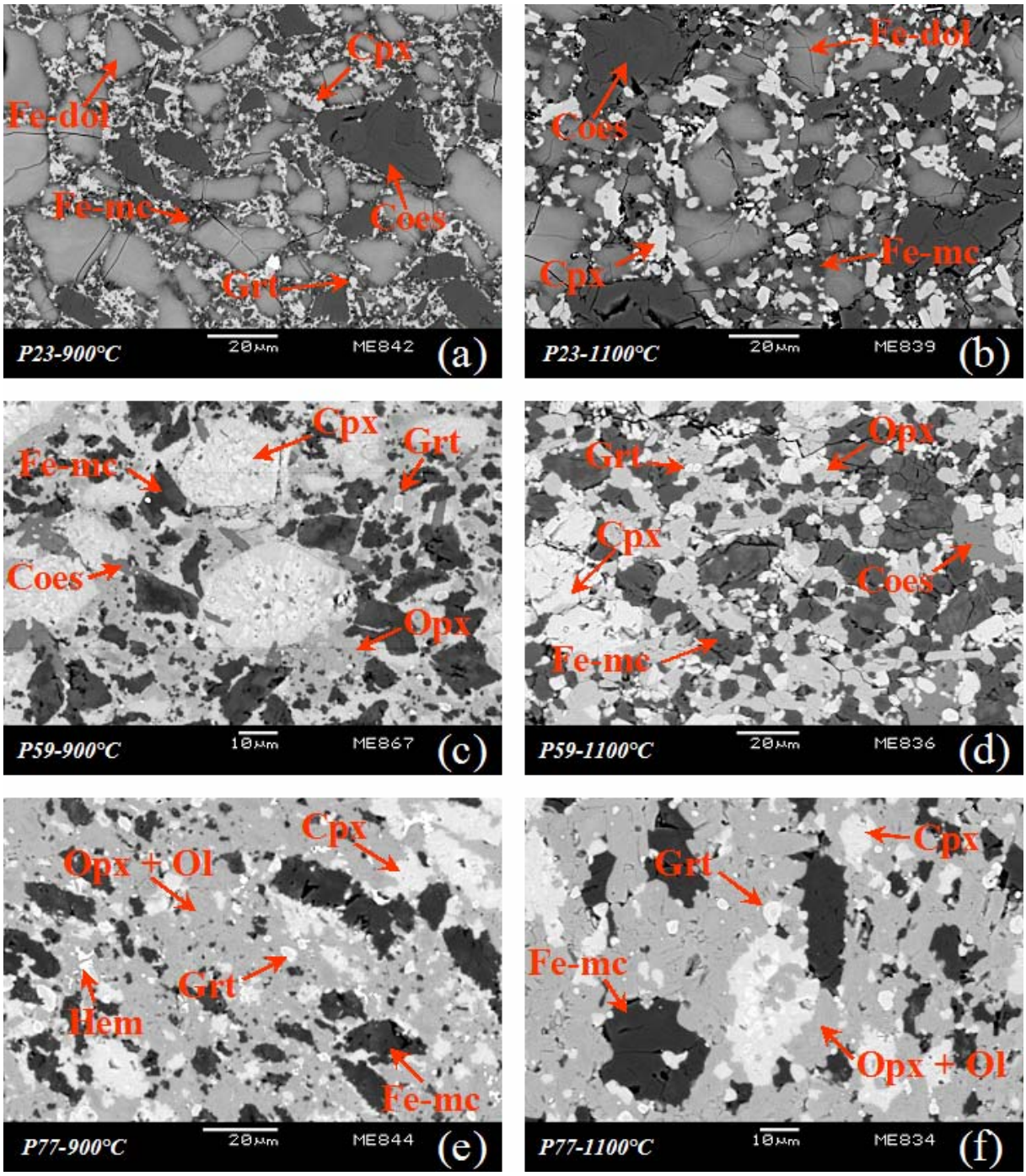


Figure 4.12: SEM images (back-scattered electrons) of the products of the phase equilibrium experiments. (a), (c) and (e) correspond to the experiments conducted at 900°C with mixtures P23, P59, and P77, respectively. (b), (d) and (f) correspond to the experiments conducted at 1100°C with mixtures P23, P59, and P77, respectively.

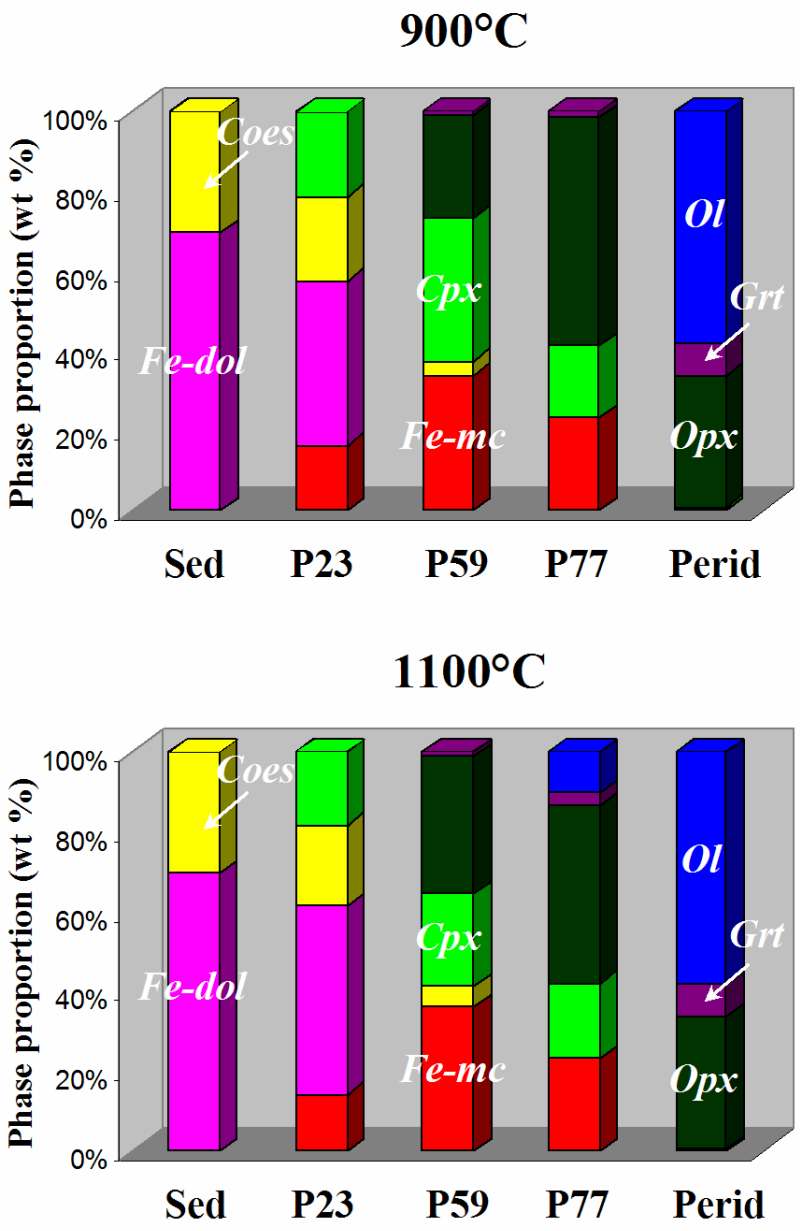


Figure 4.13: Mass fractions of phases in the phase equilibrium experiments as a function of the composition of the peridotite-sediment mixture. The mass percentage of peridotite in the sediment-peridotite mixture increases from left to right. Errors on phase fractions are estimated to be about ± 3 wt % (Table 2). The mass fractions of Fe-dol and coesite in the starting sediment are equal to 75 and 25 %, respectively. The mass fractions of ol, opx, grt and cpx in the starting peridotite were computed by mass balance, using phase compositions in the synthetized samples at 6Gpa – 900°C – 2h.

3-4-2-2 Phase characterisation

Chemical compositions of silicates and carbonates in the phase equilibrium experiments are reported in Tables 4.6-4.8, and plotted in Ca-Mg-Fe ternary diagrams in Figures 4.14 and 4.15. For a given bulk mixture, the major chemical parameters, such as mg# in Fe-mc, mg# in silicates, X_{Ca} in Fe-mc or cpx, are almost independent on temperature, that is, they are equal within error in the experiment at 900°C and in the experiment at 1100°C (see Figs. 4.14-4.15). Accordingly, in the discussion below, we focus on phase compositions in the 1100°C run products because the analytical conditions were better due to the larger grain size (Fig. 4.12).

Ferroan dolomite, which is only present in the run products of mixture P23, has an average mg# (0.68; Table 4.6) intermediate between starting dolomite (0.61-0.68) and the bulk mg# of composition P23 (0.78; Table 4.2). In detail, the large grains of Fe-dol are zoned (Fig. 4.12a-b; Fig. 4.14), with brighter cores slightly enriched in Fe (with mg# as low as 0.62) and darker rims slightly enriched in Mg (up to mg# ~0.75). Ferroan magnesite is present as a reaction product in the three mixtures P23, P59, and P77. Systematic evolutions of the average mg# and X_{Ca} of Fe-mc are observed from mixture P23 to mixture P77 (Tables 4.6-4.8): (1) mg# increases from 0.79 in P23, to 0.89 in P59, and to 0.92 in P77, in parallel with the increasing bulk mg# of the mixture (from 0.78 in P23, to 0.87 in P59, to 0.90 in P77; Table 4.2); and (2) X_{Ca} is large (0.13) in bulk composition P23, which has the largest CaO concentration (15.0 wt % in P23 vs. 8.9 wt % in P59 and 5.3 wt % in P77; Table 4.2) and in which Fe-mc is in equilibrium with Fe-dol, whereas it is only 0.02 in P59 and P77 (Figure 4.14).

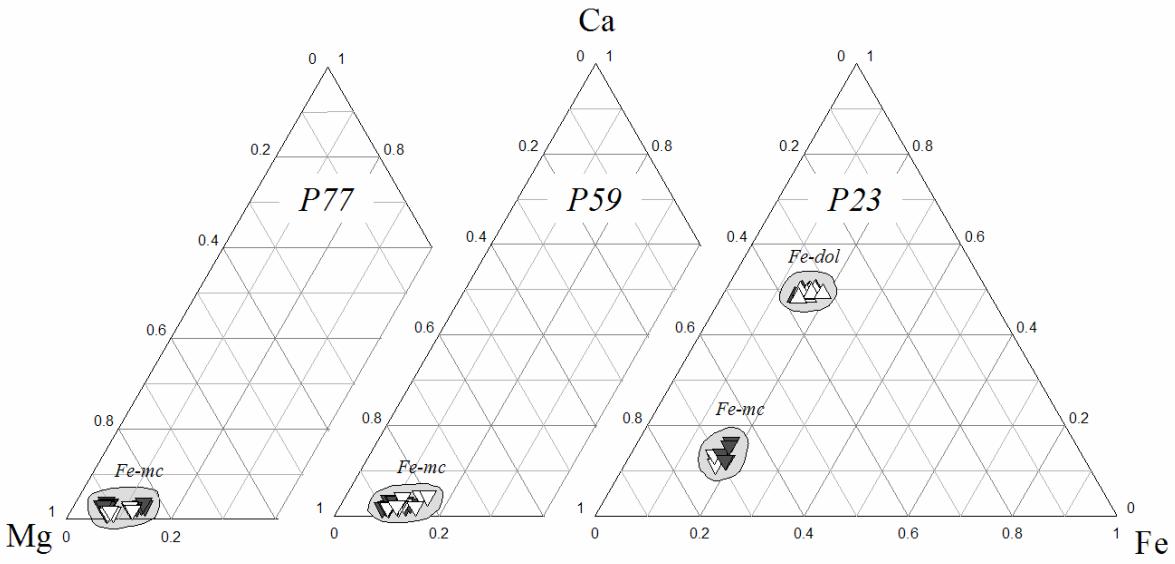


Figure 4.14: Ca-Mg-Fe ternary diagrams showing the cation content of carbonates in the phase equilibrium experiments with peridotite-sediment mixtures P23, P59, and P77. White symbols represent the 900°C experiments, and dark grey symbols the 1100°C experiments.

Clinopyroxene, which is present in all samples, show the same kind of chemical evolution as described for Fe-mc: (1) its mg# increases from 0.82 in P23, to 0.84 in P59, to 0.91 in P77; and (2) X_{Ca} in cpx is larger in bulk composition P23 (0.47) than in bulk compositions P59 and P77 (≈ 0.42; Figure 4.15). Orthopyroxene (in mixtures P59 and P77) and olivine (only stable in mixture P77) have mg#'s equal within error to the bulk mg# of the starting material: 0.86 for opx in P59; 0.91 and 0.89 for opx and ol, respectively, in P77. Garnets are heterogeneous in sample ME842 (P23-900°C), with rims strongly enriched in calcium (up to 16.8 wt % CaO) and iron (up to 15.9 wt % FeO).

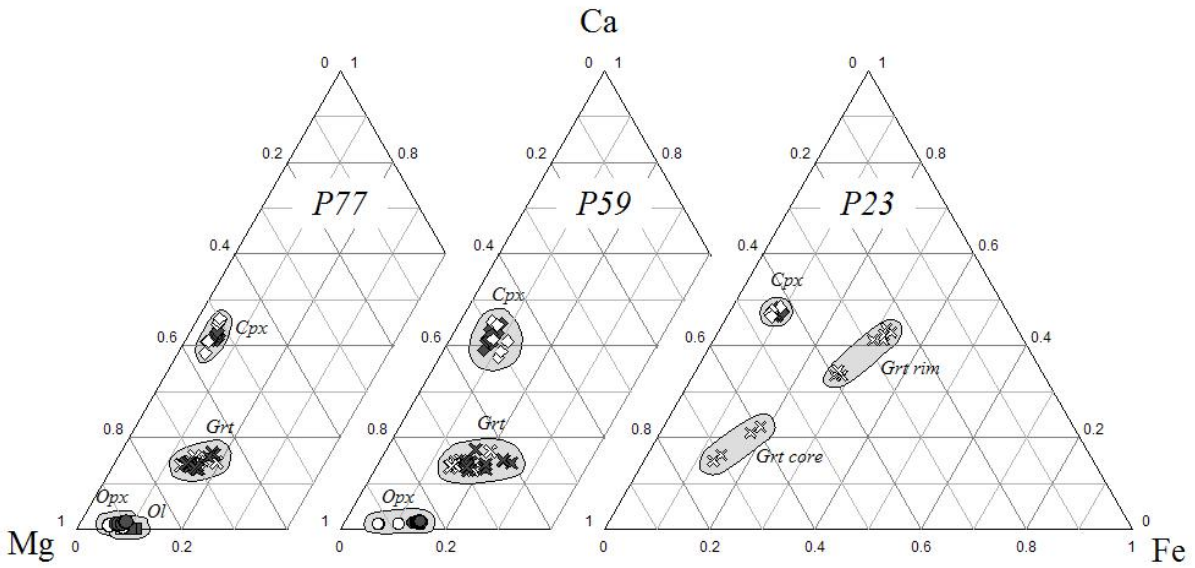


Figure 4.15: Ca-Mg-Fe ternary diagrams showing the cation content of silicates in the phase equilibrium experiments with peridotite-sediment mixtures P23, P59, and P77. White symbols represent the 900°C experiments, and dark grey symbols the 1100°C experiments.

