



HAL
open science

Etude expérimentale à haute pression et à haute température du stockage et de la distribution de l'eau dans le manteau supérieur terrestre

Anaïs Nathalie Ferot

► **To cite this version:**

Anaïs Nathalie Ferot. Etude expérimentale à haute pression et à haute température du stockage et de la distribution de l'eau dans le manteau supérieur terrestre. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2011. Français. NNT : 2011CLF22126 . tel-00749581

HAL Id: tel-00749581

<https://theses.hal.science/tel-00749581>

Submitted on 7 Nov 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. 2126

UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT-FERRAND II
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°671

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Pétrologie

Par **FEROT Anaïs**

Titulaire du Master 2 Recherche :
« Sciences de la Terre et des Planètes Solides »

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE À HAUTE PRESSION ET À HAUTE TEMPÉRATURE DU STOCKAGE ET DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU DANS LE MANTEAU SUPÉRIEUR TERRESTRE

Soutenue publiquement le 20 Mai 2011, devant la commission d'examen composée de :

Président :	Dan Frost	Staff Scientist, BGI, Université de Bayreuth
Examineurs :	Nathalie Bolfan-Casanova	Chargée de Recherche, LMV, Université Blaise Pascal
	Pierre Boivin	Chargé de Recherche, LMV, Université Blaise Pascal
	Denis Andrault	Professeur, LMV, Université Blaise Pascal
	Sylvie Demouchy	Chargée de Recherche, Géosc., Université Montpellier
	Jannick Ingrin	Directeur de Recherche, UMET, Université Lille

N° d'Ordre : D.U. 2126

UNIVERSITE BLAISE PASCAL - CLERMONT-FERRAND II
U.F.R. Sciences et Technologies

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°671

THESE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITE

Spécialité : Pétrologie

Par **FEROT Anaïs**

Titulaire du Master 2 Recherche :
« Sciences de la Terre et des Planètes Solides »

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE À HAUTE PRESSION ET À HAUTE TEMPÉRATURE DU STOCKAGE ET DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU DANS LE MANTEAU SUPÉRIEUR TERRESTRE

Soutenue publiquement le 20 Mai 2011, devant la commission d'examen composée de :

Président :	Dan Frost	Staff Scientist, BGI, Université de Bayreuth
Examineurs :	Nathalie Bolfan-Casanova	Chargée de Recherche, LMV, Université Blaise Pascal
	Pierre Boivin	Chargé de Recherche, LMV, Université Blaise Pascal
	Denis Andrault	Professeur, LMV, Université Blaise Pascal
	Sylvie Demouchy	Chargée de Recherche, Géosc., Université Montpellier
	Jannick Ingrin	Directeur de Recherche, UMET, Université Lille

ETUDE EXPÉRIMENTALE À HAUTE PRESSION ET À HAUTE TEMPÉRATURE DU STOCKAGE ET DE LA DISTRIBUTION DE L'EAU DANS LE MANTEAU SUPÉRIEUR TERRESTRE

Les minéraux nominaleme nt anhydres du manteau terrestre (NAMs) contiennent de l'eau en faible quantité, dissoute sous forme de défauts ponctuels, et qui affecte de manière drastique les propriétés physico-chimiques du manteau supérieur terrestre. Afin de mieux comprendre cet effet, il est nécessaire d'estimer la capacité de stockage de l'eau des phases mantelliques et les mécanismes de solubilité. De nombreuses données expérimentales sur la solubilité de l'eau dans les NAMs tels que l'olivine, le pyroxène et le grenat, sont disponibles dans la littérature. Toutefois, la majorité de ces études ont été réalisées en système simple, et à des températures ou des pressions trop basses pour être représentatives du manteau supérieur terrestre.

L'objectif de cette étude était de contraindre les effets combinés de la pression, de la température et de la composition sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et le pyroxène dans les conditions du manteau supérieur terrestre. Les expériences ont été réalisées en condition de saturation en eau dans le système MSH enrichi en fer et en fer et aluminium, à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa, entre 1175 et 1400°C, à l'aide d'une presse multi-enclumes. Les teneurs en eau ont été mesurées par spectroscopie infrarouge en mode polarisé, à partir d'échantillons finement double polis, sur des cristaux orientés de manière aléatoire.

Al est incorporé dans l'olivine et le pyroxène selon la réaction de type Tschermak, et diminue avec la pression dans les deux phases. L'ajout d' Al^{3+} dans le système favorise l'incorporation de H^+ dans l'olivine et surtout dans le pyroxène, mais cet effet disparaît à mesure que la pression et la température augmentent. Dans ces conditions, la solubilité de l'eau dans les deux phases est contrôlée par l'activité de l'eau dans le liquide qui se charge de plus en plus en silicates. Le mécanisme majeur de l'incorporation de l'eau dans l'olivine se fait via le remplacement de sites métalliques par $2H^+$, impliquant que la solubilité de l'eau dans l'olivine est directement proportionnelle à la fugacité de l'eau dans le liquide. Le partage de l'eau entre pyroxène et olivine est toujours inférieur à 1, sauf à basse pression et basse température, quand Al aide à l'incorporation de l'eau dans le pyroxène par rapport à l'olivine. Dans les conditions du manteau convectif profond, l'eau va préférentiellement dans l'olivine. L'effet de la température sur le partage de l'eau entre les deux phases est négligeable.

Ces données ont permis de construire un modèle de stockage de l'eau dans l'olivine à toutes pressions et toutes températures, dans le système MFASH. En combinant ce modèle au partage de l'eau entre pyroxène et olivine calculé dans notre étude, et aux données disponibles dans la littérature sur la solubilité de l'eau dans le clinopyroxène et le grenat, nous avons pu modéliser la capacité de stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre. Ce modèle prédit que la couche de faible vitesse sismique, détectée à 350 km de profondeur par les observations sismiques, peut être expliquée par la fusion partielle de matériel hydraté provenant de la zone de transition et contenant initialement 750 ppm pds H_2O .

Mots clés : *capacité de stockage de l'eau, manteau supérieur terrestre, spectroscopie IR, presse multi-enclumes.*

HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE EXPERIMENTAL STUDY ON WATER STORAGE CAPACITY AND DISTRIBUTION IN THE EARTH UPPER MANTLE

Trace amounts of hydrogen dissolved as defects in nominally anhydrous minerals (NAMs) in the mantle are believed to play a key role in physical and chemical processes in the Earth's upper mantle. Hence the estimation of water storage in mantle phases and solubility mechanisms are important in order to better understand the effect of water. Experimental data on water solubility in NAMs are available for upper mantle minerals such as olivine, pyroxenes and garnet. However, the majority of studies are based on single phases, and at temperatures or pressures that are too low for the Earth's upper mantle.

The aim of this study was to constrain the combined effects of pressure, temperature and composition on water solubility in olivine and pyroxene under upper mantle conditions. The solubility of water in coexisting pyroxene and olivine was investigated by simultaneously synthesising the two phases at high pressure and high temperature in a multi-anvil press. Experiments were performed under water-saturated conditions in the MSH systems with Fe and Al at 2.5, 5, 7.5 and 9 GPa and temperatures between 1175 and 1400°C. Integrated OH absorbances were determined using polarized infrared spectroscopy on doubly-polished thin sections of randomly-oriented crystals.

Al is incorporated in pyroxene and olivine via the Tschermak substitution and decreases rapidly as pressure increases in both phases. Addition of Al³⁺ into the system enhances water solubility notably in pyroxene and also in olivine. However, this effect tends to vanish as pressure and temperature increase. Under these conditions, water solubility in both phases is controlled by water activity in the fluid due to dissolution of silicate component. The main mechanism responsible for water incorporation in olivine is 2H⁺ substituting for metal sites, which indicates that water solubility in olivine is directly proportional to water fugacity. Water partitioning between pyroxene and olivine is always lower than unity except at low pressure and temperature, in which case Al favours water incorporation into pyroxene rather than into olivine. In the conditions of the deep convective mantle, water preferentially goes into olivine. The effect of temperature on water partitioning between the two phases is negligible.

The newly collected data allowed the construction of a water storage capacity model in olivine at all pressures and temperatures in the MFASH system. Combining this model with the newly measured partitioning of water between olivine and pyroxene, as well as previous data on solubility in clinopyroxene and garnet, we are able to build a model of the water saturation curve in the upper mantle. This model predicts that the low velocity layer reported by seismic observations at a depth of 350 km depth can be explained by partial melting triggered by the rise of a hydrated mantle-transition-zone material containing 750 wt ppm H₂O.

Keywords: *water storage capacity, Earth upper mantle, IR spectroscopy, multi-anvil press.*

Mes remerciements...

« *Bon, j'y vais mais j'ai peur* » (Balasko et al., 1979) fut ma première pensée le 1^{er} Octobre 2007, sur la route du labo. Mais comme dit le vieil adage (ou ma mère je ne me souviens plus) la peur n'évite pas le danger ! Une chose qui, d'après les autres, me caractérise - outre le « ça m'énerve », Dirty Dancing et la bonne bouffe - ce sont les proverbes, expressions et autres citations. Connues ou pas, inventées ou déformées, j'arrive toujours à glisser une ou deux expressions dans les discussions. Selon moi, il en existe de nombreuses pour caractériser une thèse, et notamment effectuée dans le domaine de l'expérimentation : « *Faire contre mauvaise fortune bon cœur* », par exemple ou encore « *Impossible n'est pas français* » (hahaha). Mais celle qui - à mes yeux - illustre le mieux ma thèse et que je retiendrai avant tout est « *shit happens !* » (Bolfan-Casanova, 2007-11). Partant de ce fait, je peux dire que la patience, la maîtrise de soi et la prise de recul auront été de rigueur en salle de préparation, devant mon pc ou devant le poste de polissage... En toute franchise, cela n'aura pas toujours été le cas ;-). Malgré quelques mésaventures, ces quatre dernières années auront néanmoins été source de découvertes, de joie (ouiiiiii ça fitte !!! ouiiiiii ma manipe a marché !!!) et de rencontres. En effet, au cours de ma thèse j'ai eu la chance d'avoir auprès de moi des amis chers, de m'en faire de nouveaux, et de rencontrer de nombreuses personnes qui de près ou de loin, m'ont aidée et soutenue. Ces prochaines lignes leur sont destinées, en espérant n'en oublier aucun.

Je tiens tout d'abord à remercier Nathalie Bolfan-Casanova et Pierre Boivin de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de thèse si intéressant. Merci Nathalie pour m'avoir fait découvrir les joies de la presse multi-enclumes depuis mon stage de Master 1 et de m'avoir appris que dans ce domaine « *le mieux est l'ennemi du bien* » ! J'ai beaucoup appris durant ces trois années et quelques mois, autant sur l'eau dans le manteau que sur moi-même. Cette expérience aura été très enrichissante.

Merci aux membres de mon jury de thèse, Sylvie Demouchy, Denis Andrault, Dan Frost et Jannick Ingrin pour avoir accepté de juger mon travail et pour certains d'avoir fait le déplacement jusqu'à Clermont-Ferrand. Merci beaucoup pour votre temps précieux !

Je remercie Manuel Muñoz et Sakura Pascarelli pour leur aide concernant les analyses effectuées à l'ESRF de Grenoble. Merci Manu pour toutes ces heures passées à m'expliquer ton programme XasMap et les subtilités des analyses XANES. Sylvie, binôme d'ID24, je tiens à te remercier pour les nocturnes passées en ta compagnie à l'ESRF. Le tour de l'anneau

en vélo à 4h du mat' et les bonbons nous auront sacrément aidées à surmonter ces nuits très longues et les gaffes sur la ligne...oups!

Mes sincères remerciements vont à toute l'équipe d'ingénieurs, de techniciens et de secrétaires du Laboratoire Magmas et Volcans ; d'une part pour leur disponibilité et pour leur aide constante, mais surtout pour leur écoute, leur soutien et les nombreux fous rires ! Un clin d'œil particulier à Franck Pointud pour nos longues discussions autour d'un assemblage, à Jean-Luc Devidal pour ta disponibilité même les samedis matins (j'attends toujours les étrennes en tant que secrétaire de l'ingénieur microsonde !), à Jean-Marc Hénot pour ton aide au MEB, tes coups de gueule et tes fous rires et enfin à Jean-Louis Fruquière et Fabrice Doré pour leur aide et leur disponibilité sur la presse. Merci à Tahar, Denis et Etienne pour vos conseils avisés, à Valérie pour les discussions et les bals trad' et à Pierre-Jean pour tes délires.

Heureusement, la thèse ce n'est pas seulement le travail même si « *on n'est pas là pour empiler les cannelés* » (Borel, 2007-11). C'est également une combinaison de bons moments passés avec les copains au resto, au bar ou au téléphone, devant une triple Karmeliet ou un verre de beaujolais, assistant à un match de rugby, ou regardant Johnny susurrer « *on laisse pas Bébé dans un coin* » tout en mangeant des trucs sucrés. Ce sont aussi toutes ces balades en ville à faire du shopping, ou dans cette magnifique Chaîne des Puys, qu'il pleuve, vente ou sous un soleil de plomb, au beau milieu de nulle part avec une bouteille de Boudes, un pâté et un Saint-Nectaire comme repas. Mes années de thèse auront aussi été agrémentées de quelques soirées touffe® inoubliables (elles auront été dans les remerciements de nous toutes n'est-ce-pas les filles !), de Geologix® un-pour-tous-et-tous-à-table et d'autres moments mémorables tels que les bébés, les mariages, les nouvel an ou les anniversaires (les trentenaires ne seront pas d'accord sur ce dernier point mais ce n'est pas ma faute si je n'ai que 27 ans !).

De la même façon, le labo ce n'est pas que le bureau et la salle de préparation. Quel a été le pourcentage de mon temps au labo passé en pauses clopes ??!! Et celui passé à regarder les conneries qui circulent sur la liste de mails des thésards ??!! Et celui à discuter avec mes co-bureaux du dernier Dexter ou à apprendre quelques bonnes expressions espagnoles « *Tengo hipo la grandissima p**** » (Andrade, 2009)??!! Que dire de celui passé dans les autres bureaux à papoter, raconter les derniers potins (bon, au départ, je passais juste dire bonjour mais ça fait 30 minutes que je suis là à cause d'un simple « *attends, je t'ai pas dit !* » ou « *tu sais pas la nouvelle !* »)... et je ne parle même pas du temps passé à ne rien faire (mais pourquoi il y a des fenêtres dans les bureaux) !

Alors pour tout ça, mes amis, je vous remercie. Merci pour votre tendresse, votre chaleur, vos rires et vos larmes. Merci pour vos grains de folie et vos pétages de plomb ! Merci pour votre soutien, au travers de petits mots ou de mains sur l'épaule. Merci pour votre complicité et votre présence peu importe le continent sur lequel vous vous trouviez. Merci aux thésards passés-présents-futurs et aux post-docs du LMV, de mettre toujours autant de vie dans le labo et de rendre depuis des années les pots de thèse si mémorables... « *pourvu qu'ça dure* » (Sébastien et Lafesse, XX). Merci à :

Cynthia, Charlotte, Max, Dédée, Arnaud, Julie, Marjo, Roro, Séverine, David, Kiwi, Phil, Nensouille, Jérem, Anne-Lise J., Morryce, Marielle V., Nicopatch, Marielle Q., Polo, Lyde, Débo, Yanounet, Célia, Lydie, Nico, Fanny, Greg, Hanika, Jonathan, Daniel, Géraldine, Audrey, Etienne, Aurélien, Delphine, Sarah, Tof, Marion, Blaise, Julia, Tom, Ahmed, Ben, Silvana, Aude, Marco, Marc-A, Pépé Tinard, Jean-Hub, Giacomo, Patrick, Bergrun, Seb L., Mathieu, Armelle, Baptiste, Amélie, Oscar, Engielle, Garreth, Gabrielle, Wu, Yannick, Anke, Titia, Laurence, Peggy, Denise.

Ma petite maman, je tiens à te remercier pour tout. Je sais que tu n'es pas pour grand-chose dans le calcul des coefficients de partage de l'eau entre pyroxène et olivine mais je te dois en grande partie le fait d'être arrivée jusque là. Depuis petite, tu m'as toujours écoutée, rassurée, motivée et soutenue dans tout ce que j'entreprenais. Tu m'as toujours laissée faire mon petit bonhomme de chemin, tout en étant de bon conseil ou juste une oreille attentive. Tu es la personne la plus forte que je connaisse car malgré tout ce que tu as vécu, tu gardes le sourire... tu pourrais si facilement faire une thèse ! Merci pour tes bons petits plats salvateurs, pleins de crème fraîche, de beurre et d'amour ! Merci également aux garçons de la famille – mon p'tit frère Steven et Jean-Louis – pour leur soutien et pour veiller sur ma p'tite mère. Tant qu'on est dans la famille, je souhaite remercier Véronique et Séraphin, qui ont toujours été là aussi longtemps que je m'en souviens et qui n'ont pas hésité une seconde à venir me soutenir le jour de ma soutenance. Merci pour tout ! Promis, un jour on viendra vous rendre visite à votre moulin histoire de partager une bonne bouffe, de trinquer ensemble et de tirer sur deux ou trois ragondins!

A toute ma famille du côté de mon cher et tendre Bikett: Sylvia, Jean-Pierre, Bastien, Rémi et Tiphaine, Flore et Pierre, Mamie Ma et Dziadzia, et enfin les familles Blary, Brisard, Delmotte, Lenglard, Pichon, Wallard et Zywicki. Je tenais à vous remercier d'une part pour votre accueil chaleureux au sein de votre grande famille et pour votre soutien si important à

mes yeux tout au long de ma thèse. Je vous remercie pour tous les « mets locaux » et autres petites spécialités du Nord, du Sud de l'Est ou de l'Ouest, qui donnent tant de courage ! Spéciale dédicace aux gaufres de Liège, à la tourte aux pleurotes d'Alsace, à la tapenade d'Aix en Provence et aux klouskis de Mamie Ma !

Pour ce passage, je vais essayer de faire mieux que mes remerciements de M1 car il le mérite...

Mon gros, je voulais te remercier pour ton soutien inconditionnel et ce depuis le début. Tu as toujours cru en moi et en mon travail. Tu as toujours su me donner confiance en moi lorsque je baissais les bras. Que ce soit sur le chemin de l'aller ou du retour du labo, à table, dans la voiture, au téléphone, sur msn, à l'autre bout du monde ou du parking, ou juste avant de nous coucher, tu as toujours écouté sans broncher mes monologues concernant l'évolution des teneurs en eau dans l'olivine ou le traitement des spectres infrarouges! Tu connais les principaux auteurs que j'ai cités dans mes travaux et tu serais capable de lancer une manipe à la presse (où du moins de la tremper !). Je ne serais même pas capable de parler des processus de vésiculation dans les conduits volcaniques...une histoire de bulles quoi ! Tout cela montre à quel point tu t'es investi et à quel point tu as été présent, patient et compréhensif. Bon, en plus de t'avoir fait vivre une seconde fin de thèse, il a fallu que dans la vie de tous les jours je sois également légèrement chiant sur les bords...quelle patience M. Giachetti ! Mais voilà, « *tu as signé c'est pour en baver* » comme dirait l'autre ! Et mon petit doigt me dit que ce n'est pas près de finir et que notre vie sera toujours ponctuée de quelques soubresauts explosifs !

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	22
Chapitre I : L'EAU DANS LE MANTEAU TERRESTRE REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	27
I-I. Importance des minéraux nominalement anhydres – participation de l'eau dans les processus mantelliques.....	28
I-II. Influence de l'eau sur les propriétés physico-chimiques du manteau supérieur terrestre et de la zone de transition.....	29
I-II-1. Effet de l'eau sur les processus de transport.....	29
I-II-2. Effet de l'eau sur les propriétés élastiques des minéraux.....	31
I-II-3. Effet de l'eau sur la fusion des roches du manteau terrestre.....	32
I-II-4. Effet de l'eau sur les propriétés des discontinuités sismiques.....	33
I-III. Solubilité de l'eau dans les minéraux nominalement anhydres du manteau supérieur terrestre – revue de la littérature.....	36
I-III-1. L'eau dans les phases solides.....	36
<u>I-III-1-a) Nomenclature des défauts ponctuels.....</u>	36
<u>I-III-1-b) Thermodynamique de l'incorporation de l'eau dans un solide.....</u>	36
❖ <i>Groupements OH isolés.....</i>	37
❖ <i>Paires de groupements OH.....</i>	37
❖ <i>Défauts « hydrogrenat ».....</i>	38
I-III-2. Solubilité de l'eau dans l'olivine.....	40
<u>I-III-2-a) Effet de la pression, de la température et de la teneur en fer.....</u>	40
<u>I-III-2-b) Complexité des spectres infrarouges de l'olivine.....</u>	43
<u>I-III-2-c) Effet de l'activité de l'eau.....</u>	46
I-III-3. Solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène.....	48
<u>I-III-3-a) Effet de la pression et de la température.....</u>	48
<u>I-III-3-b) Effet de l'incorporation de cations trivalents.....</u>	50
I-III-4. Solubilité de l'eau dans le clinopyroxène.....	53
I-III-5. Solubilité de l'eau dans le grenat.....	56
I-IV. Partage de l'eau entre les minéraux nominalement anhydres du manteau supérieur terrestre.....	58
I-IV-1. Partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine.....	58
I-IV-2. Partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène.....	59