Graphite was only found in sample ME842 (P23, 900°C). Its Raman spectra (Fig. 4.9) show a well developed D peak (at about 1355-1360 cm^{-1}), in addition to the G peak (at about 1590 cm^{-1}), a feature which indicates a relatively high degree of disordering.

Table 4.6: Average chemical composition of silicates and carbonates (1 -σ standard deviations in parentheses) in the phase equilibrium experiments with peridotite-sediment mixture P23 (22.7 wt % peridotite). Parameter n is the number of analyses.

	ME839 P23 1100°C			ME842 P23 900°C							
Phase	**Fe-dol**	**Fe-mc**	**Cpx**	**Fe-dol**	**Fe-mc**	**Cpx**	**Grt core**				**Grt rim[a]**
n	8	5	11	10	3	6	4				
Na_2O	0.01 (0.02)	0.01 (0.02)	0.13 (0.07)	0.01 (0.02)	0.03 (0.03)	0.10 (0.01)	0,05	0,01	0,03	0,00	0,01
MgO	13.98 (0.69)	30.18 (1.10)	15.33 (0.20)	13.91 (0.76)	30.61 (0.64)	15.83 (0.31)	20,74	16,68	16,85	19,72	6,55
CaO	27.81 (0.24)	8.31 (1.06)	23.46 (0.38)	27.62 (0.31)	7.18 (0.52)	23.57 (0.48)	5,96	8,76	7,99	6,37	16,20
TiO_2	0.02 (0.03)	0.01 (0.02)	0.04 (0.03)	0.02 (0.02)	0.01 (0.02)	0.02 (0.02)	0,06	0,09	0,08	0,02	0,59
Cr_2O_3	0.01 (0.02)	0.03 (0.02)	0.22 (0.05)	0.02 (0.03)	0.02 (0.03)	0.21 (0.05)	4,46	3,20	3,39	4,45	1,27
FeO	11.45 (0.66)	14.54 (0.58)	6.09 (0.33)	11.78 (0.87)	13.03 (0.74)	5.31 (0.33)	6,85	9,33	8,43	7,15	15,92
MnO	0.26 (0.06)	0.23 (0.04)	0.07 (0.03)	0.24 (0.05)	0.28 (0.04)	0.08 (0.02)	0,33	0,39	0,38	0,34	0,49
K_2O	0.03 (0.02)	0.00 (0.00)	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.04 (0.02)	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00
NiO	0.01 (0.01)	0.10 (0.02)	0.08 (0.02)	0.01 (0.01)	0.11 (0.04)	0.08 (0.01)	0,01	0,03	0,02	0,00	0,00
SiO_2	0.02 (0.02)	0.49 (0.64)	53.73 (0.50)	0.08 (0.07)	8.18 (1.20)	53.69 (0.80)	41,45	40,95	42,12	41,75	39,79
Al_2O_3	0.02 (0.02)	0.04 (0.02)	0.82 (0.06)	0.01 (0.02)	0.10 (0.03)	0.71 (0.09)	20,36	20,23	21,04	20,20	19,94
Total	53.60 (0.17)	53.95 (1.14)	100.00 (0.57)	53.72 (0.35)	59.55 (0.54)	99.64 (1.11)	100,26	99,67	100,33	100,00	100,75
X_{Ca}	0.49 (0.01)	0.13 (0.02)	0.47 (0.01)	0.49 (0.01)	0.12 (0.01)	0.47 (0.01)	0,15	0,22	0,21	0,16	0,43
X_{Fe}	0.16 (0.01)	0.18 (0.01)	0.10 (0.00)	0.16 (0.01)	0.17 (0.01)	0.08 (0.00)	0,13	0,19	0,17	0,14	0,33
X_{Mg}	0.35 (0.01)	0.68 (0.02)	0.43 (0.00)	0.34 (0.02)	0.71 (0.00)	0.44 (0.01)	0,72	0,59	0,62	0,70	0,24
mg#	0.68 (0.02)	0.79 (0.01)	0.82 (0.01)	0.68 (0.03)	0.81 (0.01)	0.84 (0.01)	0,84	0,76	0,78	0,83	0,42

[a] Representative microprobe analysis of garnet rims.

Table 4.7: Average chemical composition of silicates and carbonates (1 -σ standard deviations in parentheses) in the phase equilibrium experiments with peridotite-sediment mixture P59 (58.8 wt % peridotite). Parameter n is the number of analyses.

	ME836 P59 1100°C				**ME867 P59 900°C**			
Phase	**Fe-mc**	**Cpx**	**Opx**	**Grt**	**Fe-mc**	**Cpx**	**Opx**	**Grt**
n	14	20	13	10	9	8	8	10
Na_2O	0.00 (0.01)	0.14 (0.03)	0.01(0.01)	0.02 (0.02)	0.00 (0.00)	0.16 (0.03)	0.05 (0.04)	0.02 (0.01)
MgO	41.35 (1.20)	18.17 (0.64)	31.78 (0.55)	18.79 (1.29)	40.01 (1.85)	17.54 (0.42)	33.14 (1.48)	19.84 (0.64)
CaO	1.47 (0.40)	20.92 (0.53)	0.83 (0.08)	5.66 (0.46)	1.56 (0.67)	20.97 (1.66)	0.67 (0.08)	5.80 (0.56)
TiO_2	0.02 (0.02)	0.03 (0.03)	0.03 (0.02)	0.15 (0.06)	0.01 (0.01)	0.03 (0.03)	0.04 (0.03)	0.13 (0.13)
Cr_2O_3	0.03 (0.03)	0.20 (0.05)	0.12 (0.05)	3.13 (0.71)	0.04 (0.03)	0.12 (0.07)	0.17 (0.10)	3.63 (0.79)
FeO	8.89 (1.50)	4.98 (0.30)	9.40 (0.27)	9.99 (1.48)	10.38 (1.66)	5.55 (1.31)	7.81 (2.15)	8.48 (1.81)
MnO	0.14 (0.05)	0.12 (0.04)	0.14 (0.03)	0.33 (0.04)	0.18 (0.05)	0.12 (0.03)	0.12 (0.03)	0.33 (0.04)
K_2O	0.01 (0.01)	0.03 (0.04)	0.01 (0.01)	0.01 (0.01)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
NiO	0.14 (0.03)	0.10 (0.02)	0.17 (0.02)	0.02 (0.01)	0.13 (0.03)	0.10 (0.02)	0.16 (0.04)	0.02 (0.02)
SiO_2	0.07 (0.07)	55.04 (0.68)	56.71 (0.59)	41.96 (0.82)	0.61 (1.18)	55.23 (0.18)	57.33 (0.99)	42.57 (0.66)
Al_2O_3	0.02 (0.02)	0.58 (0.11)	0.47 (0.05)	20.15 (0.77)	0.04 (0.03)	0.38 (0.04)	0.48 (0.22)	19.76 (1.24)
Total	52.14 (0.69)	100.30 (0.57)	99.68 (0.73)	100.22 (0.91)	52.97 (0.87)	100.19 (0.53)	99.97 (0.72)	100.57 (0.82)
X_{Ca}	0.02 (0.01)	0.42 (0.01)	0.02 (0.00)	0.14 (0.01)	0.02 (0.01)	0.42 (0.03)	0.01 (0.00)	0.14 (0.01)
X_{Fe}	0.11 (0.02)	0.08 (0.00)	0.14 (0.00)	0.20 (0.03)	0.12 (0.02)	0.09 (0.02)	0.12 (0.03)	0.16 (0.03)
X_{Mg}	0.87 (0.02)	0.50 (0.01)	0.84 (0.00)	0.66 (0.03)	0.85 (0.03)	0.49 (0.01)	0.87 (0.03)	0.69 (0.04)
mg#	0.89 (0.02)	0.87 (0.01)	0.86 (0.00)	0.77 (0.03)	0.87 (0.02)	0.85 (0.03)	0.88 (0.03)	0.81 (0.04)

Table 4.8: Average chemical composition of silicates and carbonates (1 -σ standard deviations in parentheses) in the phase equilibrium experiments with peridotite-sediment mixture P77 (76.9 wt % peridotite). Parameter n is the number of analyses.

	ME834 P77 1100°C					ME844 P77 900°C				
Phase	**Fe-mc**	**Cpx**	**Opx**	**Ol**	**Grt**	**Fe-mc**	**Cpx**	**Opx**	**Ol**	**Grt**
n	18	13	10	10	11	8	7	5	5	9
Na_2O	0.01 (0.01)	0.24 (0.02)	0.04 (0.04)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	0.01 (0.01)	0.30 (0.08)	0.07 (0.04)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)
MgO	42.47 (1.64)	18.84 (0.25)	34.27 (0.37)	48.26 (0.90)	20.03 (1.04)	42.32 (1.32)	19.55 (1.80)	35.18 (0.47)	49.61 (0.35)	20.31 (0.50)
CaO	1.60 (0.42)	21.21 (0.33)	0.82 (0.10)	0.09 (0.02)	5.80 (0.40)	1.00 (0.30)	22.27 (0.73)	0.54 (0.13)	0.14 (0.09)	5.75 (0.34)
TiO_2	0.01 (0.01)	0.04 (0.03)	0.04 (0.04)	0.04 (0.03)	0.17 (0.11)	0.04 (0.03)	0.04 (0.03)	0.04 (0.03)	0.04 (0.02)	0.17 (0.10)
Cr_2O_3	0.02 (0.03)	0.24 (0.05)	0.19 (0.06)	0.03 (0.03)	3.37 (0.58)	0.01 (0.02)	0.26 (0.04)	0.24 (0.07)	0.03 (0.03)	3.24 (0.83)
FeO	6.98 (2.46)	3.44 (0.23)	6.10 (0.40)	10.34 (0.39)	7.99 (0.85)	8.11 (1.72)	3.05 (0.31)	5.43 (0.92)	9.18 (0.44)	8.01 (1.17)
MnO	0.13 (0.05)	0.10 (0.03)	0.11 (0.01)	0.10 (0.02)	0.32 (0.04)	0.15 (0.06)	0.07 (0.03)	0.13 (0.06)	0.11 (0.03)	0.34 (0.04)
K_2O	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	0.03 (0.03)	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)	0.00 (0.00)
NiO	0.10 (0.03)	0.08 (0.03)	0.15 (0.02)	0.46 (0.04)	0.02 (0.02)	0.10 (0.03)	0.10 (0.04)	0.14 (0.04)	0.46 (0.04)	0.02 (0.02)
SiO_2	0.21 (0.29)	55.16 (0.50)	58.08 (0.41)	41.18 (0.35)	42.47 (0.28)	0.32 (0.32)	55.13 (0.49)	58.21 (0.49)	41.12 (0.44)	42.87 (0.48)
Al_2O_3	0.02 (0.02)	0.50 (0.05)	0.58(0.15)	0.04 (0.03)	20.54 (0.76)	0.05 (0.12)	0.45 (0.09)	0.58 (0.21)	0.09 (0.06)	20.21 (0.60)
Total	51.55 (1.08)	99.87 (0.60)	100.42 (0.51)	100.56 (0.59)	100.75 (0.51)	52.12 (1.17)	101.21 (1.11)	100.56 (0.33)	100.78 (0.30)	100.95 (0.27)
X_{Ca}	0.02 (0.01)	0.42 (0.01)	0.02 (0.00)	0.00 (0.00)	0.15 (0.01)	0.02 (0.00)	0.43 (0.03)	0.01 (0.00)	0.00 (0.00)	0.14 (0.01)
X_{Fe}	0.08 (0.03)	0.05 (0.00)	0.09 (0.01)	0.11 (0.00)	0.16 (0.02)	0.10 (0.02)	0.05 (0.00)	0.08 (0.01)	0.09 (0.00)	0.16 (0.02)
X_{Mg}	0.89 (0.03)	0.52 (0.00)	0.90 (0.01)	0.89 (0.01)	0.70 (0.02)	0.89 (0.02)	0.52 (0.03)	0.91 (0.01)	0.90 (0.01)	0.70 (0.02)
mg#	0.92 (0.03)	0.91 (0.01)	0.91 (0.01)	0.89 (0.00)	0.82(0.02)	0.90(0.02)	0.92 (0.00)	0.92 (0.01)	0.91 (0.00)	0.82 (0.02)

3-5 Discussion

3-5-1 Phase equilibrium experiments

3-5-1-1 Reactions

Phase assemblages and proportions in the phase equilibrium experiments vary as a function of the peridotite/sediment ratio. These variations can be used to identify the reactions in progress. Let first consider the case of mixture P59 with 58.8 wt % peridotite. From the mass fractions of phases in starting peridotite (54.9 % olivine; 37.7 % opx;5.8 % grt; 1.6 % cpx) and sediment (75 % Fe-dol; 25 % coes), we compute the following mass fractions at the beginning of the experiment: 30.9 % Fe-dol; 10.3 % coes; 32.3 % olivine; 22.2 % opx; 3.4 % grt; 0.9 % cpx. After equilibration at 1100°C (run ME836; Table 4.3), ol and Fe-dol disappeared, the mass fraction of coes decreased to 5.0 %, that of grt to 1.0 %, and the fractions of Fe-mc, opx and cpx increased significantly (36.2, 34.5 and 23.4 %, respectively). These variations may in part be due to the two following reactions:

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + SiO_2 \rightarrow 2\ (Mg,Fe)SiO_3 \qquad (2)$$
$$1ol + 1\ coes \rightarrow 2\ opx$$

and

$$2\ (Mg,Fe)SiO_3 + Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 \rightarrow Ca(Mg,Fe)Si_2O_6 + 2\ (Mg,Fe)CO_3 \qquad (3)$$
$$2\ opx + 1\ Fe\text{-}dol \rightarrow 1\ cpx + 2\ Fe\text{-}mc$$

as the P-T conditions of our experiments are well on the cpx + Fe-mc side of the latter reaction (Figure 4.16; Brey et al., 1983). Additional reactions are required to explain observations such as the production of opx and the relatively small consumption of coes (in comparison to the exhaustion of ol). In the next section, we argue that a decarbonatation reaction involving Fe-mc + coes occurred in the peridotite-sediment interaction experiments, according to one of the following reaction (Wyllie et al., 1983; Luth, 1995):

$$Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 + 2\ SiO_2 \rightarrow Ca(Mg,Fe)Si_2O_6 + 2\ CO_2 \qquad (4)$$
$$1\ Fe\text{-}dol + 2\ coes \rightarrow 1\ cpx + 2\ CO_2$$

or

$$(Mg,Fe)CO_3 + SiO_2 \rightarrow (Mg,Fe)SiO_3 + CO_2 \qquad (5)$$

$$1\ \text{Fe-mc} + 1\ \text{coes} \rightarrow 1\ \text{opx} + 1\ CO_2$$

We suppose that this reaction also occurred in the phase equilibrium experiments. As we don't have evidence for the presence of free carbon dioxide in the run products, the CO_2 produced by reactions (4) or (5) must have been consumed in carbonatation reactions with olivine and possibly garnet (Brey et al., 1983; Koziol and Newton, 1998; Knoche et al., 1999):

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + CO_2 \rightarrow (Mg,Fe)SiO_3 + (Mg,Fe)CO_3 \qquad (6)$$
$$1\ \text{ol} + 1\ CO_2 \rightarrow 1\ \text{opx} + 1\ \text{Fe-mc}$$

and

$$(Mg, Fe)_3Al_2Si_3O_{12} + 3\ CO_2 \rightarrow 3\ (Mg,Fe)CO_3 + Al_2SiO_5 + 2\ SiO_2 \qquad (7)$$
$$1\ \text{grt} + 3\ CO_2 \rightarrow 3\ \text{Fe-mc} + 1\ \text{kyanite} + 2\ \text{coes}$$

Experimental data in the CaO-MgO-SiO_2-CO_2 system (Wyllie et al., 1983; Luth, 1995) show that, at a given pressure, the olivine carbonatation reaction (6) occurs at a temperature about 200°C larger than reactions (4) and (5). Accordingly, any CO_2 produced by reactions (4) or (5) should react with ol through reaction (6). Reaction (7) could explain the decrease of the mass fraction of grt from 3.4 to 1.0 %. We did not observe, however, kyanite in the run products so either the mass fraction of kyanite was too small to be detected with the SEM or reaction (7) was not the one that consumed grt. Finally, as the starting peridotite and sediment have very different mg#'s (0.93 vs. 0.62, respectively), additional reactions are required to describe Fe-Mg partitioning between silicates and carbonates, such as:

$$CaFe(CO_3)_2 + 2\ MgSiO_3 \rightarrow CaFeSi_2O_6 + 2\ MgCO_3 \qquad (8)$$

3-5-1-2 Effect of the proportion of peridotite in the peridotite-sediment mixture

In all three compositions investigated (P23, P59, and P77), the most obvious reaction products are cpx and Fe-mc. Orthopyroxene is also a major reaction product in the experiments run with mixtures P59 and P77 (Fig. 4.13): in mixture P77, its fraction increased from a theoretical value of 29.0 wt % before the experiment to an equilibrium value of 57.6 wt % at 900°C, or 44.7 wt % at 1100°C (Table 4.3). Olivine and Fe-dol are the main reactant phases, that is, in all the phase equilibrium experiments, their mass fractions in the run

products are much lower than their theoretical mass fractions in the starting mixtures. Olivine has been consumed to exhaustion in all the experiments run with mixtures with a low to intermediate mass fraction of peridotite (P23 and P59), and it is present only as traces in run ME844 (P77 at 900°C; Table 4.3). Residual Fe-dol is only present in the experiments made with the sediment-rich mixture (P23). Coesite is also consumed during the phase equilibrium experiments, but to a much lower extent than ol and Fe-dol: a small fraction of coesite is indeed present in runs made with mixture P59 despite an initial mass fraction three times lower than that of Fe-dol. The mass fraction of grt decreased during all phase equilibrium experiments; the quantity of grt consumed in reactions is small, however, as traces of grt are still present in the run made with mixture P23 at 900°C.

In summary, the cumulative effect of the reactions operating in the phase equilibrium experiments is to consume large quantities of ol and Fe-dol, and smaller quantities of coes and grt to produce large quantities of Fe-mc and cpx. In the bulk reaction, opx switches from the reactant side in mixture P23 to the product side in mixtures P59 and P77. Qualitatively, the main mineralogical changes observed in mixture P23 can be explained by the operation of reactions (2) and (3): exhaustion of olivine in reaction (2); exhaustion of opx [the opx from the peridotite plus the opx produced by reaction (2)] and production of cpx + Fe-mc in reaction (3). Additional reactions such as (5) and (6) are required in mixtures P59 and P77 to account for the production of opx. These reactions might also operate in mixture P23, but in this case, the opx produced in reactions (5) and (6) would be totally consumed in reaction (2).

3-5-1-3 Origin of graphite in sample ME842

Among the 6 phase equilibrium experiments, traces of graphite were only observed in run ME842 (P23-900°C). Graphite also formed in the sediment of the peridotite-sediment interaction experiments at 6 GPa – 900°C (but not at 1100°C), and in the reaction zone of one of the two interaction experiments at 900°C (ME736). Following Luth (1999), the iron end-member in Fe-dol could react with Fe^{2+}-bearing silicates to form carbon and Fe^{3+}-bearing phases (such as pyroxene or garnet $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$):

$$FeCO_3 \text{ (carbonate)} + 3\ FeO \text{ (silicate)} \rightarrow 2\ Fe_2O_3 \text{ (silicate)} + C \qquad (9)$$

This can explain the presence of rims rich in Fe and Ca around garnets of sample ME842. The absence of graphite in the other samples can be explained a reaction between ferric iron and C produced by reaction (9) and olivine:

$$2(Mg,Fe)_2SiO_4 + 2C + Fe^{3+}\text{-silicates/oxydes} \rightarrow 2(Mg,Fe)SiO_3 + (Mg,Fe)CO_3 + Fe^{2+}\text{-silicates}$$

$$2ol + 2C + Fe^{3+}\text{-silicates/oxydes} \rightarrow 2opx + Fe\text{-mc} + Fe^{2+}\text{-silicates} \quad (10)$$

3-5-2 Peridotite-sediment interaction experiments

3-5-2-1 Reactions

In these experiments, we pointed out the crystallization of a two-part reaction zone between peridotite and sediment, which is similar to the skarns that form at low pressure by contact metamorphism between magmatic intrusions and sediments (Kerrick, 1976). According to Luth (1995), the stable phase assemblage at 6 GPa-900°C in a closed sediment system should be carbonate + coesite (Fig. 4.16). Martin and Hammouda (to be submitted to CMP) determined that the destabilization temperature of the assemblage dolomite + coesite was lowered by about 200°C in the presence of iron (using the same mixture of ferroan dolomite and quartz as used in this study), i.e., it occurs at about 1200°C at 6GPa. Thus, this can not explain why clinopyroxenes formed in the sediment close to the peridotite in our samples (upper part of the 'reaction zone'). By analogy with the phase equilibrium experiments, we suggest that the destabilization of the sediment close to peridotite is due to a reaction with olivine, through a combination of reactions (2) and (3):

$$(Mg,Fe)_2SiO_4 + SiO_2 + Ca(Mg,Fe)(CO_3)_2 \rightarrow Ca(Mg,Fe)Si_2O_6 + 2\,(Mg,Fe)CO_3 \quad (11)$$

$$1ol + 1\ coes + 1\ Fe\text{-dol} \rightarrow 1\ cpx + 2\ Fe\text{-mc}$$

This reaction is consistent with the fact that cpx and Fe-mc are the major products of peridotite-sediment interaction, both in the upper reaction zone and in the symplectites of the lower reaction zone. In addition to (9), a decarbonatation reaction is required to explain the presence of magnesite pockets deep within the peridotite. Also, the cpx morphology in the upper reaction zone is evidence for a very fast crystallization in a CO_2-rich fluid (Lüttge and Metz, 1991, 1993). Carbon dioxide was produced by destabilization of the assemblages Fe-

dol + coes (4) or Fe-mc + coes (5). In the CaO-MgO-SiO_2-CO_2 system at a pressure of 6 GPa, these reactions would not proceed below about 1500°C (Wyllie et al., 1983; Luth, 1995). The presence of iron in our starting dolomite may, however, shift decarbonation reactions (4) and (5) to much lower temperatures. Moreover, Martin and Hammouda (2006) showed that reducing conditions imposed by a synthetic molybdenum buffer (Mo/MoO_2, near IW+1) on the same sediment composition as ours lower the decarbonation temperature by at least 200°C, compared to oxidizing conditions (Fig. 4.16), yielding decarbonatation temperatures lower than 1000°C.

Our results show that the carbonation of the garnet peridotite in contact with sediment at 6GPa-900°C or 1100°C was produced by two groups of mechanisms: (1) carbonatation reactions coupled with solid-state diffusion at the interface with sediments; and (2) infiltration of CO_2 along the grain boundaries of the peridotite. The products of the first mechanism form the lower part of the 'reaction zone' (below the starting sediment/peridotite interface). They are mainly composed of cpx and Fe-mc, but the texture (symplectite) is quite different from the upper part of the reaction zone. As noted above, the proportion of Fe-mc in the symplectitic assemblage is larger in ancient peridotitic olivine than in ancient orthopyroxene (Fig. 3e). In the case of opx, the symplectite is presumably produced by reaction (3), yielding a molar ratio of Fe-mc to cpx of 2/3 in the symplectite. On the contrary, ol first reacts with CO_2 to give 1 opx + 1 Fe-mc (6), then the opx mole reacts to produce 1/2 cpx + 1 Fe-mc (3): so, in the case of ol, the final molar ratio of Fe-mc to cpx in the symplectite is equal to 4/5. Reaction (6) is also responsible for the growth of a thin layer of orthopyroxene (opx_2) separating the symplectite and the olivine grains in the peridotite (Figs. 4.5b, 4.6e and 4.7).

The crystallization of {cpx + mc} pockets at the extremity of the peridotite also shows that CO_2 infiltration along grain boundaries is very fast. This association might be produced by a reaction similar to reaction (3), but involving a cation-bearing fluid instead of crystalline Fe-dol.

3-5-2-2 Origin of graphite in sample ME736

The presence of graphite in sample ME736 (900°C - 30minutes) can be explain by a reaction between iron of the peridotite and carbon of sediment (reaction (9)). Graphite is only observed in front of opx of the peridotite. This can be explained by a redox reaction between Fe^{3+} and C (produced by reaction (9)) implying forsterite (reaction (10)). This reaction

explains why graphite is not present in front of olivine. At longer duration (ME784, 12 hours), diffusion will allow this reaction to occur even in front of opx. Chemical diffusion is faster at 1100°C, allowing reaction (10) to occur even after 30 minutes (ME872). This explain why no graphite is present at sediment / peridotite interface in samples ME784 and ME872.

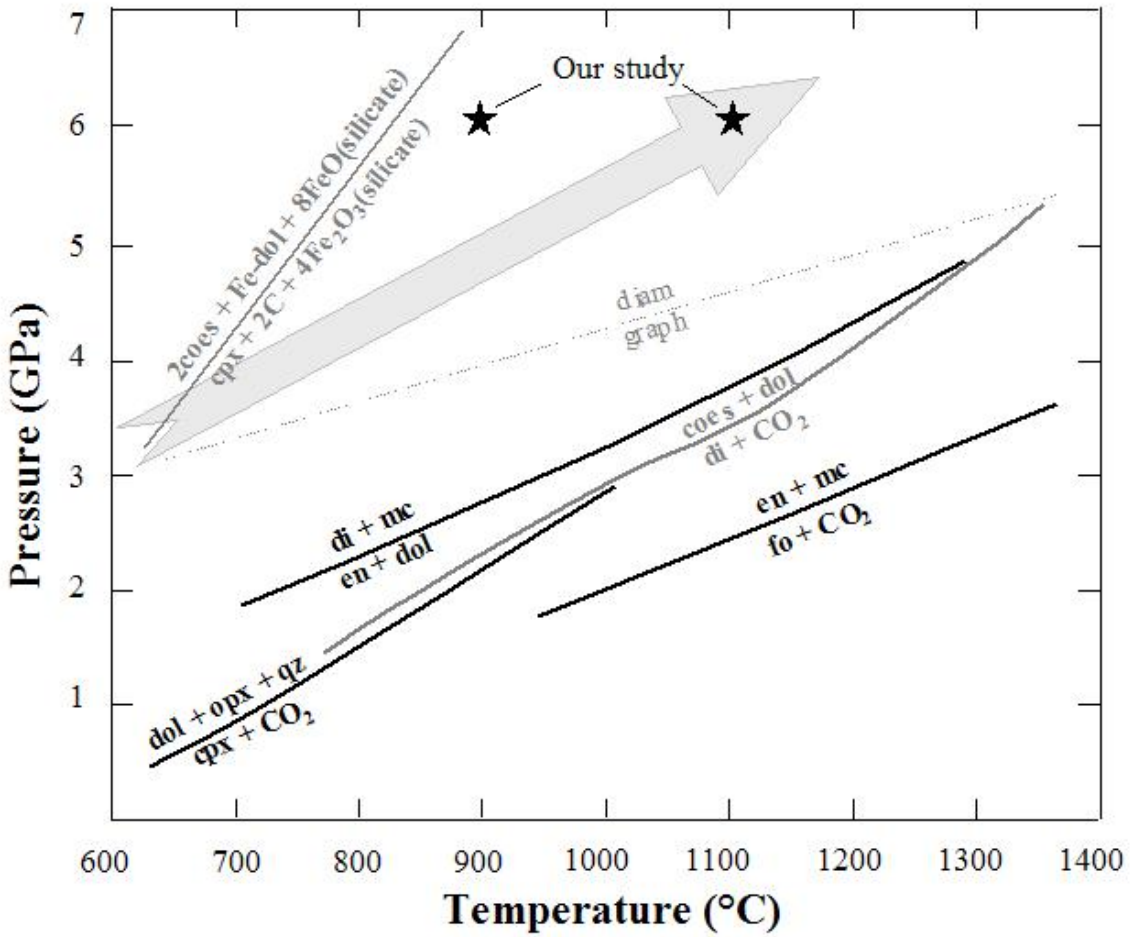


Figure 4.16: pressure – temperature diagram with the carbonation reactions of peridotite (black) and sediment or eclogite (grey). The reaction coesite + dolomite = diopside + CO_2 is from Luth (1995). Diamond = Graphite reaction is from Sung (2000). The grey arrow represents the path of a 'hot subduction' (Peacock, 1999). The exact position of the reaction 2 coes + 1 Fe-dol + 8 FeO (silicate) = 1 cpx + 2 C + 4 Fe_2O_3 (silicate) is not known.