I-V. Saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre.....	61
<i>Limites des modèles préexistants.....</i>	<i>64</i>
<i>Objectifs de la thèse.....</i>	<i>66</i>
Chapitre II : METHODES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES.....	67
II-I. Préparation des échantillons.....	68
II-I-1. Préparation des poudres synthétiques.....	68
II-I-2. Choix des capsules : pertes en fer et fugacité d'oxygène.....	69
II-II. Technique expérimentale : la presse multi-enclumes.....	71
II-II-1. Présentation générale.....	71
II-II-2. Assemblages expérimentaux.....	73
II-II-3. Déroulement des expériences.....	77
<u>II-II-3-a) Mise sous pression et décompression.....</u>	<u>78</u>
<u>II-II-3-b) Chauffage et trempe.....</u>	<u>78</u>
II-II-4. Contrôle de la pression.....	79
II-II-5. Contrôle de la température.....	80
II-II-6. Gradient thermique.....	83
<u>II-II-6-a) Effet du gradient thermique sur la composition chimique.....</u>	<u>83</u>
<u>II-II-6-b) Effet du gradient thermique sur la teneur en eau.....</u>	<u>85</u>
II-II-7. Problèmes rencontrés lors des expériences.....	89
❖ <i>Fragilité des échantillons.....</i>	<i>89</i>
❖ <i>Capsule fondue.....</i>	<i>89</i>
❖ <i>Blow out.....</i>	<i>90</i>
❖ <i>Problèmes de lecture de thermocouple.....</i>	<i>91</i>
II-III. Méthodes analytiques.....	92
II-III-1. Préparation des échantillons.....	92
II-III-2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	92
II-III-3. Microsonde électronique.....	93
<u>II-III-3-a) Présentation générale.....</u>	<u>93</u>
<u>II-III-3-b) Conditions d'analyse à la microsonde électronique.....</u>	<u>94</u>
II-III-4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier.....	97
<u>II-III-4-a) Présentation générale.....</u>	<u>98</u>
<u>II-III-4-b) Principe du spectromètre.....</u>	<u>99</u>

<u>II-III-4-c) Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification...</u>	100
❖ <i>Acquisition</i>	100
❖ <i>Orientation des spectres</i>	101
❖ <i>Traitement des spectres</i>	105
❖ <i>Quantification des spectres infrarouges</i>	109
 Chapitre III : RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	113
 III-I. Description des échantillons synthétiques.....	115
III-I-1. Diagrammes de phases et modalités des phases.....	118
❖ <i>2,5 GPa</i>	121
❖ <i>5 GPa</i>	122
❖ <i>7,5 GPa</i>	123
❖ <i>9 GPa</i>	125
<i>Synthèse</i>	127
III-I-2. Textures et structures des phases solides.....	128
III-I-3. Textures et structures des liquides.....	130
<i>Synthèse</i>	133
 III-II. Evolution chimique des échantillons.....	135
III-II-1. Composition chimique des liquides.....	135
<u>III-II-1-a) Teneur en fer dans les liquides</u>	136
<u>III-II-1-b) Evolution du rapport molaire (Mg+Fe)/Si dans les liquides</u>	139
<u>III-II-1-c) Teneur en aluminium dans les liquides</u>	141
<u>III-II-1-d) Evolution de la teneur en eau des liquides silicatés</u>	142
<i>Synthèse</i>	145
III-II-2. Evolution chimique des pyroxènes en fonction de la température et de la pression.....	146
❖ <i>Aluminium</i>	149
❖ <i>Fer</i>	150
<i>Synthèse</i>	154
III-II-3. Evolution chimique des olivines en fonction de la température et de la pression.....	155
❖ <i>Aluminium</i>	158
❖ <i>Fer</i>	159
<i>Synthèse</i>	163

III-III. L'eau dans l'olivine et dans le pyroxène.....	164
III-III-1. L'eau dans l'olivine.....	164
<u>III-III-1-a) Signature spectrale de l'eau dans l'olivine.....</u>	164
<u>III-III-1-b) Influence de la pression sur la solubilité de l'eau dans l'olivine</u>	179
<u>III-III-1-c) Influence de la température sur la solubilité de l'eau dans l'olivine.....</u>	180
<u>III-III-1-d) Comparaison avec le système pur.....</u>	182
<i>Synthèse.....</i>	184
III-III-2. L'eau dans le pyroxène.....	186
<u>III-III-2-a) Signature spectrale de l'eau dans le pyroxène.....</u>	186
<u>III-III-2-b) Influence de la pression sur la solubilité de l'eau dans le pyroxène.....</u>	196
<u>III-III-2-c) Influence de la température sur la solubilité de l'eau dans le pyroxène.....</u>	197
<i>Synthèse.....</i>	200
III-IV. Mécanismes de substitution dans l'olivine et le pyroxène.....	201
III-IV-1. Mécanismes de substitution dans l'olivine.....	201
<u>III-IV-1-a) Mécanismes d'incorporation du fer et de l'aluminium dans l'olivine.....</u>	201
<u>III-IV-1-b) Incorporation de l'eau dans l'olivine.....</u>	203
III-IV-2. Mécanismes de substitution dans le pyroxène.....	207
<i>Synthèse.....</i>	212
III-V. Partage de l'eau entre pyroxène et olivine.....	213
<i>Synthèse.....</i>	216
Chapitre IV : MODELE DE SATURATION DE L'EAU DANS LE MANTEAU SUPERIEUR TERRESTRE.....	217
IV-I. Méthodes : construction du modèle.....	219
IV-I-1. Variation de la proportion des phases du manteau supérieur en fonction de la profondeur.....	219
IV-I-2. Variation de la température en fonction de la profondeur dans le manteau convectif.....	220
IV-I-3. Construction de la courbe de saturation de l'eau dans l'olivine.....	221
IV-I-4. Activité de l'eau à haute pression et haute température.....	227
IV-I-5. Courbe de saturation de l'eau dans le grenat.....	230
IV-I-6. Courbes de saturation de l'eau dans l'orthopyroxène et le clinopyroxène....	232

IV-II. Résultats du modèle.....	234
IV-III. Implications du modèle.....	242
IV-IV- Perspectives.....	245
Références bibliographiques.....	247
Annexes.....	261

INTRODUCTION GENERALE

La Terre est une planète riche en eau, beaucoup plus hydratée que toutes les autres planètes du système solaire combinées. L'eau liquide domine la surface terrestre et contrôle les différents processus superficiels tels que les phénomènes d'érosion, de transport et de dépôt des sédiments. Elle joue également un rôle non négligeable dans la régulation de la température moyenne terrestre, et est surtout nécessaire à la vie. L'atmosphère et les océans ont été formés durant les cinq cents premiers millions d'années par le dégazage en surface au travers du volcanisme. Bien que les océans couvrent 70% de la surface terrestre, ils ne représentent pourtant que 0,025% de la masse totale de la planète. Le manteau, qui représente environ 80% du volume terrestre, renferme la majorité de l'eau contenue sur Terre. Ceci a été mis en évidence via le dégazage au niveau des rides médio-océaniques, mais aussi par l'observation de nodules de péridotite remontés à la surface, par l'intermédiaire du volcanisme et d'échantillons de magmas en provenance du manteau hydraté.

L'eau dans le manteau terrestre est présente sous différents états : à l'état de fluide au niveau des zones de subduction, de phases hydratées au niveau des zones « froides » situées à l'intérieur des plaques plongeantes, ou sous forme de défauts ponctuels hydroxyles (OH⁻) dans les minéraux nominalemeⁿt anhydres du manteau terrestre (NAMs, figure 1). Ces minéraux présentent la particularité de ne pas contenir H₂O dans leurs formules structurales car les conditions de température et de pression régnant dans le manteau convectif sont beaucoup trop importantes pour permettre à l'eau moléculaire d'être stable.

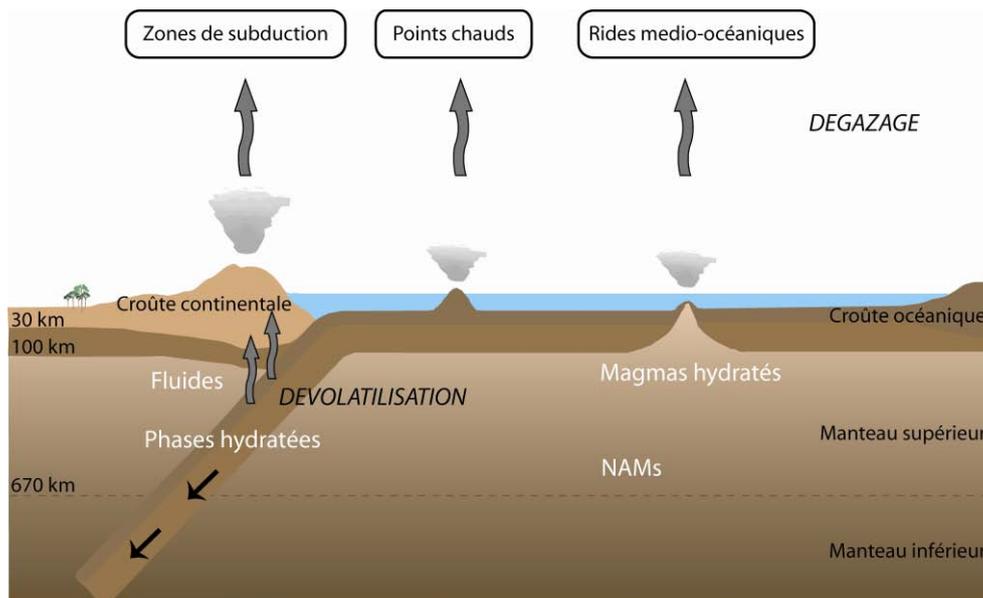


Figure 1. Schéma de la répartition de l'eau sous ses différentes formes dans le manteau terrestre. NAMs : minéraux nominalemeⁿt anhydres

La masse du manteau étant beaucoup plus importante que celle des océans, la quantité d'hydrogène (H) incorporée dans les phases nominaleme nt anhydres du manteau terrestre constitue ainsi un réservoir d'eau non négligeable de la planète, comparable en masse à tous les océans combinés. La présence de ces groupements hydroxyles peut affecter de manière significative les propriétés physico-chimiques des roches mantelliques, impliquant des modifications des processus géologiques, et donc avoir un impact sur l'évolution de la Terre et de son atmosphère. Il est donc essentiel de comprendre le comportement physique et les propriétés chimiques de l'hydrogène dans les minéraux du manteau terrestre afin de mieux contraindre la géologie de notre planète.

Plusieurs approches sont possibles afin d'étudier la solubilité de l'eau des minéraux du manteau terrestre, c'est à dire la capacité d'un minéral à stocker de l'eau dans les conditions de saturation en eau. De nombreuses études ont été réalisées sur des minéraux naturels, provenant de xénolites et remontés directement via le volcanisme, afin de déterminer les concentrations en eau de leurs sources. Cependant, ces études reposent sur l'hypothèse que la teneur en eau des minéraux exhumés est identique à la teneur en eau initiale, avant la remontée. Or, de nombreux auteurs ont mis en évidence que l'hydrogène présentait des vitesses de diffusion très rapides dans les minéraux tels que l'orthopyroxène ou l'olivine par exemple. Ceci va avoir pour implication majeure de causer une perte non négligeable de l'eau originelle lors de la remontée à la surface terrestre des minéraux mantelliques. Les mesures de l'eau effectuées dans les échantillons naturels fournissent ainsi une valeur sous-estimée de la teneur en eau du manteau. Il est donc nécessaire de réaliser des expériences en laboratoire, à partir d'échantillons naturels ou synthétiques, afin de s'affranchir des pertes en eau que peuvent subir les échantillons naturels.