3-6 Implications

3-6-1 Carbonated sediment stability in contact with peridotite

First, we found that a sediment composed of ferroan dolomite and quartz reacts at lower pressure-temperature when in contact with the mantle wedge. This might be due to a reaction with the peridotite olivine (reaction (11))or to the reducing conditions imposed by the peridotite at the interface (reaction (10); Luth, 1999; Martin and Hammouda, to be submitted to CMP).

3-6-2 Carbonation of the peridotite mantle wedge

Fast infiltration of carbon was observed in the sediment/peridotite interaction experiments, in the form of carbone-bearing « pockets » at grain boundaries. Thus, the presence of CO_2 was suspected, although no direct evidence of the presence of a fluid phase (like bubbles) were found. Fe-magnesite was found in the whole peridotite part of each interaction sample. It is also abundant in the sediment/peridotite phase equilibrium experiments. Thus, we propose that carbon can infiltrate the peridotite mantle wedge on very long distance, probably because Fe-magnesite which forms at grain boundaries progressively isolate the silicates from the fluid. The porosity of the starting peridotite must be taken into account to explain this very fast CO_2-infiltration. A large porosity can be produced during deformation, which is probably the case at the interface between subducting slab and mantle wedge. This infiltration mechanism may have strong implications on subsolidus carbonaceous metasomatism of the mantle wedge.

3-6-3 The slab/mantle wedge interface

Our mixing experiments allow to show that the slab/mantle interface mineralogy is very special. The major mineral are pyroxenes (especially clinopyroxene) and ferroan magnesite. Mineral proportions should vary perpendicularely to the subducted axe, as a function of the peridotite/sediment fraction. As the real slab/mantle interface is probably not linear (due to deformation), and some sediment parts may delaminate along the subduction path, very complex mineralogical heterogeneities are thought to be produced. The

crystallization of the new mineralogical layer at the interface between subducted sediments and the peridotitic mantle wedge may have important consequences on the physical parameters of the slab/mantle interface. The presence of a clinopyroxene + Fe-magnesite layer at the slab/mantle interface could also have implications for (1) refertilization processes of the mantle wedge due to the migration of siliceous or carbonated melt formed in the slab or at slab/mantle interface and (2) recycling of carbon in the deeper mantle and its possible later incorporation into the source region of some magmas (e.g. intraplate magmas, MORB, etc…). Studies on natural samples have also shown that a magnesite + clinopyroxene assemblage is stable at least between 2 and 6 GPa (Zhang and Liou, 1994). The scarcity of this assemblage at the surface is due to reactions occurring during ascent, i.e., melting, decarbonation or exchange reactions like magnesite + clinopyroxene = dolomite + orthopyroxene (Kushiro et al., 1975 and Brey, 1983).

3-6-4 Diamond formation in subduction zones

The results of our interaction experiments are in agreement with that of Luth (1999), who predicted that graphite/diamond could be stable in a sediment/eclogite in contact with a carbonate (±graphite/diamond)-bearing peridotite. As illustrated on the pressure – log fO_2 diagram at 900°C (Figure 4.3), the distance between the EMOD and DCDD buffers at 6GPa is about 1.4 log fO_2 (illustrated by the dashed arrow). As we found reduced carbon in the sediment in contact with the magnesite-bearing peridotite, we can deduce that the redox conditions at the interface are between –10.1 and –8.7 (±0.3) log unit fO_2. However, we only found graphite at the interface in the low duration experiment (30 minutes). This can be explained by a chemical diffusion at the interface which would allow the components of the starting olivine to react with graphite by the reaction (10) even when not in contact with. Measurements of the oxidation state of Fe in silicates at the interface would be necessary to evaluate precisely the fO_2 at the interface. In the peridotite, no graphite nor diamond was found, but Fe-magnesite. Unfortunately, the carbon content of peridotite after the migration experiments was not possible to estimate due to polishing alteration. Thus, we could not determine the C/Fe ratio of peridotite. However, we can conclude from the interaction experiments that the possibility of diamond formation is limited to the sediment and the sediment/peridotite interface, and is only possible far from olivine. In the sediment far from the peridotite, the presence of graphite can be explained by a reaction between C and Fe contained in the Fe-dolomite (see Martin and Hammouda, to be submitted to CMP). Our

phase equilibrium experiments give some constraints on diamond formation from a sediment + peridotite mixture. Graphite was only found at 900°C in the low peridotite fraction mixture (Mix1, ME842). This is consistent with the results of the interaction experiments.

According to the pressure-temperature conditions of the graphite – diamond transition determined by Sung (2000) (Fig. 4.16), the expected form of elemental carbon at 6GPa-900°C should be diamond. Since very high nucleation energy is required for diamond crystallization, very long experimental duration or the use of seeds are needed. We can conclude from our interaction and phase equilibrium experiments that diamond is expected to crystallize from subducted carbonate reduction in the sediment, especially in contact with the mantle wedge. But the infiltration of carbon from sediment to the peridotite higher its fO_2 to the high-fO_2 side of the EMOG/D reaction. Thus, at subsolidus conditions, diamond is not expected to cristallise in the mantle wedge near the slab; its formation would be possible only if some parts of subducted sediment are delaminated and assimilated to the mantle. However, the presence of H or the melting of sediments might allow diamond to form even near the slab.

3-7 Acknowledgements

One part of the preliminary experiments was performed at the BL04B1 in the SPring-8 (off-line) with the approval of the Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), and thanks to the Sakura integrated action program. We sincerely acknowledge K. Funakoshi for his support during the experiments. We gratefully thank J.-L. Devidal for the electron microprobe measurements, J.-M. Hénot and B. Devouard, for the SEM analyses, Mhammed Benbakkar for the ICP-AES analysis of Matsoku 1, J.-M. Nedelec for the Raman spectroscopy, and R. P. Rapp who provided the garnet peridotite Matsoku 1.

3-8 References

Ballhaus (1993) Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. Contrib. Mineral. Petrol. 114, 331-348

Beyssac O., Goffé B., Petitet J.-P., Froigneux E., Moreau M. and Rouzaud J.-N. (2003) On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 59, 2267-2276

Brenan, J.M., and Watson, E.B., 1988. Fluids in the lithosphere, 2. Experimental constraints on CO_2 transport in dunite and quartzite et elevated P-T conditions with implications for mantle and crustal decarbonation process. Earth and Planetary Science Letters, 91: 141-158.

Brey, G., Brice, W.R., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L., and Ryabchikov, I.D., 1983. Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 62: 63-74.

Eggler, D.H., and Baker, D.R., 1982. Reduced volatiles in the system C-O-H : implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. High-Pressure Research in Geophysics (Advances in Earth and Planetary Sciences, v. 12), S. Akimoto and M. H. Manghnani, eds., Tokyo, p. 237-250.

Frost, D.J., and Wood, B.J., 1997. Experimental measurements of the fugacity of CO_2 and graphite/diamond stability from 35 to 77 kbars at 925 to 1650°C. Geoch. Cosmoch. Acta, 61, 8: 1565-1574

Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 214, 1-2: 357-368.

Holland, T.J.B., and Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. J. metamorphic Geol., 16: 309-343.

Javoy, M., 1997. The major volatile elements of the Earth : Their origin, behavior and fate. Geophysical Research Letters, 24: 177-180.

Kenkmann, T., Hornemann, U., and Stöffler, D., 2002. Transformation of graphite to diamond in shock experiments : a Raman study. Lunar and Planetary Science XXXIII, Houston: CD-ROM 1052.

Kerrick, D.M., 1977. The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. Journal of Petrology, 18, part 1: 144-181.

Knoche, R., Sweeney, R.J., and Luth, R.W., 1999. Carbonation and decarbonation of eclogites : the role of garnets. Contrib. Mineral. Petrol., 135: 332-339.

Koziol, A.M., and Newton, R.C., 1998. Experimental determination of the reaction magnesite + enstatite = forsterite + CO_2, in the range 6-25 kbars and 700-1100°C. American Mineralogist, 83: 213-219.

Kushiro, I., Satake, H., and Akimoto, S., 1975. Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 28: 116-120.

Luth, R.W., 1993. Diamonds, Eclogites, and the Oxidation State of the Earth's Mantle. Science, 261: 66-67.

Luth, R.W., 1995. Experimental determination of the reaction dolomite + 2coesite = diopside + $2CO_2$ to 6 GPa. Contrib. Mineral. Petrol., 122: 152-158.

Luth, R.W., 1999. Carbon and carbonates in the mantle, in : Y.Fei, C.M.Bertka, B.O.Mysen (Eds.), Mantle Petrology : Field Observations and High-Pressure Experimentation. A Tribute to Francis (Joe) Boyd. Geochem. Soc. Spec. Publ., 6: 297-316.

Luth, R.W., 2001. Experimental determination of the reaction aragonite + magnesite = dolomite at 5 to 9 GPa. Contrib. Mineral. Petrol., 141: 222-232.

Lüttge, A., and Metz, P., 1991. Mechanism and kinetics of the reaction 1dolomite + 2quartz = 1diopside + $2CO_2$ investigated by powder experiments. Canadian Mineralogist, 29: 803-821.

Lüttge, A., and Metz, P., 1993. Mechanism and kinetics of the reaction 1dolomite + 2quartz = 1diopside + $2CO_2$: a comparison of rock-sample and powder experiments. Contrib. Mineral. petrol., 115: 155-164.

Martin, A., Hammouda, T., 2006. Oxidation state and decarbonation of eclogites : experimental constraints between 4 and 8 GPa. 11th International Conference on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Bristol (UK).

McCammon C.A., Griffin W.L., Shee S.R. and O'Neill H.S.C. (2001) Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, South Africa: implications for the survival of diamond. Contrib. Mineral. Petrol. 141, 287-296

Newton, R.C., and Sharp, W.E., 1975. Stability of forsterite + CO_2 and its bearing on role of CO_2 in mantle. Earth Planet. Sci. Lett., 26: 239-244.

Parkinson I.J. and Arculus R.J. (1999) The redox state of subduction zones : insights from arc-peridotites. Chemical Geology 160, 4, 409-423

Peacock, S.M., and Wang, K., 1999. Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism : examples from southwest and northeast Japan. Science, 286: 937-939.

Sung, J., 2000. Graphite-diamond transition under high pressure : a kinetics approach. Journal of Materials Science, 35: 6041-6054.

Watson, E.B., and Brenan, J.M., 1987. Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO_2-H_2O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. Earth and Planetary Science Letters, 85: 497-515.

Wopenka B. and Pasteris J.D. (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite : Applicability of Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist 78, 533-557

Wyllie, P.J., Huang, W.L., Otto, J., and Byrnes, A.P., 1983. Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO-MgO-SiO_2-CO_2 to 30 kbars. Tectonophysics, 100: 359-388.

Zhang, Y., and Zindler, A., 1993. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. Earth and Planetary Science Letters, 117: 331-345.

4- Limites et perspectives

4-1 Limites expérimentales

Différentes limites expérimentales ou analytiques ont été mises en évidence lors de ces expériences :

- Porosité / taille des grains : la faible température utilisée pour ces expériences n'a pas permis de faire des frittages de la péridotite très efficaces (l'idée étant de réaliser les frittages aux mêmes conditions que les expériences de migration). Une faible porosité et une taille des grains plus importante pourraient être obtenues par des frittages à haute température (passage par la fusion puis refroidissement jusqu'à la température des expériences).
- Problème d'oxydation / de perméabilité des capsules : certaines expériences de cette partie ont dues être recommencées en raison de problèmes d'oxydation (provoquant la formation d'hématite dans les échantillons) dont l'origine vient d'une ouverture de la capsule lors des expériences. L'oxygène provoquant cette oxydation vient probablement du four en $LaCrO_3$. La méthode des ½ capsules utilisée pour les expériences d'interaction présente l'inconvénient d'avoir une zone de fragilité de la feuille d'or (jouant le rôle de capsule externe) au niveau de la jonction entre les deux ½ capsules (internes) au moment du montage. Pour les expériences de mélange, une ouverture dans un coin de capsule a parfois été observée. Dans ce cas, la présence d'hématite a sysématiquement été observée. Cette ouverture est probablement due à l'étape d'écrasement de la capsule, mettant en évidence le fait que l'épaisseur des capsules choisie est peut-être trop faible. En l'absence d'ouverture, la faible perméabilité des capsules en AuPd permet cependant de conserver en théorie des conditions rédox intrinsèques. Ceci pourrait cependant être confirmé par des expériences de mesures de fO_2 (utilisant par exemple des échantillons spécifiques…).
- Les expériences d'interaction n'ont pas permis de déterminer de vitesse de mobilité des fluides (CO_2) ou des liquides carbonatés – silicatés en raison de leur percolation extrêmement rapide. Cela nécessiterait soit de réduire la durée des expériences, soit d'avoir un système plus grand (longueur de la capsule contenant la péridotite).

- L'équilibre textural n'a pas pu être atteint dans les expériences de mélange à 900°C (paragraphe 3) même après 120 heures. La reproductibilité des analyses est cependant bonne, impliquant que l'équilibre chimique est atteint.
- La nucléation de diamant n'a pas été observée dans ces expériences. Du graphite a cependant été observé, malgré le fait que les conditions expérimentales correspondent au champ du diamant. La forte énergie de nucléation requise pour la formation du diamant pourrait être surmontée par l'utilisation de germes de nucléation. Une expérience-test de migration a été réalisée à 6 GPa – 900°C – 12 h en utilisant des diamants placés à l'interface entre le sédiment et la péridotite à grenat (Fig. 4.17). Cette expérience n'a cependant pas été concluante, puisqu'aucune augmentation ou diminution de la taille des diamants n'a pu être observées. Il est probable que, si du diamant s'est formé sur les germes par réduction des carbonates du sédiment, la taille des zonations de croissance est très faible. De même, si les germes ont été dissouts, la taille des diamants a très peu varié. Ainsi des méthodes d'analyse plus précises pourraient être nécessaires (MET, cathodoluminescence…), ainsi qu'une préparation spéciale des germes (polissage, extraction, …).

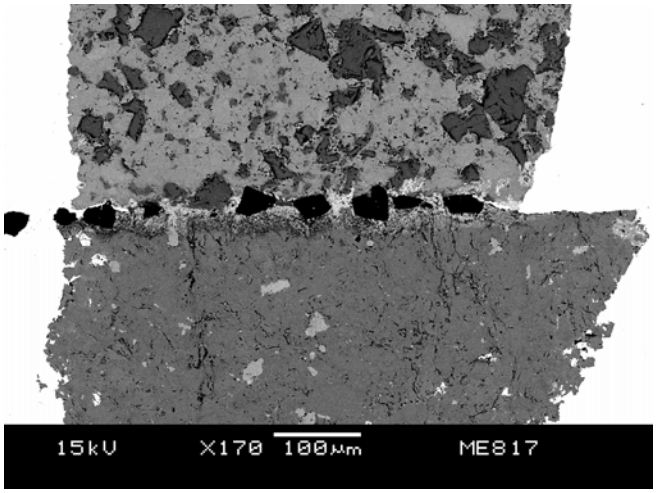


Figure 4.17 : image MEB (BSE) d'une expérience de migration avec utilisation de germes de diamants (en noir) placés entre le sédiment (en haut) et la péridotite à grenat (en bas).

4-2 Implications – Perspectives globales

Les expériences de cette partie ont permis de montrer qu'un sédiment composé de Fe-dolomite + quartz est déstabilisé à plus faible profondeur au contact d'une péridotite à grenat lors de la subduction. Il serait intéressant de réaliser des expériences à plus basse pression pour déterminer la profondeur de déstabilisation de ce sédiment. De plus, cette étude a montré qu'un assemblage à clinopyroxène + Fe-magnésite se forme à l'interface slab / manteau. Une

étude plus approfondie de la stabilité de cette assemblage sur un trajet de subduction et lors de son assimilation pourrait également permettre de contraindre le recyclage interne du carbone. Les expériences préliminaires ont par ailleurs montré qu'un liquide carbonaté – silicaté se forme à l'interface sédiment/péridotite à haute température. La formation de diverses dendrites (de composition et de taille variée) lors de la trempe des échantillons n'a pas permis de faire une étude poussée de ces liquides, d'autant plus que les taux de fusion sont souvent faibles et que la limite sédiment/péridotite a souvent migré du fait de l'inclinaison de la capsule. Le présence de mégacristaux de clinopyroxène dans le liquide dans certains échantillons a cependant été notée. La réalisation d'expériences de mélange à haute température permettrait de mieux contraindre la minéralogie de la zone réactionnelle à l'interface slab/manteau.

Enfin, cette étude a montré que du diamant peut se former par réduction des carbonates subductés, à l'intérieur des sédiments et au contact du coin mantellique. Ce résultat pourrait permettre d'expliquer la présence de carbonates en inclusions dans des diamants naturels.

Discussion - Conclusion

1- Recyclage du carbone en zone de subduction

1-1 Introduction

La plupart des bilans de masse réalisés sur le carbone montrent qu'un recyclage interne est nécessaire pour expliquer la concentration actuelle de C dans le manteau (Partie 1). Cette hypothèse suppose cependant que le carbone porté par les plaques subductées peut atteindre des profondeurs importantes et être transféré dans les zones sources des magmas. Les expériences que j'ai réalisées permettent d'évaluer cette hypothèse pour le cas d'un sédiment ou d'une éclogite altérée à Fe-dolomite + quartz.

1-2 Effet du fer sur la stabilité des carbonates subductés

Les expériences que j'ai réalisées dans la Partie 3 montrent qu'un sédiment carbonaté de composition dolomite + quartz est déstabilisé à plus basse pression en présence de fer. A 4,25 GPa (soit environ 130 km de profondeur), la réaction de décarbonatation Fe-dolomite + coesite = clinopyroxène + CO_2 a en effet lieu à une température environ 200°C inférieure à celle de la décarbonatation en l'absence de fer décrite par Luth (1995). De plus la fusion apparaît environ 100°C au dessus de la température de décarbonatation. Il apparaît donc essentiel de prendre en compte le fer dans la composition des sédiments ou des éclogites, malgré le fait qu'il n'est pas présent en très grande quantité dans les sédiments.

1-3 Interactions sédiment carbonaté / coin mantellique

1-3-1 Effet des conditions réductrices

Les expériences de la Partie 4 montrent que la déstabilisation d'un sédiment à Fe-dolomite + quartz a lieu à plus faible profondeur au contact d'une péridotite à grenat. L'effet réducteur du fer contenu dans les silicates péridotitiques peut expliquer cette déstabilisation. Si les conditions rédox dans la péridotite sont suffisamment réductrices, c'est-à-dire, si la fO_2 est inférieure à celle imposée par le tampon dolomite + coesite = diopside + graphite/diamant + O_2 (DCDG/D), alors les carbonates subductés sont réduits pour former du graphite par un échange d'oxygène avec le fer qui va s'oxyder par la réaction 2 FeO (silicate) + ½ O_2 = Fe_2O_3

(silicate/oxyde). Ainsi, la stabilité des sédiments carbonatés anhydres est bien inférieure à celle admise auparavant. En raison des conditions réductrices imposées par le coin mantellique, et sur un gradient de subduction chaude, l'assemblage Fe-dolomite + coesite est ainsi déstabilisé à une profondeur <90km pour former du cpx et du graphite/diamant. Si la plaque plongeante est plus froide, cet assemblage pourra cependant subsister un peu plus en profondeur.

1-3-2 Zone réactionnelle

Afin de déterminer la stabilité d'un sédiment ou d'une éclogite à Fe-dolomite + quartz au contact avec le manteau, il convient de s'intéresser non seulement aux interactions rédox, mais aussi aux autres échanges chimiques possibles entre les deux composants. Une zone réactionnelle est produite au contact entre un sédiment à Fe-dolomite + quartz et une péridotite à grenat. Cette zone réactionnelle contient majoritairement du clinopyroxène et de la Fe-magnésite, mais peut aussi contenir de l'orthopyroxène en assez grande quantité côté péridotite, et de la Fe-dolomite et de la coesite côté sédiment (Figure 5.1). L'assemblage cpx + Fe-mc est très rare dans les échantillons du manteau remontés par le volcanisme ou par exhumation tectonique. Il a été découvert dans une éclogite du Dabie Shan (Chine ; Zhang et Liou, 1994). Cette rareté est due à des réactions se produisant lors du trajet vers la surface, telles que la réaction diopside + magnésite = enstatite + dolomite (Figure 1.23). De plus, la faible épaisseur de la zone réactionnelle fait que son échantillonnage par les xénolites est sûrement très peu probable. L'existence de cet assemblage en profondeur peut cependant avoir des implications sur les processus de refertilisation du coin mantellique, notamment sur la composition des liquides issus de la fusion de la croûte subductée ou des sédiments sus-jacents (éléments majeurs et traces). La formation de cette couche à l'interface slab/manteau peut aussi avoir des répercussions sur le recyclage du carbone à plus grande profondeur et sur son assimilation dans les régions sources de certains magmas (magmas intraplaques, MORB…).

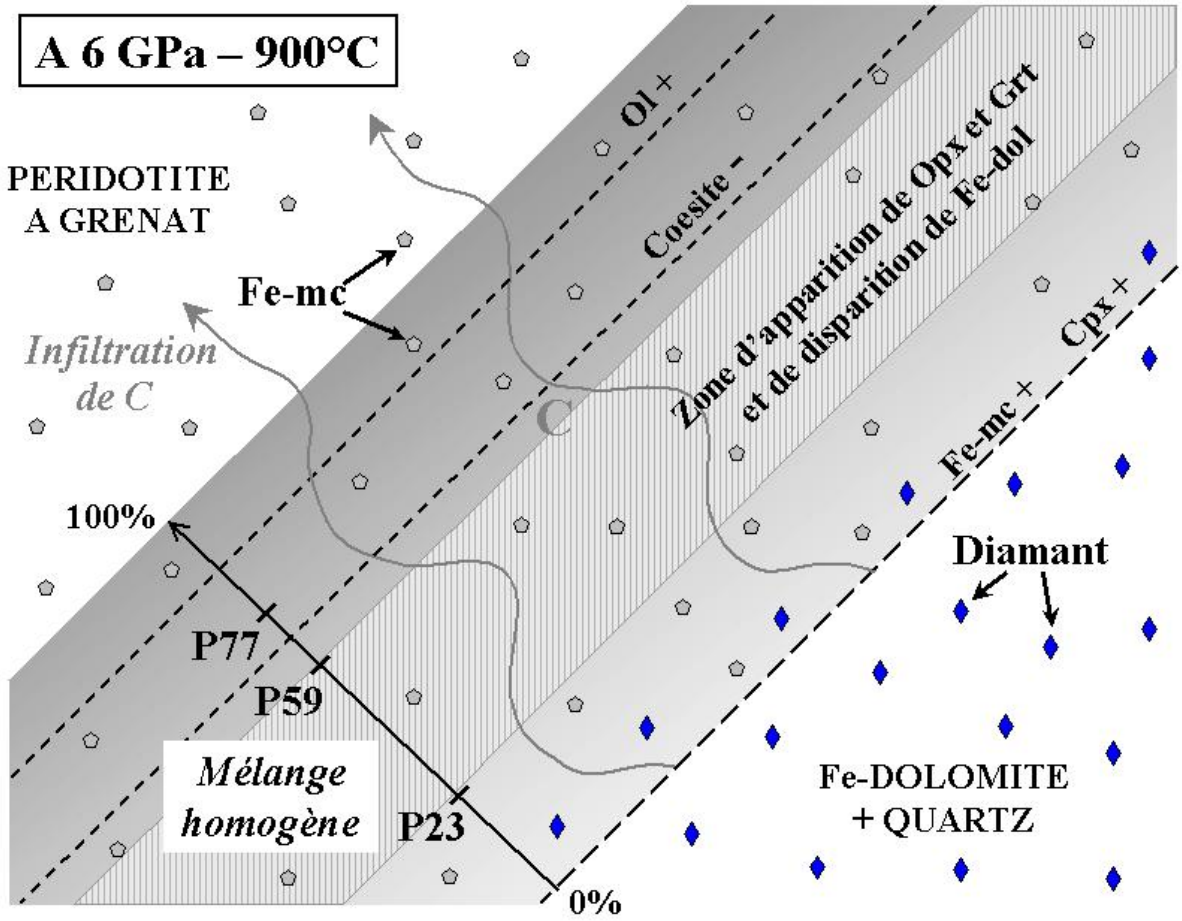


Figure 5.1 : Schéma synthétique de l'interface sédiment/péridotite à 6 GPa–900°C au sommet d'une plaque subductée (plongeant vers la gauche). Les processus d'échange pris en compte sont de deux types : (1) un mélange péridotite-sédiment d'origine tectonique avec une augmentation graduelle de la proportion de péridotite vers le haut, perpendiculairement à l'interface (on a positionné schématiquement les trois mélanges étudiés expérimentalement : P23, P59 et P77) ; et (2) une infiltration du carbone à grande distance dans la péridotite où il donne lieu à la cristallisation de Fe-magnésite. Les losanges indiquent la possibilité de former du diamant. Les pentagones désignent la présence de Fe-magnésite. Les lignes pointillées représentent les limites d'apparition (+) et de disparition (-) des phases lors de l'augmentation de la fraction de péridotite, d'après les résultats des expériences avec les mélanges P23, P59 et P77. La position des lignes pointillées Coesite – et Ol + est approximative.

1-4 Diffusion / infiltration du carbone dans le coin mantellique

Les expériences subsolidus réalisées dans la Partie 4 ont montré que le CO_2 produit par la déstabilisation des sédiments migre très rapidement dans une péridotite à grenat,

transportant des cations (Ca notamment). Ce fluide réagit cependant avec la péridotite au fur et à mesure de sa migration pour y former de la magnésite. Ainsi, la formation des lherzolites à grenat et magnésite de l'Altyn Tagh (Chine ; Liu et al., 2002) pourrait par exemple être expliquée par un métasomatisme issu d'un plaque subductée. Un blindage rapide des silicates de la péridotite et la formation de chenaux aux joints de grains apparaissent cependant nécessaires à la circulation du CO_2 sur de longues distances. La migration du CO_2 pourrait être assistée par l'activité tectonique importante qui caractérise l'interface slab/manteau et qui permettrait l'ouverture de réseaux poreux transitoires dans la péridotite à grenat.

Les expériences préliminaires de la Partie 4 en conditions supersolidus ont également montré qu'un liquide carbonaté-silicaté produit par la fusion d'un sédiment à Fe-dolomite + quartz migre très rapidement dans une péridotite à grenat, tout en cristallisant de la Fe-magnésite.

1-5 Implications / Perspectives

Les résultats obtenus impliquent que la stabilité d'un sédiment carbonaté anhydre à Fe-dolomite + quartz ou d'une éclogite altérée lors de la subduction est bien inférieure à celle admise auparavant, en raison de la présence de fer et des interactions avec le coin mantellique. Le recyclage de cet assemblage à très haute pression ne peut donc s'opérer que si un blindage d'une partie des sédiments/des éclogites les sépare du milieu environnant, ou dans le cas de veines d'altération isolées à l'intérieur de la croûte océanique. En effet, les sédiments/éclogites carbonatés situés au sommet de la plaque subductée seront déstabilisés à faible profondeur (>90 km sur un trajet de subduction chaude), produisant une zone réactionnelle constituée principalement de pyroxènes et Fe-magnésite. La diffusion chimique à travers cette zone va limiter la déstabilisation des carbonates subductés. L'efficacité du mélange mécanique à l'interface croûte/manteau est un facteur pouvant accélérer cette diffusion, et par conséquent limiter la profondeur atteinte par les carbonates subductés. D'autre part, l'infiltration du carbone dans le coin mantellique est très rapide. Ce transfert rapide de carbone de la plaque subductée vers le manteau s'accorde avec l'hypothèse du recyclage interne du carbone, puisqu'il va lui permettre de migrer loin des zones de subduction et notamment vers les zones sources des magmas.

2- Formation du diamant en zone de subduction

2-1 Introduction

La formation de diamant à partir de carbone subducté est suggérée par la présence d'inclusions de type E ainsi que par la variabilité des analyses isotopiques réalisées sur les diamants. La possibilité de former du diamant au niveau des zones de subduction est encore débattue, notamment en raison de la faible température qui règne dans les plaques plongeantes. Cette étude permet d'apporter de nouveaux arguments en faveur de cette hypothèse, en considérant la réduction des carbonates subductés en diamants à basse température.

2-2 Localisation

Les expériences réalisées sur l'assemblage Fe-dolomite + quartz en conditions réductrices imposées par le tampon MMO (Partie 3) ont montré que du graphite se forme à 6 GPa dès 900°C. Par ailleurs, les expériences réalisées en conditions rédox intrinsèques (Partie 3) ainsi que les expériences d'interactions et de mélange péridotite-sédiment ont montré que l'interaction rédox entre le Fe (contenu dans les silicates ou les carbonates) et le C des carbonates permet de former du carbone élémentaire dans un sédiment/une éclogite carbonaté au contact avec le coin mantellique, et dans un mélange sédiment + péridotite à faible proportion de péridotite (<59 % pds de péridotite à 900°C et <23 % pds de péridotite à 1100°C). Du côté de la péridotite, la contamination en carbone au contact avec le sédiment se manifeste par la cristallisation de Fe-magnésite. Ainsi, la formation de graphite/diamant est possible dans les sédiments, loin et au contact avec manteau, mais elle ne l'est pas dans le manteau sus-jacent (Figure 5.1). Du carbone élémentaire pourra cependant être formé si des portions de ce manteau carbonaté par le métasomatisme issu de la plaque sont entraînées loin de la zone de subduction et assimilées au reste du manteau, de sorte que leur fO_2 diminue jusqu'à une valeur inférieure (ou égale) à EMOG/D.