La presse multi-enclumes présente l'avantage de pouvoir reproduire en laboratoire les conditions de pression et de température du manteau terrestre. La trempe rapide permet également de pouvoir mesurer les teneurs en eau des grains à l'équilibre. Ces dernières années, de nombreuses études expérimentales ont été menées sur la solubilité de l'eau dans les minéraux nominaleme nt anhydres du manteau terrestre, et ont déterminé les mécanismes de substitution à l'origine de l'incorporation de l'hydrogène dans ces phases. Les résultats de ces études ont, entre autres, permis d'établir que la solubilité de l'eau dans l'olivine augmentait avec la fugacité de l'eau, ou que l'aluminium et le fer favorisaient l'incorporation de l'eau dans l'orthopyroxène ou l'olivine par l'intermédiaire du couplage entre les cations et les

protons H^+ . Bien que ces études aient fortement contribué à une meilleure connaissance des mécanismes d'incorporation de l'eau dans le manteau, elles ont pour la plupart été réalisées à partir de systèmes simples, monophasiques, et à des températures et des pressions trop basses pour pouvoir être extrapolées aux conditions du manteau profond, où les températures excèdent $1300^\circ C$ à partir de 100 km de profondeur. De récentes études ont notamment mis en avant l'effet non négligeable du liquide coexistant avec olivine et orthopyroxène sur la solubilité de l'eau de ces phases. A basse pression, la solubilité de l'eau dans l'olivine augmente avec la température, car le fluide est relativement pur. A mesure que la pression augmente, les liquides se chargent de plus en plus en silicates, jusqu'à ce que la distinction entre liquide et fluide ne puisse plus être faite. Ce comportement entraîne un changement drastique de l'activité de l'eau du liquide et donc une diminution de la teneur en eau des phases à l'équilibre avec le liquide. A mesure que la pression augmente, cet effet peut devenir plus important que celui des impuretés – mis en avant à basse pression – au travers d'une part, d'une réduction de plus en plus importante de l'activité de l'eau avec la pression et, d'autre part, d'une diminution avec la pression de la solubilité de cations trivalents tel que l' Al^{3+} dans l'orthopyroxène par exemple.

Afin de remonter à la capacité de stockage de l'eau du manteau terrestre, il est donc primordial de prendre en compte les paramètres température, pression et chimie, qui jouent un rôle important dans l'évolution de la teneur en H_2O des phases mantelliques. C'est dans ce contexte que s'inscrit ma thèse, l'objectif étant de construire un modèle de stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, tout en considérant l'évolution des conditions environnementales. Pour ce faire, les expériences ont été réalisées dans des gammes de pression et de température couvrant celles du manteau supérieur terrestre, à partir d'un système reflétant la complexité chimique du manteau, où olivine et pyroxène cristallisent à l'équilibre avec un liquide silicaté hydraté.

Ce manuscrit de thèse est composé de quatre chapitres :

✓ Le **premier chapitre** retrace les différents aspects de l'eau dans le manteau terrestre au travers d'une revue de la littérature, en mettant l'accent sur les résultats majeurs de ces dernières années relatifs aux teneurs en eau mesurées dans les minéraux nominalemeⁿt anhydres constituant le manteau jusqu'à 410 km de profondeur. A la fin de ce chapitre, les limites de certains modèles existants concernant la distribution de l'eau dans le manteau terrestre sont évoquées, et les grands objectifs de la thèse sont développés.

✓ Le **deuxième chapitre** est une partie méthodologique qui décrit à la fois la technique expérimentale utilisée afin de synthétiser les échantillons à haute pression et à haute température (i.e. la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans, à Clermont-Ferrand) et les diverses techniques analytiques qui ont été employées afin de caractériser texturalement et chimiquement les charges expérimentales.

✓ Le **troisième chapitre** présente les résultats expérimentaux concernant les olivines, les pyroxènes et les liquides silicatés synthétisés au cours de cette étude. Les résultats exposent l'influence des paramètres tels que la température, la pression ou l'environnement chimique, choisis pour représenter au mieux les conditions du manteau supérieur terrestre, sur les compositions chimiques et les teneurs en eau des olivines et des pyroxènes.

✓ Le **quatrième chapitre** présente le modèle de stockage de l'eau dans le manteau supérieur, déterminé à partir des résultats expérimentaux obtenus dans cette étude, et des données théoriques disponibles dans la littérature. Ces résultats seront discutés en termes d'implications pour la formation de liquide au niveau de la zone de transition, où la wadsleyite se transforme en olivine.

Ces deux derniers chapitres ont été écrits sous forme d'un article accepté après corrections dans la revue *Earth and Planetary Science Letters*.

Chapitre I

L'EAU DANS LE MANTEAU TERRESTRE REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre passe en revue les différents effets de l'eau sur les propriétés physiques et chimiques du manteau terrestre. Une compilation est également effectuée concernant les données obtenues ces dernières années sur la solubilité de l'eau dans l'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène et le grenat, phases minérales constitutives du manteau supérieur terrestre.

I-I. Importance des minéraux nominalemeⁿt anhydres – participation de l'eau dans les processus mantelliques

On appelle minéraux nominalemeⁿt anhydres (ou NAMs pour *Nominally Anhydrous Minerals*), toutes phases minérales ne contenant pas H₂O dans sa formule structurale. Ces minéraux peuvent toutefois incorporer des quantités d'H⁺ au sein de leur structure dans les conditions pression et température du manteau supérieur et dans des proportions plus ou moins importantes. L'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène et le grenat, qui sont les quatre phases constitutives du manteau supérieur terrestre, présentent cette caractéristique, et cette capacité à stocker de l'eau font d'eux un important réservoir d'eau à l'intérieur de la Terre silicatée (Skogby et al., 1990, Smyth et al., 1991, Bell et Rossman, 1992a, Hirschmann et al., 2005). L'ajout de protons nécessite de maintenir la neutralité des charges par la combinaison de création de lacunes métalliques (e.g. $Mg^{2+} \Leftrightarrow 2H^+ + \square_{Me}$) et de substitutions hétérovalentes (e.g. $Si^{4+} \Leftrightarrow Al^{3+} + H^+$ ou $2Mg^{2+} \Leftrightarrow Al^{3+} + H^+$) (Rauch et Keppeler, 2002 ; Bromiley et Keppeler, 2004 ; Stalder, 2004 ; Mosenfelder et al., 2006).

La présence de groupements hydroxyles peut affecter de manière significative les propriétés physico-chimiques des roches mantelliques, impliquant des modifications des processus géologiques, et pouvant entraîner d'importantes implications sur l'évolution de la Terre et de son atmosphère. L'hydratation des phases minérales influence la vitesse des ondes sismiques (Jacobsen et Smyth, 2006), modifie les constantes élastiques des minéraux (Smyth et Jacobsen, 2006) et influence également la conductivité électrique (Karato, 1990). Ces différents outils permettent de détecter les éventuelles variations latérales des concentrations en hydrogène dans le manteau, si les effets sont suffisamment importants et si H est présent en quantité suffisante (van der Meijde, 2003 ; Evans et al., 2005 ; Simpson, 2002 ; Hirth et Evans, 2000). L'incorporation d'hydrogène provoque aussi une modification des propriétés thermodynamiques des minéraux et de leurs comportements cinétiques lors de phénomènes de diffusion (Kohlstedt et Mackwell, 1998) et de transformations de phase (Smyth et Frost, 2002). La compréhension du comportement physique de l'hydrogène et de ses propriétés chimiques dans les minéraux est donc essentielle afin de mieux appréhender la géologie de notre planète.

Ces dernières années de nombreuses avancées technologiques ont été réalisées dans le domaine de la détection, de la quantification et de la localisation de l'hydrogène dans les silicates anhydres composant notre planète. De nombreux développements ont également été

apportés dans le domaine des méthodes analytiques nécessaires à la mesure de la diffusion ou encore des effets de H sur les limites des phases et leurs propriétés physiques. Ce chapitre passe tout d'abord en revue les résultats récents concernant l'influence de l'eau sur les propriétés physiques et chimiques des principales phases minérales constituant le manteau supérieur terrestre et la zone de transition, entre 410 et 660 km de profondeur. Une deuxième partie est consacrée aux résultats majeurs apportés ces dix dernières années sur la capacité de stockage de l'eau dans l'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène et le grenat. Enfin, différents modèles de distribution de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, jusqu'à la limite de discontinuité située à 410 km de profondeur, sont détaillés.

I-II. Influence de l'eau sur les propriétés physico-chimiques du manteau supérieur terrestre et de la zone de transition

I-II-1. Effet de l'eau sur les processus de transport

La présence d'eau dans le manteau terrestre, même en très faible quantité, peut affecter les propriétés de transport des minéraux telles que la diffusion, la déformation et la conductivité électrique. Présente sous forme de défauts ponctuels, l'eau accélère les cinétiques des propriétés de transport des minéraux car l'incorporation d' OH^- est contre balancée en charge par la création de lacunes, dont les concentrations contrôlent directement ces processus. Par exemple, l'inter-diffusion Fe-Mg dans l'olivine hydratée à 0,3 GPa est un ordre de magnitude plus rapide que sous condition anhydre (Wang et al., 2004 ; Hier-Majumder et al., 2005, figure I-1), indiquant ainsi que l'eau joue un rôle non négligeable dans l'homogénéisation des hétérogénéités chimiques dans le manteau hydraté.

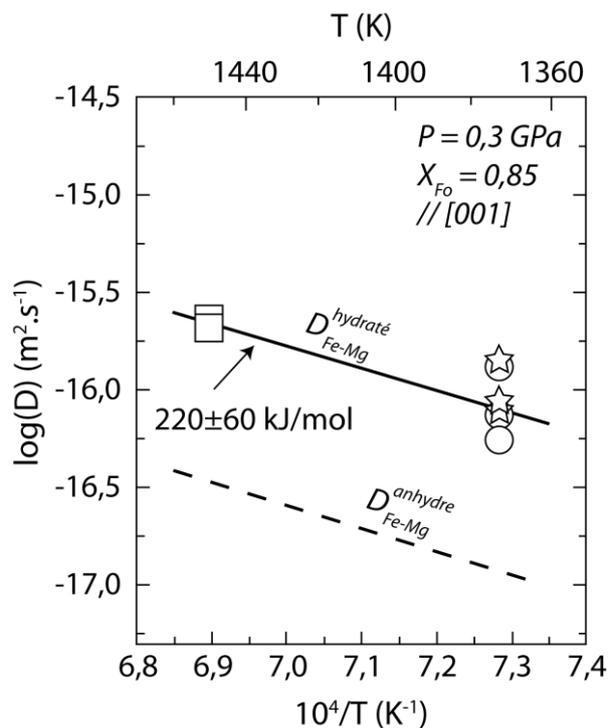


Figure I-1. Diagramme Arrhenius obtenu à $P = 0,3 \text{ GPa}$ et $X_{\text{Fo}} = 0,85$ utilisé afin d'obtenir l'énergie d'activation de l'inter-diffusion Fe-Mg dans l'olivine hydratée. Les étoiles représentent les données obtenues par Wang et al. (2004), les carrés et les cercles par Hier-Majumber et al. (2005). La droite en pointillés a été obtenue à partir des données de Chakraborty (1997). Modifiée d'après Hier-Majumber et al. (2005).

De nombreuses observations géophysiques font état d'une importante anisotropie de conductivité électrique en certains endroits du manteau terrestre (Karato, 1990 ; Evans et al., 2005). Dans les directions parallèle et normale au mouvement de la plaque, la conductivité est respectivement de l'ordre de 10^{-1} et de 10^{-2} S m^{-1} , valeurs ne pouvant être attribuées à la conductivité de l'olivine anhydre (Evans et al., 2005). Karato (1990) attribue cette observation à l'hydratation de l'olivine, capable d'incorporer de l'hydrogène aux conditions mantelliques (Bai et Kohlstedt, 1992 ; Kohlstedt et al., 1996). Yoshino et al. (2006, figure I-2) ont testé cette hypothèse et démontrent que l'olivine hydratée possède une plus grande conductivité électrique comparé à l'olivine anhydre. Cependant, ils montrent aussi que cette hydratation ne peut cependant expliquer à elle seule les observations géophysiques. Ces auteurs invoquent la présence de liquides partiels distribués le long de la direction du mouvement des plaques pour expliquer de telles mesures d'anisotropie de conductivité électrique.

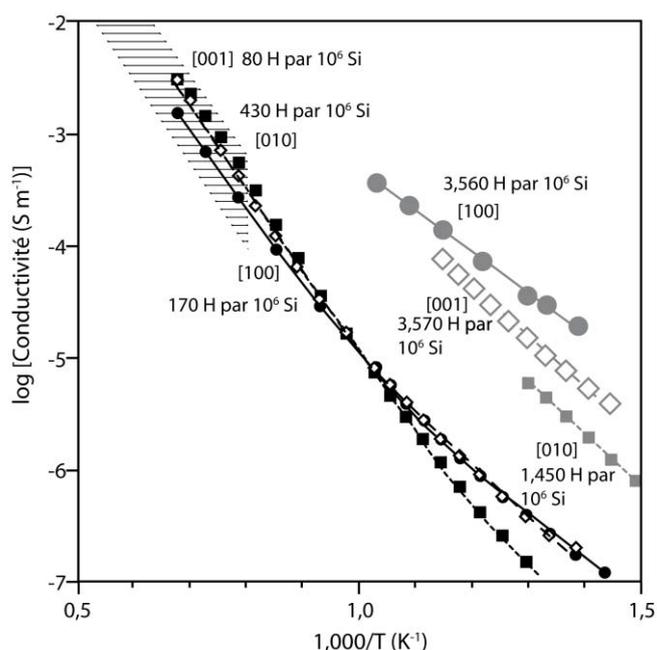


Figure I-2. Conductivité électrique de l'olivine en fonction de la température réciproque. Les lignes noires et grises indiquent respectivement les résultats des échantillons anhydres et hydratés. Les cercles, carrés et diamants représentent les directions [100], [010] et [001] respectivement. Les lignes solides, pointillées et en tirets indiquent les régressions linéaires des données selon [100], [010] et [001] respectivement. La zone hachurée représente la gamme de conductivité électrique de l'olivine anhydre à 4 GPa (Xu et al., 2000). Modifiée d'après Yoshino et al. (2006).

La convection du manteau dépend elle aussi de la quantité d'eau présente dans l'olivine. En effet, l'hydratation de l'olivine a pour conséquence de diminuer sa résistance à la déformation (Mackwell et al., 1985 ; Karato et al., 1986). Mei et Kohlstedt (2000a, b) ont démontré que l'olivine fluait cinq fois plus vite sous condition hydratée, impliquant une variation de la viscosité du manteau en fonction de son environnement géochimique. Les mécanismes de déformation eux-mêmes sont modifiés par l'apport d'eau dans le système. Les interprétations de l'anisotropie sismique mesurée au niveau du manteau supérieur terrestre s'en trouvent directement impliquées en termes de géométrie de flux (Jung et Karato, 2001). Les expériences de Kubo et al., (1998) montrent également un ramollissement de la wadsleyite hydratée, polymorphe haute pression de l'olivine.

I-II-2. Effet de l'eau sur les propriétés élastiques des minéraux

Les mesures du module de compressibilité sur la ringwoodite hydratée (Inoue et al., 1998 ; Smyth et al., 2004), sur la wadsleyite hydratée (Crichton et al., 1999 ; Smyth et al., 2005b ; Holl et al., 2003) et sur l'olivine hydratée (Smyth et al., 2005a ; 2006) indiquent un ramollissement de ces phases avec l'hydratation (figure I-3).

En général, leur hydratation entraîne une diminution du module de compressibilité. Les données indiquent un comportement similaire du module de compressibilité dans les trois phases avec l'augmentation de la teneur en eau.

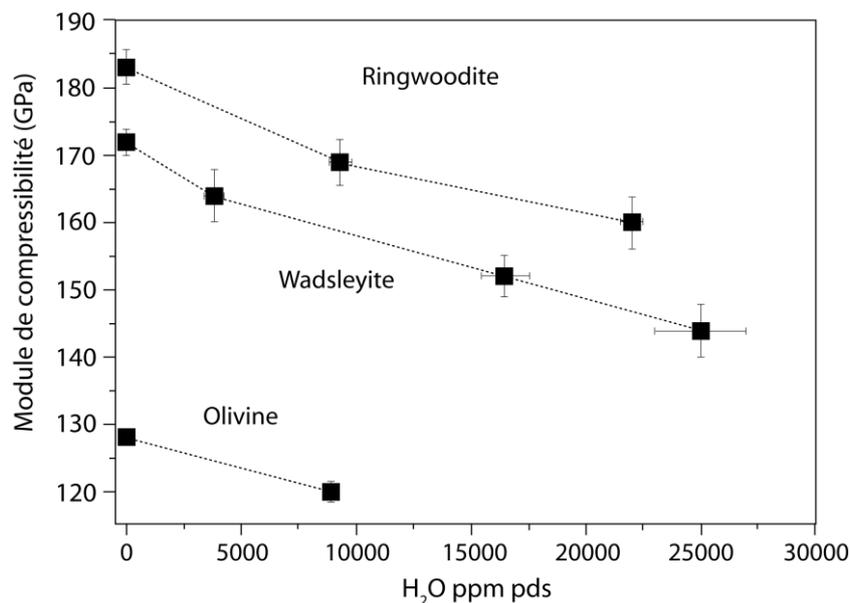
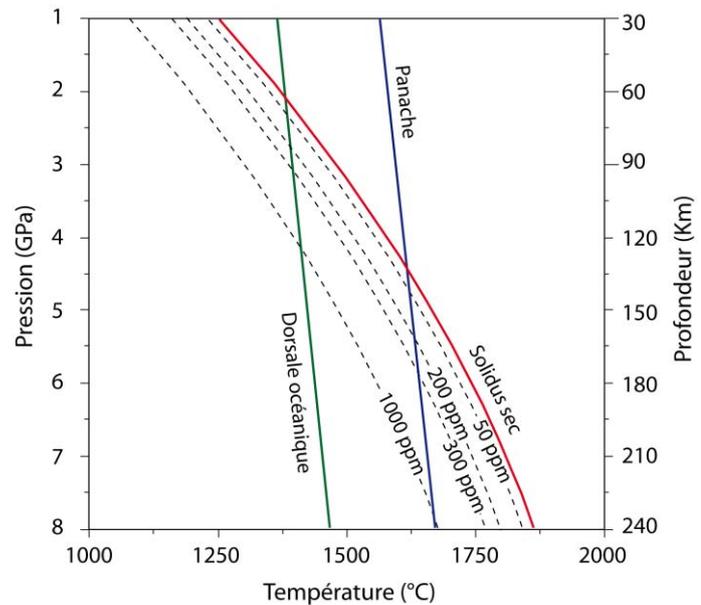


Figure I-3. Effet de l'hydratation sur le module de compressibilité de l'olivine, de la wadsleyite et de la ringwoodite à pression et température ambiante. Les échantillons anhydres ont été obtenus à 128 GPa pour l'olivine (Will et al., 1986 ; Kudoh et Takéuchi, 1985 ; Downs et al., 1996), 172 GPa pour la wadsleyite (Hazen et al., 2000) et 183 GPa pour la ringwoodite (Zerr et al., 1993). Modifiée d'après Smyth et Jacobsen, 2006.

I-II-3. Effet de l'eau sur la fusion des roches du manteau terrestre

L'eau joue un rôle primordial dans la différenciation de la Terre car elle influence de manière considérable la fusion des roches, en diminuant la température du solidus mais également en augmentant le degré de fusion partielle et en modifiant la composition des liquides produits. Par exemple, pour des concentrations en eau allant de 50 à 200 ppm, Aubaud et al. (2004) déterminent le début de la fusion 5 à 20 km en dessous du solidus sec (figure I-4). La présence d'eau entraîne une augmentation de la teneur en silice du liquide, entraînant la formation de basaltes andésitiques par fusion directe d'une péridotite hydratée (Kushiro, 1972).

Figure I-4. Modélisation de l'effet de l'eau incorporée dans les minéraux nominalemeⁿt anhydres sur le solidus de la peridotite. Pour comparaison apparaissent le solidus sec (Hirschmann, 2000), la remontée adiabatique en contexte de point chaud (en bleu) et la remontée adiabatique en contexte de dorsale océanique (en vert). Modifiée d'après Aubaud et al. (2004).



C'est en contexte de subduction que les effets de l'eau sont les plus importants car les teneurs y sont très élevées. En effet, l'analyse d'inclusions représentatives du manteau terrestre montre que les magmas andésitiques issus du volcanisme de subduction sont beaucoup plus riches en eau que ceux issus de la dorsale océanique (Sobolev et Chaussidon, 1996). L'entrée en subduction de matériel hydraté confère aux magmas d'arc ces teneurs élevées en eau et en éléments volatils, une des causes du caractère explosif des volcans en zones de subduction.

I-II-4. Effet de l'eau sur les propriétés des discontinuités sismiques

La présence d'eau peut modifier les propriétés des discontinuités sismiques localisées à 410 et 660 km de profondeur. Ces discontinuités correspondent aux transitions de phase de l'olivine (olivine – wadsleyite à 410 km de profondeur (Katsura et Ito, 1989) et ringwoodite – perovskite + ferropericlasé à 660 km de profondeur (Ito et Takahashi, 1989). L'eau peut affecter de manière significative les vitesses sismiques, les profondeurs des transitions, ainsi que l'épaisseur et la forme de celles-ci (Wood, 1995 ; Smyth et Frost, 2002 ; Chen et al., 2002 ; Hirschmann et al., 2005). De nombreuses expériences en laboratoire ont été réalisées dans le but de contrôler précisément les effets de l'eau sur ces différents paramètres. L'épaisseur absolue de la zone de transition, entre 410 et 660 km de profondeur, peut être déterminée à l'aide des temps d'arrivée relatifs des ondes converties P-S (Gilbert et al., 2003).

Puisque l'eau entre préférentiellement dans la wadsleyite et dans la ringwoodite par rapport à l'olivine ($D_{eau}^{wadsleyite/olivine} = 5$ à 10 , Wood, 1995 ; Chen et al., 2002) au dessus de la zone de transition, ou par rapport à la pérovskite et au ferropériclase ($D_{eau}^{ringwoodite/perovskite} = 1050 - 1400$, Bolfan-Casanova et al., 2000) en dessous de la zone de transition, il est attendu que la présence d'eau augmente le champ de stabilité de la wadsleyite et de la ringwoodite, constituant la zone de transition, par rapport à celui de l'olivine à 410 km ou de la pérovskite et du ferropériclase à 660 km (Wood, 1995). La transition olivine – wadsleyite est exothermique avec un Clapeyron (dP/dT) positif. Ainsi la présence d'eau et la diminution de la température ont le même effet, déplaçant la transition olivine – wadsleyite vers des profondeurs plus superficielles (figure I-5, Frost et Dolejs, 2007). Avec l'ajout de 2 %pds d' H_2O dans le système, Smyth et Frost (2002) observent une diminution de la pression de transition olivine – wadsleyite d'environ 1 GPa, soit environ 30 km. La pente de Clapeyron de la transition ringwoodite – pérovskite est quant à elle négative, ayant pour effet de la déplacer vers les plus grandes profondeurs (Litasov et al., 2005).