2-3 Précurseurs – Milieu de croissance

Les expériences de cette étude ont montré que la formation de carbone élémentaire est possible par réduction des carbonates. Dans toutes les expériences subsolidus, la forme observée est le graphite, malgré le fait que la plupart de ces expériences ont été réalisées dans le champ de stabilité du diamant. La forte énergie de nucléation requise pour la formation du diamant a nécessité la présence de liquide, une température supérieure à 1600°C, ainsi que l'intervention de germes de cristallisation (des billes de AuPd) et d'un agent réducteur dissout dans le liquide (le W). Il est cependant probable que dans la nature l'échelle de temps beaucoup plus importante permette aux diamants de cristalliser y compris à basse température.

La présence de CO_2 dans les expériences d'interactions péridotite-sédiment est fortement soupçonnée car elle permet d'expliquer la percolation extrêmement rapide du C dans la péridotite. La morphologie du graphite, présent la plupart du temps sous forme de veines, incite également à penser qu'il a cristallisé à partir d'une phase fluide à haute pression – haute température. Aucune preuve directe de la présence de CO_2 n'a cependant été trouvée (porosité intergranulaire, présence de vésicules…).

2-4 Implications / Perspectives

La formation de diamants dans la plaque subductée s'avère possible et permet d'expliquer la présence d'inclusions de carbonates dans des diamants (Wang et al., 1996 ; Dobrzhinetskaya et al., 2006). Dans le coin mantellique, l'infiltration du carbone se manifeste par la cristallisation de Fe-magnésite. L'incorporation de portions de ce manteau metasomatisé au reste du manteau par la convection peut cependant modifier les conditions rédox et permettre la formation de diamants de type P à partir de carbone recyclé.

Références Bibliographiques

A

Ager III J.W., Veirs D.K. and Rosenblatt G.M. (1991) Spatially resolved Raman studies of diamond films grown by chemical vapor deposition. Physical Review B, 43, 8, 6491-6499

Akaishi M., Shaji Kumar M.D., Kanda H. and Yamaoka S. (2001) Reactions between carbon and a reduced C-O-H fluid under diamond-stable HP-HT condition. Diamond and Related Materials 10, 2125-2130

Akaogi M., Yusa H., Shiraishi K. and Suzuki T. (1995) Thermodynamic properties of α-quartz, coesite and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and high temperatures. J. Geophys. Res. 100, 22337-22347

Alt J.C. and Teagle D.A.H. (1999) The uptake of carbon during alteration of ocean crust. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 10, 1527-1535

Andersen T., O'Reilly, S.Y. and Griffin W.L. (1984) The trapped fluid phase in upper mantle xenoliths from Victoria, Australia : implications for mantle metasomatism. Contrib. Mineral. Petrol. 88, 1-2, 72-85

Anovitz L.M. and Essene E.J. (1987) Phase equilibria in the system $CaCO_3$ – $MgCO_3$ – $FeCO_3$. Journal of Petrology 28, 389-414

Arculus R.J. (1985) Oxidation status of the mantle: past and present. Annual Reviews of Earth Planet. Sci. 13, 75-95

Arima M., Kozai Y. and Akaishi M. (2002) Diamond nucleation and growth by reduction of carbonate melts under high-pressure and high-temperature conditions. Geology 30, 8, 691-694

Aulbach S., Stachel T., Stephanus Viljoen K., Brey G.P. and Harris J.W. (2002) Eclogitic and websteritic diamond sources beneath the Limpopo Belt – is slab melting the link? Contrib. Mineral. Petrol. 143, 56-70

B

Ballhaus (1993) Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. Contrib. Mineral. Petrol. 114, 331-348

Becker H. and Altherr R. (1992) Evidence from ultra-high-pressure marbles for recycling of sediments into the mantle. Nature 358, 745-748

Boyd S.R., Pineau F. and Javoy M. (1994) Modelling the growth of natural diamonds. Chem. Geol. 116, 29-42

Brenan J.M. and Watson E.B. (1988) Fluids in the lithosphere, 2. Experimental constraints on CO_2 transport in dunite and quartzite at elevated P-T conditions with implications for mantle and crustal decarbonation processes. Earth Planet. Sci. Lett. 91, 141-158

Brenker F.E., Vollmer C., Vincze L., Vekemans B., Szymanski A., Janssens K., Szaloki I., Nasdala L., Joswig W. and Kaminsky F. (2007) Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 260, 1-9

Brey G.P., Brice W.R., Ellis D.J., Green D.H., Harris K.L. and Ryabchikov I.D. (1983) Pyroxene-carbonate reactions in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 62, 63-74

Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V. and Lahaye Y. (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa. Journal of Petrology 49, 4, 797-821

Bulanova G.P. (1995) The formation of diamond. Journal of Geochem. Explor. 53, 1-23

Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M. and Wentorf R.H. Jr (1961) Diamond-Graphite equilibrium line from growth and graphitization of Diamond. The Journal of Chemical Physics 35, 2, 383-391

Buob A., Luth R.W., Schmidt M.W. and Ulmer P. (2006) Experiments on $CaCO_3$-$MgCO_3$ solid solutions at high pressure and temperature. American Mineralogist 91, 435-440

Byrnes A.P. and Wyllie P.J. (1981) Subsolidus and melting relations for the join $CaCO_3$-$MgCO_3$ at 10kb. Geochim. Cosmochim. Acta 45, 321-328

ℂ

Canil D. (1990) Experimental study bearing on the absence of carbonate in mantle-derived xenoliths. Geology 18, 1011-1013

Canil D., O'Neill H.St.C., Pearson D.G., Rudnick R.L., McDonough W.F. and Carswell D.A. (1994) Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. Earth Planet. Sci. Lett. 123, 205-220

Cartigny P., Harris J.W., Phillips D., Girard M. and Javoy M. (1998) Subduction-related diamonds ? The evidence for a mantle-derived origin from coupled $\delta^{13}C$-$\delta^{15}N$ determinations. Chemical Geology 147, 147-159

Cartigny P., Harris J.W. and Javoy M. (2001) Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}C$-N concentrations in diamonds. Earth Planet. Sci. Lett. 185, 85-98

Cartigny P. (2005) Stable isotopes and the origin of diamond. Elements 1 (2), 79-84

Cartigny P., Pineau F., Aubaud C. and Javoy M. (2008) Towards a consistent mantle carbon flux estimate: insights from volatile systematics (H_2O/Ce, δD, CO_2/Nb) in the North Atlantic mantle (14° N and 34° N). Earth Planet. Sci. Lett. 265, 672-685

Cesare B. (1995) Graphite precipitation in C-O-H fluid inclusions : closed system compositional and density changes, and thermobarometric implications. Contrib. Mineral. Petrol. 122, 25-33

Chopin C. (2003) Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 212, 1-14

Cloos M. and Shreve R.L. (1988) Subduction-channel model of prism accretion, melange formation, sediment subduction, and subduction erosion at convergent plate margins: 1. Background and description. Pure and Applied Geophysics 128, 3-4, 455-500

Compagnoni R., Hirajima T. and Chopin C. (1995) Ultra-high-pressure metamorphic rocks in the Western Alps. In: Ultrahigh Pressure Metamorphism, Cambrige Topics in Petrology, Ed. Coleman R.G. and Wang X., 206-243

D

Dalton J.A. and Wood B.J. (1993) The partitioning of Fe and Mg between olivine and carbonate and the stability of carbonate under mantle conditions. Contrib. mineral. Petrol. 114, 501-509

Dalton J.A. and Presnall D.C. (1998) Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2 from 3 to 7 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 131, 123-135

Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Withers A.C. (2004) Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. Earth Planet. Sci. Lett. 227, 73-85

Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Dellas N. (2005a) The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 149, 288-305

Dasgupta R., Hirschmann M.M. and Stalker K. (2006) Immiscible transition from Carbonate-rich to Silicate-rich Melts in the 3 GPa Melting Interval of Eclogite + CO_2 and Genesis of Silica-undersaturated Ocean Island Lavas. Journal of Petrology 47, 4, 647-671

Dasgupta R. and Hirschmann M.M. (2007) Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. American Mineralogist 92, 370-379

Davidson P.M. (1994) Ternary iron, magnesium, calcium carbonates: A thermodynamic model for dolomite as an ordered derivative of calcite-structure solutions. American Mineralogist 79, 332-339

Davies R.M., Griffin W.L., O'Reilly S.Y. and Doyle B.J. (2004) Mineral inclusions and geochemical characteristics of microdiamonds from the DO27, A154, A21, A418, DO18, DD17 and Ranch Lake kimberlites at Lac de Gras, Slave Craton, Canada. Lithos 77, 39-55

De Corte K., Cartigny P., Shatsky V.S., Sobolev N.V. and Javoy M. (1998) Evidence of fluid inclusions in metamorphic microdiamonds from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. Geochim. Cosmochim. Acta 62, n23/24, 3765-3773

Deines P. (1980) The carbon isotopic composition of diamonds: relationship to diamond shape, color, occurence and vapor composition. Geochim. Cosmochim. Acta 44 (7), 943-962

Deines P., Harris J.W. and and Gurney J.J. (1987) Carbon isotopic composition, nitrogen content and inclusion composition of diamonds from the Roberts Victor Kimberlite, South Africa: evidence for $\delta^{13}C$ depletion in the mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1227-1243

Deines P. (2002) The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth-Science Reviews 58, 247-278

Dixon J.E., Stolper E.M. and Delaney J.R. (1988) Infrared spectroscopic measurements of CO_2 and H_2O in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses. Earth Planet. Sci. Lett. 90, 87-104

Dobrzhinetskaya L.F., Eide E.A., Larsen R.B., Sturt B.A., Trønnes R.G., Smith D.C., Taylor W.R. and Posukhova T.V. (1995) Microdiamond in high-grade metamorphic rocks of the Western Gneiss region, Norway. Geology 23, 597-600

Dobrzhinetskaya L.F., Renfro A.P. and Green II H.W. (2004) Synthesis of skeletal diamonds: Implications for microdiamond formation in orogenic belts. Geology 32, 10, 869-872

Dobrzhinetskaya L.F., Wirth R. and Green II H.W. (2006) Nanometric inclusions of carbonates in Kokchetav diamonds from Kazakhstan: A new constraint for the depth of metamorphic diamond crystallisation. Earth Planet. Sci. Lett. 243, 85-93

Droop G.T.R. (1987) A general equation for estimating Fe^{3+} concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analysis, using stoichiometric criteria. Mineralogical Magazine, 51, 431-435

Ducea M.N., Saleeby J., Morrison J. and Valencia V.A. (2005) Subducted carbonates, metasomatism of mantle wedges, and possible connections to diamond formation : an example from California. American Mineralogist 90, 5-6, 864-870

E

Eggler D.H. and Wendland R.F. (1979) Experimental studies on the relationship between kimberlite magmas and partial melting of peridotite. 2nd Intern. Kimberlite Conf., vol. 1, 330-338

Eggler D.H., Kushiro I. and Holloway J.R. (1979) Free energies of decarbonation reactions at mantle pressures : I. Stability of the assemblage forsterite – enstatite – magnesite in the system MgO-SiO_2-CO_2-H_2O to 60 kbar. American Mineralogist 64, 288-293

Eggler D.H. and Baker D.R. (1982) Reduced volatiles in the system C-O-H: implications to mantle melting, fluid formation, and diamond genesis. In: Advances in Earth and Planetary Sciences, 12, High Pressure Research in Geophysics, ed. by S. Akimoto and M.H. Manghnani, 237-250

F

Falloon T.J. and Green D.H. (1989) The solidus of carbonated, fertile peridotite. Earth Planet. Sci. Lett. 94, 364-370

Fialin, M., Wagner C., Métrich N., Humler E., Galoisy L., Bézos A., Fe3+/Σfe vs. FeLα peak energy for minerals and glasses : Recent advances with the electron microprobe, American Mineral. 86 (2001) 456-465

Fischer T.P. and Marty B. (2005) Volatile abundances in the sub-arc mantle : insights from volcanic and hydrothermal gas discharges. Journal Volc. Geoth. Res. 140, 205-216

G

Gittins J. and Harmer R.E. (1997) What is a ferrocarbonatite? A revised classification. Journal of African Earth Sciences 25, 159-168

Goldsmith J.R. and Heard H.C. (1961) Subsolidus phase relations in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$. Ibid. 69, 45-74

Goldsmith J.R., Witters J. and Northrup D.A. (1962) Studies in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$: A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Composition of some ferroan dolomites. J. Geol. 70, 659-687

Goldsmith J.R. and Newton R.C. (1969) P-T-X relations in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$ at high temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 267A, 160-190

Graf D.L. and Goldsmith J.R. (1958) The solid solubility of $MgCO_3$ in $CaCO_3$: A revision. Geochim. Cosmochim. Acta 13, 218-219

Gudfinnsson G.H. and Presnall D.C. (2005) Continuous gradations among primary carbonatitic, kimberlitic, melilitic, basaltic, picritic, and komatiitic melts in equilibrium with garnet lherzolite at 3-8 GPa. Journal of Petrology DOI 10.1093/petrology/egi029

Gurney J.J., Harris J.W. and Rickard R.S. (1979) Silicate and oxide inclusions in diamonds from the Finsch kimberlite pipe. In: Kimberlites, Diatremes, and Diamonds: Their geology, petrology, and geochemistry. 2nd Int. Kimb. Conf. Vol.1, Ed: Boyd F.R. and Meyer H.O.A.

H

Haggerty S.E. (1999) A diamond trilogy: superplumes, supercontinents, and supernovae. Science 285, 851-860

Hammouda T. and Laporte (2000) Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. Geology 28, 3, 283-285

Hammouda T. (2003) High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 214, 1-2, 357-368

Hammouda T., Koga K., Andrault D., Katsura T. and Martin A. (In preparation) Ordering kinetics in double carbonates and implications for processes at subduction zones.