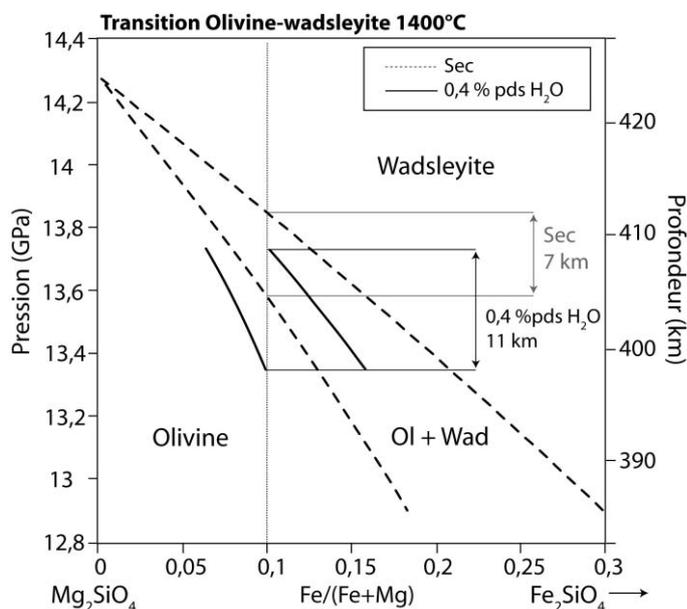


Figure I-5. Calcul de l'effet de l'eau sur la transition olivine – wadsleyite. L'ajout de 0,4 %pds d' H_2O dans le système provoque une diminution de la pression à partir de laquelle l'olivine se déstabilise en olivine. Modifié d'après Frost et Dolejs (2007).

La présence d'eau et l'augmentation de la température ont toutefois des effets similaires sur les vitesses sismiques : toutes deux ont pour effet de réduire les vitesses des ondes P (V_p) et S (V_s). Cependant, la présence d'eau épaissit la zone de transition alors que l'augmentation de la température l'amincit. Ainsi, une zone de transition épaisse et montrant des vitesses sismiques lentes (rouge) suggérerait la présence d'eau (figure I-6). Afin de distinguer les deux effets, il est néanmoins nécessaire d'évaluer leurs magnitudes relatives.

Jacobsen et Smyth (2006) indiquent que, dans le cas de la ringwoodite, l'hydratation a un effet plus important sur V_s que sur V_p . Des régions indiquant ainsi un rapport V_p/V_s élevé pourraient révéler une hydratation significative de la zone de transition.

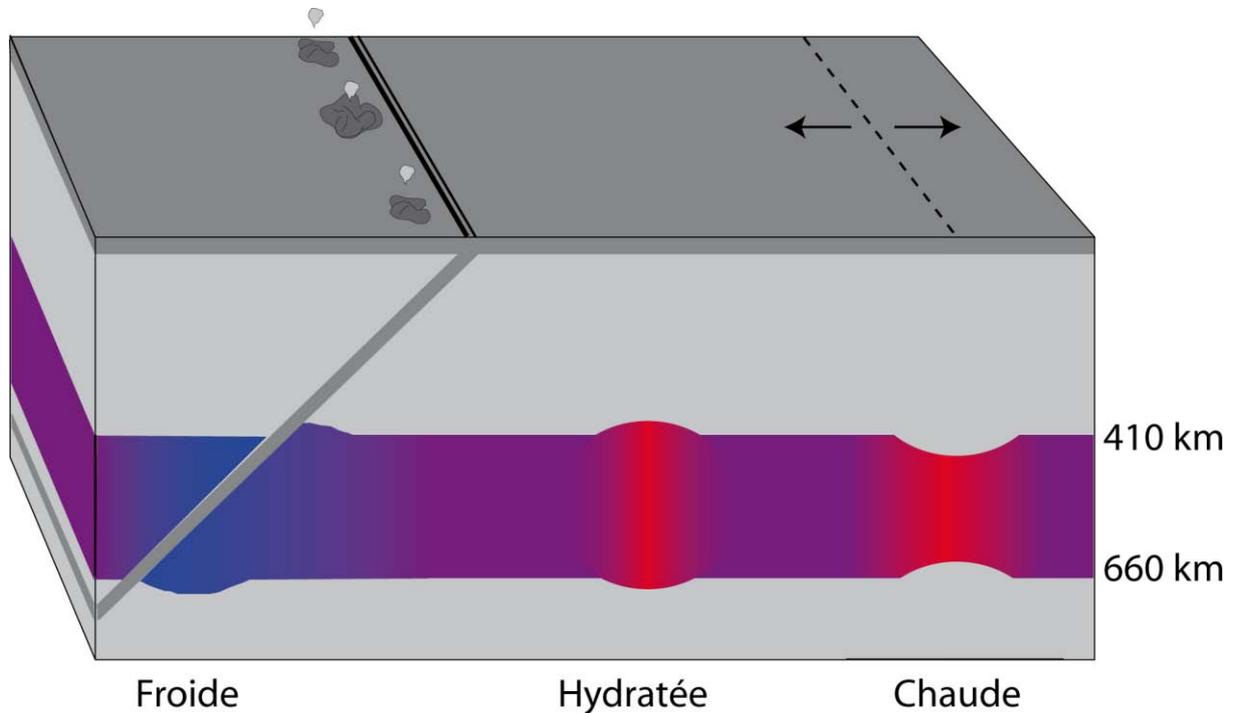


Figure I-6. Schéma illustrant les effets contrastés sur la zone de transition, de régions « chaude » dues à la remontée de panache, de régions « froides » au niveau des zones de subduction et de régions hydratées. Le bleu indique les régions sismiquement rapides et le rouge celles sismiquement lentes. Une diminution de la profondeur de la transition olivine-wadsleyite à 410 km, une augmentation de la profondeur de la transition ringwoodite – perovskite + periclase à 660 km couplées à des vitesses d'ondes S lentes et un rapport V_p/V_s élevé indiqueraient une zone de transition hydratée. Modifiée d'après Smyth et Jacobsen, 2006.

I-III. Solubilité de l'eau dans les minéraux nominaleme nt anhydres du manteau supérieur terrestre – revue de la littérature

I-III-1. L'eau dans les phases solides

I-III-1-a) Nomenclature des défauts ponctuels

Chaque unité structurale d'un cristal, telles que les unités structurales régulières ou les défauts ponctuels, peuvent être traitées en tant qu'espèces chimiques. Une nomenclature spécifique est communément utilisée afin de décrire ces unités structurales (Kröger et Vink, 1956). Celle-ci permet de spécifier l'espèce, le site et la charge des défauts dans la structure du minéral. La notation Kröger-Vink utilise X_y^z , où X représente l'espèce considérée, i.e., l'élément ou le défaut. Le tableau I-1 consigne les symboles conventionnels de cette notation ainsi que leurs définitions et quelques exemples.

Tableau I-1. Tableau récapitulatif des symboles conventionnels utilisés dans la notation Kröger-Vink (Kröger-Vink, 1956).

X_y^z	Symboles	Définitions	Exemples
	X	Elément	Fe, Mg, Si, O...
X	V	Site vacant	
	I	Site interstitiel	
y	Me	Site métallique	Fe, Mg
	i	Site interstitiel	
z	(^x)	Pas d'excès ou de déficit de charge	Fe ²⁺ dans site octaédrique (Me) de l'olivine
	([/])	Charge négative / charge positive manquante	Electron ou cation monovalent vacant
	([•])	Charge positive / charge négative manquante	Fe ³⁺ dans site octaédrique (Me) de l'olivine ou anion monovalent vacant

I-III-1-b) Thermodynamique de l'incorporation de l'eau dans un solide

La thermodynamique de la solubilité de l'eau est principalement contrôlée par le type de défauts OH qui se forment dans la structure du minéral. Ceux-ci peuvent être des groupements OH isolés, des paires de groupements OH ou des défauts « hydrogrenat », groupe de quatre OH.

❖ **Groupements OH isolés**

Les groupements OH isolés peuvent se former par substitution directe d'un proton pour un cation monovalent tel que Na^+ ou Li^+ , par la substitution d'un cation trivalent et d'un proton pour un cation tétravalent (e.g. $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ pour Si^{4+}) ou par la substitution d'un cation trivalent et d'un proton pour deux cations divalents (e.g. $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ pour 2Mg^{2+}). Les deux derniers mécanismes de substitution sont majeurs dans la dissolution de l'eau dans les orthopyroxènes alumineux (Rauch et Keppler, 2002 ; Mierdel et al., 2007) et donnent lieu deux types de défaut hydrogène à savoir $\{Al_{Si}' + H_i^\bullet\}$ et $\{Al_{Me}^\bullet + V_{Me}'' + H_i^\bullet\}$ en notation Kröger-Vink.

La réaction entre l'eau et le minéral s'écrit :



Où O est un atome d'oxygène non pontant présent dans la structure du minéral. La constante d'équilibre K_1 de cette réaction est :

$$K_1 = \frac{a_{OH}^2}{f_{H_2O} a_O} \quad [\text{I-2}]$$

Où f_{H_2O} est la fugacité de l'eau. Si la concentration des hydroxyles, i.e. la solubilité de l'eau dans le minéral, est proportionnelle à l'activité des hydroxyles dans le cas des systèmes dilués, et si l'activité des atomes d'oxygène non pontant est constante, ce qui est fortement probable étant donné les très faibles concentrations d'OH usuellement invoquées, cette équation implique que la solubilité de l'eau est proportionnelle à la racine carrée de la fugacité de l'eau :

$$C_{OH} \propto f_{H_2O}^{0.5} \quad [\text{I-3}]$$

❖ **Paires de groupements OH**

Les paires de groupement OH, c'est à dire deux paires d'OH qui ne peuvent se dissocier l'une de l'autre, se forment typiquement lorsque deux protons substituent pour des cations divalents, tel que Mg^{2+} par exemple. Ce mécanisme de substitution est important dans l'olivine et dans l'enstatite pure (Kohlstedt et al., 1996 ; Rauch et Keppler, 2002) et donne lieu au défaut hydrogène $\{2(OH)_O^\bullet - V_{Me}''\}$ en notation Kröger-Vink.

La réaction entraînant la formation de paires de groupements hydroxyles peut s'écrire :



Où $(OH)_2$ est la paire de groupements hydroxyles. La constante d'équilibre K_2 de cette réaction s'écrit :

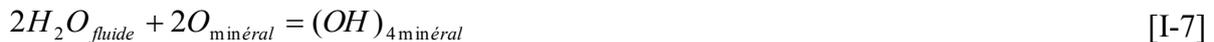
$$K_2 = \frac{a_{(OH)_2}}{f_{H_2O} a_O} \quad [I-5]$$

En considérant que la concentration des hydroxyles est proportionnelle à l'activité des hydroxyles, cette équation implique que la solubilité de l'eau est directement proportionnelle à la fugacité de l'eau :

$$C_{OH} \propto f_{H_2O}^1 \quad [I-6]$$

❖ **Défauts « hydrogrenat »**

Quatre protons peuvent substituer un cation tétravalent, tel que Si^{4+} dans le défaut $(OH)_4$. Cette réaction est commune dans les grenats et donne le défaut hydrogène $\{4(OH)_O^\bullet - V_{Si}^{''''}\}$ Cette réaction s'écrit :



La constante d'équilibre K_3 s'écrit :

$$K_3 = \frac{a_{(OH)_4}}{f_{H_2O}^2 a_O^2} \quad [I-8]$$

De la même manière, si la concentration des hydroxyles est proportionnelle à l'activité des hydroxyles cette équation implique que la solubilité de l'eau est proportionnelle au carré de la fugacité de l'eau :

$$C_{OH} \propto f_{H_2O}^2 \quad [I-9]$$

En fonction des types de substitution – OH isolés, paires de groupements hydroxyles ou défauts « hydrogrenat » – l'exposant n de la fugacité de l'eau va donc varier.

Les défauts ponctuels ont lieu dans les cristaux à des températures supérieures à 0 K. Dans les cristaux purs, il existe une population limitée de défauts intrinsèques à l'équilibre thermodynamique avec le système considéré. La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) associée à l'introduction d'un défaut est exprimée de la sorte :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad [\text{I-10}]$$

Avec ΔH ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), est la réaction d'enthalpie associée à la modification des interactions avec les proches voisins, et ΔS ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), la réaction d'entropie qui augmente due à l'introduction d'un désordre dans un cristal parfait.

Les constantes d'équilibre sont reliées à l'énergie libre de Gibbs ΔG des réactions respectives par :

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H^{1\text{bar}} - T\Delta S^{1\text{bar}} + \Delta V^{\text{solide}} (P - 1\text{bar}) \quad [\text{I-11}]$$

Dans cette équation, l'effet de la pression sur les propriétés thermodynamiques du fluide est contenu dans le terme de la fugacité de l'eau, lui-même contenu dans la constante d'équilibre K (équations [I-2], [I-5] et [I-8]). $\Delta H^{1\text{bar}}$ est la réaction d'enthalpie à 1 bar, $\Delta S^{1\text{bar}}$ est la réaction d'entropie à 1 bar et ΔV^{solide} est le changement de volume des solides. R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314472 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T (K), est la température et P (bar), la pression. En insérant dans cette équation les constantes d'équilibre (équations [I-2], [I-5] et [I-8]) et en considérant que l'activité des groupements hydroxyles dissous est proportionnelle à la concentration en eau dissoute et que l'activité des oxygènes non pontants reste constante on obtient donc :

$$C_{\text{OH}} = A f_{\text{H}_2\text{O}}^n \exp\left(-\frac{\Delta H + P\Delta V^{\text{solide}}}{RT}\right) \quad [\text{I-12}]$$

Où C_{OH} est la concentration en hydroxyles dans la phase considérée, exprimée en $\text{H}/10^6\text{Si}$. A est la constante contenant l'entropie de réaction ΔS et n est l'exposant relié au mécanisme de dissolution de OH :

- ✓ $n = 0,5$ dans le cas de groupes OH isolés (équation [I-3]),
- ✓ $n = 1$ pour les paires d'OH (équation [I-6]),
- ✓ $n = 2$ pour les défauts « hydrogrenat » (équation [I-9]).

I-III-2. Solubilité de l'eau dans l'olivine

L'olivine est le minéral le plus abondant dans le manteau supérieur terrestre, ce qui justifie d'étudier sa capacité de stockage afin de mieux contraindre l'eau dans le manteau supérieur. Les olivines naturelles contiennent typiquement une dizaine - voir moins - à quelques centaines de ppm pds H₂O (Miller et al., 1987 ; Bell et Rossman, 1992a ; Matsyuk et Langer, 2004). Cependant, les vitesses rapides de diffusion de l'hydrogène dans la forstérite et dans l'olivine riche en fer ($D_{[100]}^H = 1,0 \pm 0,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans l'olivine San Carlos à 900°C, Kohlstedt et Mackwell, 1998), ainsi que la mesure de profils de diffusion de l'hydrogène dans des olivines provenant de xénolites, indiquent que les grains d'olivine peuvent perdre une quantité d'eau non négligeable au cours de leur ascension, entraînant une sous-estimation de la teneur en eau contenue dans le manteau supérieur terrestre à partir d'olivines naturelles, si la diffusion n'est pas prise en compte (Demouchy et Mackwell, 2003 ; Demouchy et Mackwell, 2006 ; Demouchy et al., 2006). Afin de mieux calibrer la capacité de stockage de l'eau dans l'olivine dans les conditions naturelles, de nombreuses études ont été réalisées ces dernières années en laboratoire, à partir de matériaux synthétiques ou naturels.

I-III-2-a) Effet de la pression, de la température et de la teneur en fer

Kohlstedt et al. (1996) ont fourni les premières données de solubilité de l'eau dans l'olivine en fonction de la pression à basse température. Ces auteurs ont réalisé des expériences de recuit en présence d'eau, de trois heures à plus de deux jours, sur des monocristaux orientés d'olivine San Carlos à 1100°C et jusqu'à 13 GPa. La fugacité d'oxygène était contrôlée par le tampon Ni-NiO et l'activité de la silice tamponnée par la présence d'enstatite au contact de l'olivine. Les teneurs en eau des différentes olivines ont été mesurées par spectroscopie infrarouge en utilisant les coefficients d'extinction de Paterson (1982). Ces auteurs observent une augmentation de la solubilité de l'eau dans l'olivine avec la pression et la fugacité de l'eau en condition de saturation en eau, atteignant un maximum de 1510 ppm pds d'H₂O à 12 GPa (figure I-7).

La dépendance à la pression des données de solubilité de l'eau dans l'olivine obtenues par ces auteurs est donnée par la relation suivante :

$$[OH] \propto A(T) f_{H_2O}^n \exp\left(-\frac{P\Delta V}{RT}\right) \quad [I-13]$$

Où $A(T)$ est une constante dépendant de la température et contenant l'entropie de réaction ΔS ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), $f_{\text{H}_2\text{O}}$ est la fugacité de l'eau calculée à partir de l'équation d'état de l'eau pure (Pitzer et Sterner, 1994), ΔV ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$), mesure le changement de volume du solide, R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,314472 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T (K), est la température, P (bar), est la pression et n est l'exposant relié au mécanisme de dissolution des hydroxydes (*cf.* équations [I-3], [1-6] et [1-9]). Kohlstedt et al. (1996) déterminent que le mécanisme prépondérant de l'incorporation de l'eau dans l'olivine se fait par le remplacement de Mg^{2+} par 2H^+ , i.e. $n = 1$. En appliquant l'équation [III-13] à leurs données expérimentales, Kohlstedt et al. (1996) ont calculé les paramètres thermodynamiques $\Delta V = 10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ à 1100°C et $A(T) = 1100 \text{ H}/10^6\text{Si/GPa}$.

Afin de tester l'équilibre de ces données de solubilité, Mosenfelder et al. (2006) ont réalisé les mêmes expériences de recuit saturées en eau, à la fois sur des monocristaux d'olivine San Carlos et sur des cristaux réduits en poudre. Alors que, dans le premier cas, l'eau diffuse dans des cristaux de taille relativement importante – cas de l'expérience de Kohlstedt et al (1996) – dans le second cas, les grains incorporent l'eau pendant leur croissance. Les deux séries d'expériences fournissent des teneurs en eau similaires. Cependant, Mosenfelder et al. (2006) ont calculé leurs teneurs en eau à l'aide des coefficients d'extinction de Bell et al. (2003) pour l'olivine. Cette calibration donne généralement des valeurs deux à quatre fois plus importantes que celles obtenues à partir de la calibration de Paterson (1982), ce qui explique l'importante déviation entre leurs données et celles de Kohlstedt et al. (1996 ; *cf.* figure I-7). Malgré l'utilisation de différents coefficients d'extinction, les deux études sont en accord : Mosenfelder et al. (2006) fournissent un ΔV de $10,2 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ à 1100°C et $A(T) = 2450 \text{ H}/10^6\text{Si/GPa}$.

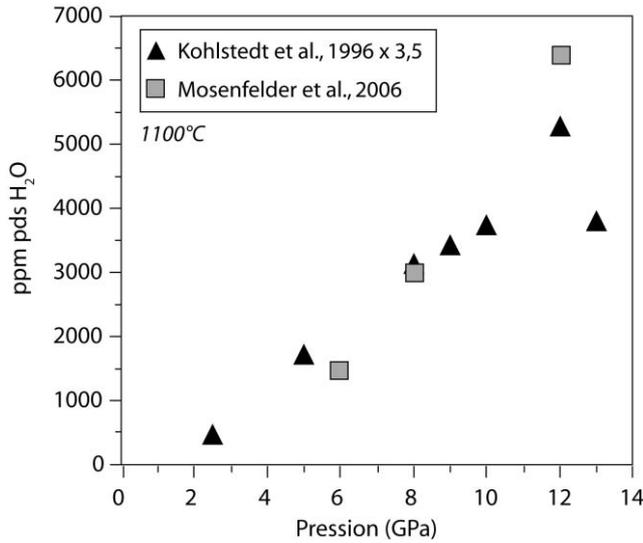


Figure I-7. Solubilité de l'eau dans l'olivine (en ppm pds H₂O) en fonction de la pression (en GPa). Les triangles et les carrés représentent respectivement les données expérimentales obtenues à 1100°C par Kohlstedt et al. (1996) multipliées par 3,5 et par Mosenfelder et al. (2006).