Harker R.I. and Tuttle O.F. (1955) Studies in the system CaO-MgO-CO_2, Part 2: Limits of solid solution along the binary join $CaCO_3$-$MgCO_3$. Amer. J. Sci. 253, 274-282

Harlow G.E. and Davies R.M. (2005) Diamonds. Elements 1, 2, 67-70

Haselton H.T., Sharp W.E. and Newton R.C. (1978) CO_2 fugacity at high temperatures and pressures from experimental decarbonation reactions. Geophysical Research Letters 5, 9, 753-756

Hay W.W., Sloan II J.L. and Wold C.N. (1988) Mass / age distribution and composition of sediments on the ocean floor and the global rate of sediment subduction. J. Geophys. Res. 93, 14933-14940

Hemley R.J., Chen Y.-C. and Yan C.-S. (2005) Growing diamond crystals by Chemical Vapor Deposition. Elements 1 (2), 105-108

Hirajima T. and Nakamura D. (2003) The Dabie Shan – Sulu orogen. EMU Notes in Mineralogy, Vol. 5, Chap. 5, 105-144

Hoernle K., Tilton G., Le Bas M.J., Duggen S. and Garbe-Schönberg D. (2002) Geochemistry of oceanic carbonatites compared with continental carbonatites: mantle recycling of oceanic crustal carbonate. Contrib. Mineral. Petrol. 142, 520-542

Hunter R.H. et McKenzie D. (1989) The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. Earth Planet. Sci. Lett. 92, 3-4, 347-356

I

Ionov D.A., Dupuy C., O'Reilly S.Y., Kopylova M.G. and Y.S. Genshaft (1993) Carbonated peridotite xenoliths from Spitsbergen: implications for trace element signature of mantle carbonate metasomatism. Earth Planet. Sci. Lett. 119, 3, 283-297

Ionov D.A., O'Reilly S.Y., Genshaft Y.S. and Kopylova M.G. (1996) Carbonate-bearing mantle peridotite xenoliths from Spitsbergen : phase relationships, mineral compositions and trace-element residence. Contrib. Mineral. Petrol. 125, 4, 375-392

Ionov D.A., Harmer R.E. (2002) Trace element distribution in calcite – dolomite carbonatites from Spitskop: inferences for differentiation of carbonatite magmas and the origin of carbonates in the mantle xenoliths. Earth Planet. Sci. Lett. 198, 495-510

Irving A.J. and Wyllie P.J. (1973) Melting relationships in CaO-CO_2 and MgO-CO_2 to 36 kbars with comments on CO_2 in the mantle, Earth Planet. Sci. Lett. 20, 220-225

Irving A.J. and Wyllie P.J. (1975) Subsolidus and melting relationships for calcite, magnesite and the join $CaCO_3$-$MgCO_3$ to 36 kbar. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 35-53

Ishida H., Ogasawara Y., Ohsumi K. and Saito A. (2003) Two stage growth of microdiamonds in UHP dolomite marble from Kokchetav Massif, Kazakhstan. J. Metamorphic Geol. 21, 515-522

Izraeli E.S., Harris J.W. and Navon O. (2001) Brine inclusions in diamonds: a new upper mantle fluid. Earth Planet. Sci. Lett. 187, 323-332

J

Janse A.J.A. and Sheahan P.A. (1995) Catalogue of world wide diamond and kimberlite occurrences: a selective and annotative approach. Journal of Geochem. Explor. 53, 73-111

Javoy M., Pineau F. and Allègre C.J. (1982) Carbon geodynamic cycle. Nature 300, 171-173

Javoy M., Pineau F. and Delorme H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. Chemical Geology 57, 41-62

Javoy M. and Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. Earth Planet. Sci. Lett. 107, 598-611

Javoy M. (1997) The major volatile elements of the Earth : their origin, behavior and fate. Geophys. Res. Lett. 24, 2, 177-180

K

Kato T., Enami M. and Zhai M. (1997) Ultra-high-pressure (UHP) marble and eclogite in the Su-Lu UHP terrane, Eastern China. J. metamorphic Geol. 15, 169-182

Keller J. and Krafft M. (1990) Effusive natrocarbonatite activity of Oldoinyo Lengai, June 1988. Bull. Volcanol. 52, 629-645

Kennedy C.S. and Kennedy G.C. (1976) The equilibrium boundary between graphite and diamond. J. of Geophys. Res. 81, 14, 2467-2470

Keppler H., Wiedenbeck M. and Shcheka S.S. (2003) Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. Nature 424, 414-416

Kesson S.E. and Ringwood A.E. (1989) Slab-mantle interactions 2. The formation of diamonds. Chem. Geol. 78, 97-118

Khokhryakov A.F. and Pal'yanov Y.N. (2007) The evolution of diamond morphology in the process of dissolution: Experimental data. American Mineralogist 92, 909-917

King R.L. and Bebout G.E. (2006) Metamorphic evolution along the slab / mantle interface within subduction zones. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 18 (1), A319

Kirkley M.B., Gurney J.J. and Levinson A.A. (1991) Age, origin, and emplacement of diamonds; scientific advances in the last decade. Gems and Gemology 27, 2-25

Klein-BenDavid O., Izraeli E.S., Hauri E. and Navon O. (2007) Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 723-744

Knoche R., Sweeney R.J. and Luth R.W. (1999) Carbonation and decarbonation of eclogites: the role of garnet. Contrib. Mineral. Petrol. 135, 332-339

Kopylova M.G., Matveev S. and Raudsepp M. (2007) Searching for parental kimberlite melt. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 3616-3629

Korsakov A.V. and Hermann J. (2006) Silicate and carbonate melt inclusions associated with diamonds in deeply subducted carbonate rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 241, 104-118

Koziol A.M. and Newton R.C. (1995) Experimental determination of the reactions magnesite + quartz = enstatite + CO_2 and magnesite = periclase + CO_2, and enthalpies of formation of enstatite and magnesite. American Mineralogist, 80, 1252-1260

Koziol A.M. and Newton R.C. (1998) Experimental determination of the reaction : Magnesite + enstatite = forsterite + CO_2 in the ranges 6-25 kbar and 700-1100°C. American Mineralogist 83, 213-219

Kushiro I., Satake H. and Akimoto S. (1975) Carbonate-silicate reactions at high pressures and possible presence of dolomite and magnesite in the upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 28, 116-120

L

Laverne C. (1993) Occurrence of siderite and ankerite in young basalts from the Galapagos Spreading Center (DSDP Holes *506*G and *507*B). Chemical Geology 106, 1-2, 27-46

Lee W.-J., Fanelli M.F., Cava N. and Wyllie P.J. (2000a) Calciocarbonatite and magnesiocarbonatite rocks and magmas represented in the system CaO-MgO-CO_2-H_2O at 0.2 GPa. Mineralogy and Petrology 68, 225-256

Liou J.G., Zhang R.Y. and Ernst W.G. (2007) Very high-pressure orogenic garnet peridotites. Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 104 (22), 9116-9121

Liu L., Sun Y, Xiao P., Che Z., Luo J., Chen D., Wang Y., Zhang A., Chen L. and Wang Y. (2002) Discovery of ultrahigh-pressure magnesite-bearing garnet lherzolite (>3.8 GPa) in the Altyn Tagh, Northwest China. Chinese Science Bulletin 47, 11, 881-886

Luth R.W. (1993) Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle. Science 261, 66-68

Luth R.W. (1995) Experimental determination of the reaction dolomite + 2 coesite = diopside + 2 CO_2 to 6 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 122, 152-158

Luth R.W. (1999) Carbon and carbonates in the mantle, in : Fei Y., Bertka C.M., Mysen B.O. (Eds.), Mantle Petrology : Field Observations and High Pressure Experimentation. A Tribute to Francis (Joe) Boyd, Geochem. Soc. Spec. Publ. 6, 297-316

Luth R.W. (2001) Experimental determination of the reaction aragonite + magnesite = dolomite at 5 to 9 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 141, 222-232

Luth R.W. (2006) Experimental study of the $CaMgSi_2O_6$-CO_2 system at 3-8 GPa. Contrib. Mineral. Petrol. 151, 141-157

Lüttge A. and Metz P. (1991) Mechanism and kinetics of the reaction 1 Dolomite + 2 Quartz = 1 Diopside + 2 CO_2. Canadian Mineralogist 29, 803-821

Lüttge A. and Metz P. (1993) Mechanism and kinetics of the reaction 1 Dolomite + 2 Quartz = 1 Diopside + 2 CO_2: a comparison of rock-sample and powder experiments. Contrib. Mineral. Petrol. 115, 155-164

M

Martinez I., Zhang J. and Reeder R.J. (1996) In-situ X-ray diffraction of aragonite and dolomite at high pressure and high temperature: evidence for dolomite breakdoxn to aragonite and magnesite. American Mineralogist 81, 611-624

Marty B. and Jambon A. (1987) $C/^3He$ in volatile fluxes from the solid Earth : implications for carbon geodynamics. Earth Planet. Sci. Lett. 83, 1-4, 16-26

Marty B., Jambon A. and Sano Y. (1989) Helium isotopes and CO_2 in volcanic gases of Japan. Chem. Geol. 76, 25-40

Marty B. and Tolstikhin I.N. (1998) CO_2 fluxes from mid-ocean ridges, arcs and plumes. Chemical Geology 145, 233-248

Massone H.J. (2001) First find of coesite in ultra-high-pressure metamorphic region of the Central Erzgebirge, Germany. Eur. J. Mineral. 13, 565-570

Mathez E.A., Dietrich V.J. and Irving A.J. (1984) The geochemistry of carbon in mantle peridotites. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 9, 1849-1859

McCammon C.A., Griffin W.L., Shee S.R. and O'Neill H.S.C. (2001) Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wesselton kimberlite, South Africa: implications for the survival of diamond. Contrib. Mineral. Petrol. 141, 287-296

McKenzie D. and Bickle M.J. (1988) The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. Journal of Petrology 29, 3, 625-679

Meyer H.O.A. and Boyd F.R. (1972) Composition and origin of crystalline inclusions in diamonds. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1255-1273

Meyer S. (2005) La réaction de dissociation ankérite magnesio – sidérite + aragonite. Expérimentation en presse multi-enclumes et applications au métamorphisme de très haute pression. Rapport de Master 1.

Mibe K., Kanzaki M., Kawamoto T., Matsukage K.N., Fei Y. and Ono S. (2004) Determination of the second critical end point in silicate-H_2O systems using high-pressure and high-temperature X-Ray radiography. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 24, 5189-5195

Minarik W.G. et Watson E.B. (1995) Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. Earth Planet. Sci. Lett. 133, 3-4, 432-437

Moine B.N., Grégoire M., O'Reilly S.Y., Delpech G., Sheppard S.M.F., Lorand J.P., Renac C., Giret A. and Cottin J.-Y. (2004) Carbonatite melt in oceanic upper mantle beneath the Kerguelen Archipelago. Lithos, 75, 239-252

Moine B.N., Delpech G., Gregoire M., O'Reilly S.Y., Lorand J.P. and Cottin J.Y. (2006) Carbonatite melt in the Indian oceanic upper mantle (Kerguelen Archipelago, TAAF). Geophys. Res. Abstract, 8, EGU06-A-07765

Molina J.F. and Poli S. (2000) Carbonate stability and fluid composition in subducted oceanic crust: an experimental study on H_2O-CO_2 –bearing basalts. Earth Planet. Sci. Lett. 176, 295-331

Morishima H., Kato T., Suto M., Ohtani E., Urakawa S., Utsumi W., Shimomura O. and Kikegawa T. (1994) The phase boundary between α- and β-Mg_2SiO_4 determined by in-situ X-ray observation. Science 265, 1202-1203

Morlidge M., Pawley A. and Droop G. (2006) Double carbonate breakdown reactions at high pressures: an experimental study in the system CaO-MgO-FeO-MnO-CO_2. Contrib. Mineral. Petrol. 152, 365-373

Mposkos E.D. and Kostopoulos D.K. (2001) Diamond, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahigh-pressure metamorphic province established. Earth Planet. Sci. Lett. 192, 497-506

ℕ

Nakamura K. and Kato Y. (2004) Carbonatization of oceanic crust by the seafloor hydrothermal activity and its significance as a CO_2 sink in the Early Archean. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 22, 4595-4618

Navon O., Hutcheon I.D., Rossman G.R. and Wasserburg G.J. (1988) Mantle-derived fluids in diamond micro-inclusions. Nature 355, 784-789

Newton R.C. and Sharp W.E. (1975) Stability of forsterite + CO_2 and its bearing on the role of CO_2 in the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 26, 239-244

Nixon P.H. (1995) A review of mantle xenoliths and their role in diamond exploration. J. Geodynamics 20, 305-329

O

Ogasawara Y., Ohta M., Fukasawa K., Katayama I. and Maruyama S. (2000) Diamond-bearing and diamond-free metacarbonate rocks from Kumdy-Kol in the Kokchetav Massif, northern Kazakhstan. The Island Arc 9, 400-416

Ogasawara Y. (2005) Microdiamonds in Ultrahigh-Pressure metamorphic rocks. Elements 1 (2), 91-96

Olafsson M. and Eggler D.H. (1983) Phase relations of amphiole, amphibole-carbonate, and phlogopite-carbonate peridotite: Petrologic constraints on the asthenosphere. Earth Planet. Sci. Lett. 64, 305-315

Onodera B.A., Suito K. and Morigami Y. (1992) High pressure synthesis of diamond from organic compounds. Proc. Japan Acad. 68, B, 167-171

P

Pal'yanov Y.N., Borzdov Y.M., Bataleva Y.V., Sokol A.G., Palyanova G.A. and Kupriyanov I.N. (2007) Reducing role of sulfides and diamond formation in the Earth's mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 260, 242-256

Parkinson C. and Katayama I. (1999) Metamorphic microdiamond and coesite from Sulawesi, Indonesia: evidence of deep subduction as SE Sundaland Margin. EOS Transactions AGU 80, F1181

Parkinson I.J. and Arculus R.J. (1999) The redox state of subduction zones : insights from arc-peridotites. Chemical Geology 160, 4, 409-423

Pasteris J.D. (1988) Secondary graphitisation in mantle-derived rocks. Geology, 16, 804-807

Peacock S.M. and Wang K (1999) Seismic consequences of warm versus cool subduction metamorphism: examples from Southwest and Northest Japan. Science 286, n5441, 937-939

Pearson D.G., Davies G.R. and Nixon P.H. (1995) Orogenic ultramafic rocks of UHP (Diamond faciès) origin. In: Ultrahigh Pressure Metamorphism, Cambrige Topics in Petrology, Ed. Coleman R.G. and Wang X., 456-510

Pearson D.G., Canil D. and Shirey S.B. (2003) Mantle samples included in volcanic rocks: xenoliths and diamonds. In: Holland H.D. and Turekian K.K. (Eds.) Treatise in Geochemistry, vol. 2., Elsevier, Amsterdam, 171-275

Perraki M., Proyer A., Mpokos E., Kaindl R. and Hoinkes G. (2006) Raman micro-spectroscopy on diamond, graphite and other carbon polymorphs from the ultrahigh-pressure metamorphic Kimi Complex of the Rhodope Metamorphic Province, NE Greece. Earth Planet. Sci. Lett. 241, 672-685

Planck T. and Langmuir C.H. (1998) The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem. Geol. 145, 325-394

ℝ

Reeder R.J. and Dollase W.A. (1989) Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: an X-Ray, Mössbauer, and TEM study. American Mineralogist 74, 1159-1167

Robinson D.N. (1979) Diamond and graphite in eclogite xenoliths from kimberlite. In: The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics, 2nd Intern. Kimberlite Conf., vol. 2, 50-86

Rosatelli G., Wall F. and Stoppa F. (2007) Calcio-carbonatite melts and metasomatism in the mantle beneath Mt. Vulture (Southern Italy). Lithos 99, 229-248

Rosenberg P.E. (1960) Subsolidus studies in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$-$MnCO_3$. PhD Thesis, Pennsylvania State Unversity

Rosenberg P.E. (1967) Subsolidus relations in the system $CaCO_3$-$MgCO_3$-$FeCO_3$ between 350 and 550°C. Ibid. 52, 787-797

𝕊

Saal A.E., Hauri E.H., Langmuir C.H. and Perfit M.R. (2002) Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. Nature 419, 451-455

Sano Y. and Williams S.N. (1996) Fluxes of mantle and subducted carbon along convergent plate boundaries. Geophys. Res. Lett. 23(20), 2749-2752

Satish-Kumar M. (2005) Graphite-bearing CO_2-fluid inclusions in granulites: Insights on graphite precipitation and carbon isotope evolution. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 15, 3841-3856

Sato K. and Katsura T. (2001) Experimental investigation on dolomite dissociation into aragonite + magnesite up to 8.5 GPa. Earth Planet. Sci. Lett. 184, 529-534

Schiano P., Clocchiatti R., Shimizu N., Weis D., Mattielli N. (1994) Cogenetic silica-rich melts trapped in mantle minerals in Kerguelen ultramafic xenoliths: implications for metasomatism in the oceanic upper mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 123, 167-178

Schrauder M. and Navon O. (1993) Solid carbon dioxide in a natural diamond. Nature 365, 42-44

Schrauder M. and Navon O. (1994) Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2, 761-771

Schulze D.J., Harte B., Valley J.W. and Channer D.M.DeR. (2004) Evidence of subduction and crust-mantle mixing from a single diamond. Lithos 77, 349-358

Schulze D.J., Canil D., DeR.Channer D.M., Kaminsky F.V. (2006) Layered structure beneath the western Guyana Shield, Venezuela: Evidence from diamonds and xenocrysts in Guaniamo kimberlites. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 192-205

Scott B.H. (1979) Petrogenesis of kimberlites and associated potassic lamprophyres from Central West Greenland. 2nd Intern. Kimberlite Conf., vol. 1, 190-205

Shcheka S. (2006) Carbon in the Earth's Mantle: Solubility and speciation in major nominally volatile-free mantle minerals. PhD Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 92 p.

Shirasaka M., Takahashi E., Nishihara Y., Matsukage K. and Kikegawa T. (2002) In-situ X-ray observation of the reaction dolomite = aragonite + magnesite at 900-1300 K. American Mineralogist 87, 7, 922-930

Simakov S.K. (2006) Redox state of eclogites and peridotites from sub-cratonic upper mantle and connection with diamond genesis. Contrib. Mineral. Petrol. 151, 282-296

Sobolev N.V. and Shatsky V.S. (1990) Diamond inclusions in garnets from metamorphic rocks. Nature 343, 742-746

Sokol A.G., Borzdov Y.M., Pal'yanov Y.N., Khokhryakov A.F. and Sobolev N.V. (2001a) An experimental demonstration of diamond formation in the dolomite-carbon and dolomite-fluid-carbon systems. Eur. J. Mineral. 13, 893-900

Sokol A.G., Pal'yanov Y.N., Pal'yanova G.A., Khokhryakov A.F. and Borzdov Y.M. (2001b) Diamond and graphite crystallization fron C-O-H fluids under high pressure and high temperature conditions. Diamond and Related Materials 10, 2131-2136

Stachel T. and Harris J.W. (1997) Diamond precipitation and mantle metasomatism: evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. Contrib. Mineral. Petrol. 129, 143-154

Stachel T., Viljoen K.S., Brey G. and Harris J.W. (1998) Metasomatic processes in lherzolitic and harzburgitic domains of diamondiferous lithospheric mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 159, 1-12

Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. and Joswig W. (2000) Kankan diamonds (Guinea): II. Lower mantle inclusion paragenesis. Contrib. Mineral. Petrol. 140, 16-27

Stachel T., Brey G.P. and Harris J.W. (2005) Inclusions in sublithospheric diamonds: glimpses of deep Earth. Elements 1 (2), 73-78

Staudigel H.R., Hart S.R., Schmincke H.-U. and Smith B.M. (1989) Cretaceous ocean crust at DSDP Sites 417 and 418: Carbon uptake from weathering versus loss by magmatic outgassing. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3091

Staudigel H.R., Plank T., White B. and Schmincke H.-U. (1996) Geochemical fluxes during seafloor alteration of the basaltic upper oceanic crust: DSDP Site 417 and 418. AGU Geophys. Monogr. 96, 19-37

Stöckert B., Duyster J., Trepmann C. and Massone H.J. (2001) Microdiamond daughter crystals precipitated from supercritical COH + silicate fluids included in garnet, Erzgebirge, Germany. Geology 29, 391-394

Sugisaki R. and Mimura K (1994) Mantle hydrocarbons: abiotic or biotic? Geochim. Cosmochim. Acta 58, 2527-2542

T

Takahashi E. (1986) Melting of dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: implications for the origin of peridotite upper mantle. Jour. Geophys. Res. 91, 9367-9382

Tappert R., Stachel T., Harris J.W., Muehlenbachs K., Ludwig T. and Brey G.P. (2005) Subducting oceanic crust: The source of deep diamonds. Geology 33, 7, 565-568

Thomsen T.B. and Schmidt M.W. (2008) Melting of carbonated pelites at 2.5-5.0 GPa, silicate – carbonatite liquid immiscibility, and potassium – carbon metasomatism of the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 267, 17-31

Tomlinson E.L., Jones A.P. and Harris J.W. (2006) Co-existing fluid and silicate inclusions in mantle diamond. Earth Planet. Sci. Lett. 250, 581-595

Trull T., Nadeau S., Pineau F., Polvé M. and Javoy M. (1993) C-He systematics in hotspot xenoliths: implications for mantle carbon contents and carbon recycling. Earth Planet. Sci. Lett. 118, 43-64

U

Utsumi W., Funakoshi K., Urakawa S., Yamakata M., Tsuji K., Konishi H. and Shimomura O. (1998) SPring-8 beamlines for high pressure science with multi-anvil apparatus. Rev. High Press. Sci. Technol. 7, 1484-1486

V

Van Roermund H.L.M., Carswell D.A., Drury M.R. and Heijboer T.C. (2002) Microdiamonds in a megacrystic garnet websterite pod from Bardane on the island of Fjørtoft, western Norway: Evidence for diamond formation in mantle rocks during deep continental subduction. Geology 30, 11, 959-962

Vavilov M.A. and Shatsky V.S. (1993) Ultra high pressure metamorphism of diamondiferous carbonate rocks in the Kokchetav Massif (northern Kazakhstan). Terra Nova Abstract Suppl. 4, 27

Viljoen K.S. (1995) Graphite- and diamond-bearing eclogite xenoliths from the Bellsbank kimberlite, Northern Cape, South Africa. Contrib. Mineral. Petrol. 121, 4, 414-423

W

Wallace M.E. and Green D.H. (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. Nature 335, 343-346

Wang A., Pasteris J.D., Meyer H.O.A. and Dele-Duboi M.L. (1996) Magnesite – bearing inclusion assemblage in natural diamond. Earth Planet. Sci. Lett. 141, 293-306

Watson E.B. and Brenan J.M. (1987) Fluids in the lithosphere, 1. Experimentally-determined wetting characteristics of CO_2-H_2O fluids and their implications for fluid transport, host-rock physical properties, and fluid inclusion formation. Earth Planet. Sci. Lett. 85, 497-515

Wedepohl K.H. and Muramatsu Y. (1979) The chemical composition of kimberlites compared with the average composition of three basaltic magma types. 2nd Intern. Kimberlite Conf., vol. 1, 300-312

Wentorf R.H. Jr. (1965) The behavior of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures. Journal of Physical Chemistry 69, 9, 3063-3069

White B.S. and Wyllie P.J. (1992) Solidus reactions in synthetic lherzolite-H_2O-CO_2 from 20-30 kbar, with applications to melting and metasomatism. J. Volcanol. Geotherm. Res. 50, 117-130

Williams S.N., Schaeffer S.J., Calvache V.M.L. and Lopez D. (1992) Global carbon dioxide emission to the atmosphere by volcanoes. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1765-1770

Wood B.J., Pawley A. and Frost D.R. (1996) Water and Carbon in the Earth's Mantle. Phil. Trans. R. Soc. Lond. : Math., Phys. and Engineer. Sciences 354, 1711, 1495-1511

Woolley A.R. and Church A.A. (2005) Extrusive carbonatites: a brief review. Lithos 85, 1-14

Wopenka B. and Pasteris J.D. (1993) Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite : Applicability of Raman microprobe spectroscopy. American Mineralogist 78, 533-557

Wyllie P.J. and Huang W.-L. (1976b) Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO_2-CO_2 at mantle pressures with geophysical and petrological applications. Contrib. Mineral. Petrol. 54, 79-107

Wyllie P.J. (1979) Kimberlite magmas from the system peridotite-CO_2-H_2O. 2nd Intern. Kimberlite Conf., vol. 1, 319-329

Wyllie P.J., Huang W.-L., Otto J. and Byrnes A.P. (1983) Carbonation of peridotites and decarbonation of siliceous dolomites represented in the system CaO-MgO-SiO_2-CO_2 to 30 kbar; Tectonophysics, 100, 359-388

X

Xu S., Okay A.I., Ji S., Sengor A.M.C., Su W., Liu Y. and Jiang L. (1992) Diamond from the Dabie Shan metamorphic rocks and its implication for tectonic setting. Science 256, 80-92

Y

Yamamoto H., Yamamoto S., Kaneko Y., Terabayashi M., Komiya T., Katayama I. and Iizuka T. (2007) Imbricate structure of the Luobusa ophiolite and surrounding rock units, southern Tibet. Journal of Asian Earth Sciences 29, 296-304

Yamaoka S., Kumar M.D.S., Kanda H. and Akaishi M. (2002) Formation of diamond from $CaCO_3$ in a reduced C-O-H fluid at HP-HT. Diamond and Related Materials 11, 1496-1504

Yamaoka S., Saji Kumar M.D., Kanda H. and Akaishi M. (2002) Thermal decomposition of glucose and diamond formation under diamond – stable high pressure – high temperature conditions. Diamond and Related Materials 11, 1, 118-124

Yang J, Godard G., Kienast J.-R., Lu Y. and Sun J. (1993) Ultrahigh-pressure (60 Kbar) magnesite-bearing garnet peridotites from Northeastern Jiangsu, China. The Journal of Geology 101, 541-554

Yang J., Xu Z., Dobrzhinetskaya L.F., Green H.W. II, Pei X., Shi R., Wu C., Wooden J.L., Zhang J., Wan Y. and Li H. (2003) Discovery of metamorphic diamonds in central China: an indication of a >4000-km-long zone of deep subuction resulting from multiple continental collisions. Terra Nova 15, 370-379

Yaxley G.M., Green D.H. and Kamenetsky V. (1998) Carbonatite metasomatism in the Southeastern Australian lithosphere. Journal of Petrology 39, 11-12, 1917-1930

Yaxley G.M. and Brey G.P. (2004) Phase relations of carbonate-bearing eclogite assemblages from 2.5 to 5.5 GPa: implications for petrogenesis of carbonatites. Contrib. Mineral. Petrol. 146, 606-619

Z

Zedgenizov D.A., Kagi H., Shatsky V.S. and Sobolev N.V. (2004) Carbonatitic melts in cuboid diamonds from Udachnaya kimberlite pipe (Yakutia): evidence from vibrational spectroscopy. Mineralogical Magazine 68, 1, 61-73

Zhang Y. and Zindler A. (1988) Chemical geodynamics of carbon and nitrogen. Chemical Geology 70, 43

Zhang Y. and Zindler A. (1993) Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 117, 331-345

Zhang R.Y. and Liou J.G. (1994) Significance of magnesite paragenesis in ultrahigh-pressure metamorphic rocks. American Mineralogist 79, 397-400

Zhang R.Y., Liou J.G. and Cong B.L. (1995) Talc-, Magnesite- and Ti-Clinohumite-bearing ultrahigh-pressure meta-mafic and ultramafic complex in the Dabie Mountains, China. Journal of Petrology, 36, 4, 1011-1037

Zhang R.Y., Li T., Rumble D., Yui T.-F., Li L., Yang J.S., Pan Y. and Liou J.G. (2007) Multiple metasomatism in Sulu ultahigh-P garnet peridotite constrained by petrological and geochemical investigations. J. Metamorphic Geol. 25, 149-164

Zheng Y.F., Gong B., Li Y.L., Wang Z.R. and Fu B. (2000) Carbon concentrations and isotopic ratios of eclogites from the Dabie and Sulu terranes in China. Chem. Geol. 168, 291-305

Résumé

Afin d'évaluer les hypothèses de recyclage interne du carbone par la subduction et de formation de diamant dans la croûte subductée, des expériences ont été réalisées en presse multi-enclumes sur l'assemblage Fe-dolomite + quartz (présent dans les sédiments subductés ou formé par l'altération des basaltes) dans des conditions de pression-température de 4 à 14 GPa et de 800 à 1600°C. Deux études ont été menées : la stabilité de cet assemblage a d'abord été testée en conditions rédox intrinsèques puis en conditions réductrices ; ensuite, les interactions avec le coin mantellique ont été évaluées en étudiant, d'une part, les processus d'échange entre un cylindre de Fe-dolomite + quartz et un cylindre de péridotite à grenat, et d'autre part, les équilibres de phases dans des mélanges péridotite-sédiment.

Cette étude montre qu'un sédiment (ou une éclogite) carbonaté est déstabilisé à plus faible profondeur en présence de fer. De plus, les conditions réductrices imposées par le manteau diminuent encore la stabilité de cet assemblage lors de la subduction. Une zone réactionnelle à clinopyroxène + Fe-magnésite se forme à l'interface slab/manteau. L'infiltration du carbone dans le coin mantellique est très rapide et de la magnésite s'y forme. Ainsi, un recyclage des carbonates à grande profondeur semble peu probable. Ces expériences montrent également que du graphite ou du diamant peut se former au sommet de la croûte océanique subductée par réduction des carbonates à basse température.