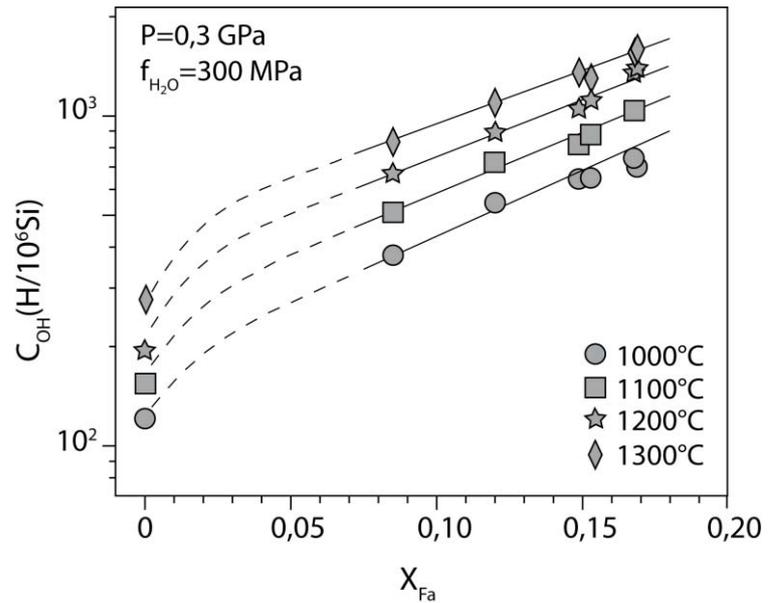
Zhao et al. (2004) ont étudié la solubilité de l'eau dans la forstérite et dans l'olivine et déterminent qu'à 0,3 GPa, la solubilité de l'eau dans l'olivine augmente avec la température, de 1000 à 1300°C, et avec la teneur en fer (figure I-8). Leurs résultats indiquent que les groupements hydroxyles entrent dans la structure de l'olivine en association avec des lacunes métalliques afin de respecter la neutralité des charges et forment le défaut $\{(OH)_O^\bullet - V_{Me}'' - (OH)_O^\bullet\}$, où V_{Me}'' est une lacune métallique chargée deux fois négativement, et $(OH)_O^\bullet$ est un groupement hydroxyle chargé une fois positivement, ce qui est en accord avec l'exposant $n = 1$ (Kohlstedt et al., 1996 ; Mosenfelder et al., 2006). La concentration de ces défauts augmente de manière exponentielle avec la teneur en fer, comme illustré par la figure I-8. Ce comportement suggère que l'énergie de Gibbs ΔG , varie de façon linéaire avec la fraction molaire de fayalite (Schmalzried, 1995). Ces données sont résumées par la relation :

$$[OH] \propto A(P) f_{H_2O}^{n-1} \exp\left(-\frac{\Delta E + P\Delta V}{RT}\right) \exp\left(\frac{\alpha X_{Fe}}{RT}\right) \quad [I-14]$$

Avec, $\Delta E = \Delta H + T\Delta S$

Ces auteurs obtiennent à basse pression $A(P) = 90 \pm 10 \text{ H}/10^6\text{Si}/\text{MPa}$, $\Delta E = 50 \pm 2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta V = 10,0 \pm 0,1 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. α est le coefficient qui prend en compte l'effet de la teneur en fer sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et est égal à $97 \pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bali et al. (2008) ont recalculé ces valeurs en utilisant les données de Kohlstedt et al. (1996) multipliées par 3,5 selon la calibration de Bell et al. (2003) et l'équation d'état de l'eau pure de Pitzer et Sterner (1994). Ces auteurs trouvent $A(P) = 20843 \text{ H}/10^6\text{Si}/\text{GPa}$ et $\Delta E = 39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour un ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Figure I-8. Evolution de la solubilité de l'eau en fonction de la teneur en fer dans l'olivine et de la température à 0,3 GPa et pour une fugacité d'oxygène de 300 MPa. Les expériences ont été réalisées sur des olivines Fa_0 à $Fa_{16,9}$. Modifiée d'après Zhao et al. (2004).



I-III-2-b) Complexité des spectres infrarouges de l'olivine

L'olivine est un minéral de composition relativement simple, par rapport aux pyroxènes. Néanmoins, la diversité des bandes IR observées dans les olivines naturelles contraste avec cette simplicité compositionnelle (Miller et al., 1987 ; Matsyuk et Langer, 2004). Bai et Kohlstedt (1993) ont noté que les spectres IR des olivines se composaient de bandes OH dont le comportement dépendait de l'environnement chimique. Ces auteurs distinguent deux groupes de bandes distincts : le groupe I, présent entre 3450 et 3650 cm^{-1} , et le groupe II, localisé entre 3200 et 3450 cm^{-1} , dont l'intensité varie en fonction de la fugacité de l'oxygène et de l'activité de la silice imposée au système. Afin de tester l'effet de la fugacité de l'oxygène f_{O_2} sur la solubilité de l'eau dans l'olivine, Bai et Kohlstedt (1993) ont réalisé des expériences de recuit à 1300°C et 1 atm sur des olivines San Carlos et ont imposé différentes conditions de f_{O_2} au système, de 10^{-4} à 10^{-11} MPa. Dans ces expériences, l'activité de la silice était tamponnée à l'aide d'orthopyroxène ou de magnésiowüstite. Les résultats indiquent que les olivines recuites sous conditions plus oxydantes incorporent plus d'eau que sous condition plus réductrice. De plus, le groupe II est majoritaire sous condition oxydante alors qu'il disparaît sous condition plus réductrice (figure I-9). Ces auteurs suggèrent que les défauts hydrogène, correspondant aux deux groupes de bandes OH, s'associent à deux types de défauts ponctuels.

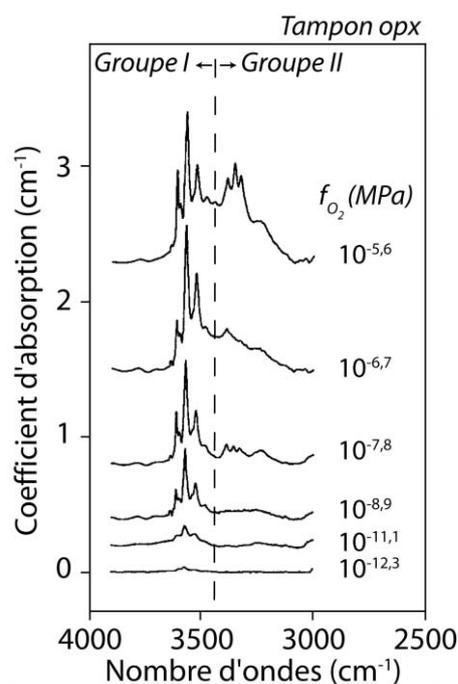


Figure I-9. Spectres infrarouges obtenus dans l'olivine sous différentes fugacités d'oxygène. La ligne en pointillés sépare les deux groupes de bandes OH. Modifiée d'après Bai et Kohlstedt (1993).

Matveev et al. (2001) ont examiné expérimentalement l'influence de l'activité de la silice (a_{SiO_2}) sur les mécanismes de substitution dans l'olivine à 2 GPa et 1300°C. Leurs résultats montrent que les olivines synthétisées en présence de magnesiowüstite (i.e. a_{SiO_2} faible) présentent une signature IR dominée par des bandes d'absorption présentes entre 3430 et 3640 cm^{-1} (groupe I) alors que les olivines à l'équilibre avec l'orthopyroxène (i.e. a_{SiO_2} élevée) fournissent des spectres dont les bandes sont localisées entre 3285 et 3380 cm^{-1} (groupe II, figure I-10). A partir de ces observations, ces auteurs déterminent que l'eau dans l'olivine est associée à la présence de lacunes, dont la nature et la concentration sont largement contrôlées par l'activité de la silice imposée au système, à 2 GPa. La diminution de a_{SiO_2} entraîne une augmentation des lacunes de silicium en site tétraédrique et une diminution de la population de lacunes métalliques (Stocker et Smyth, 1978). Matveev et al. (2001) interprètent ainsi les bandes d'absorption du groupe I comme résultant du couplage de groupements hydroxyles à des lacunes de silicium en site tétraédrique ($Fe'_{\text{Si}}; V_{\text{Si}}''''$), et les bandes d'absorption du groupe II attribuées à l'association de groupements hydroxyles à des lacunes métalliques en site octaédrique (V_{Me}''). Lemaire et al. (2004) obtiennent les mêmes résultats dans la forstérite pure synthétisée à 2 GPa et environ 1500°C. Toutefois, les bandes du groupe I ne disparaissent jamais totalement. Matveev et al. (2005) observent une corrélation entre la position et l'intensité des bandes OH d'olivines naturelles et l'activité de la silice des liquides à l'aide desquels elles sont remontées à la surface.

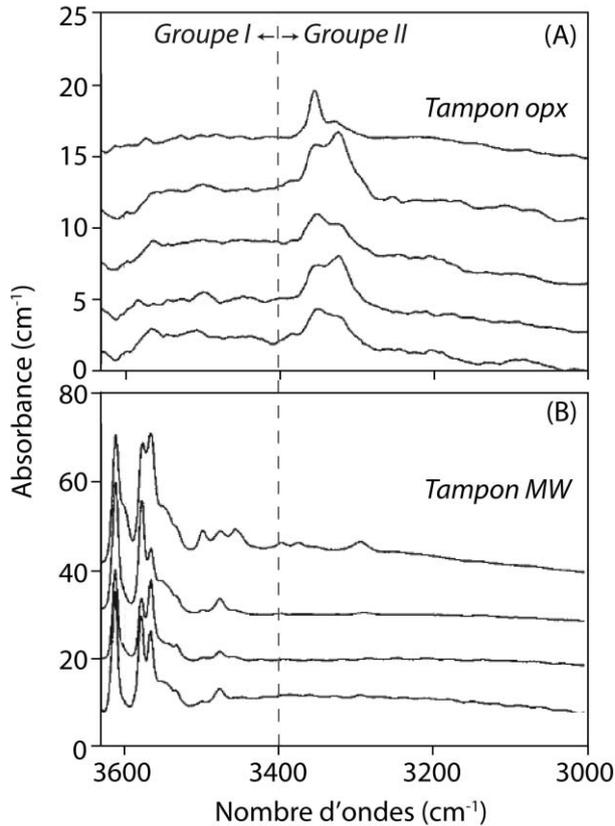


Figure I-10. Spectres infrarouges centrés sur la région de vibration des liaisons OH obtenus dans l'olivine à l'équilibre avec (A) orthopyroxène et (B) magnesiowüstite (MW) à 2 GPa et 1300°C. Les groupes I et II font référence aux deux groupes de bandes proposés par Bai et Kohlstedt (1993). Modifiée d'après Matveev et al. (2001).

Smyth et al. (2006) ont réalisé une série d'expériences afin de tester le rôle de l'activité de la silice sur la solubilité de l'eau dans la forstérite pure à haute pression et haute température. A 12 GPa, les olivines en présence de clinohumite (a_{SiO_2} faible) ou d'énstatite (a_{SiO_2} élevée) donnent des teneurs en eau similaires (figure I-11), indiquant que sous ces conditions, l'activité de la silice joue un rôle minimal sur l'incorporation de l'eau dans la forstérite.

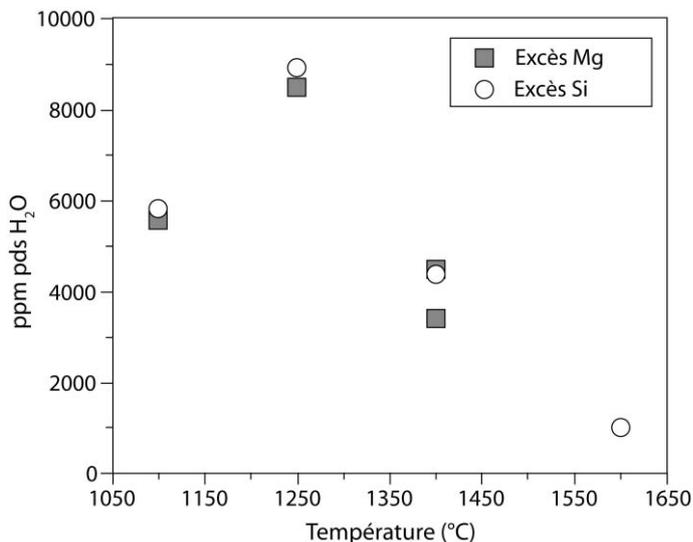
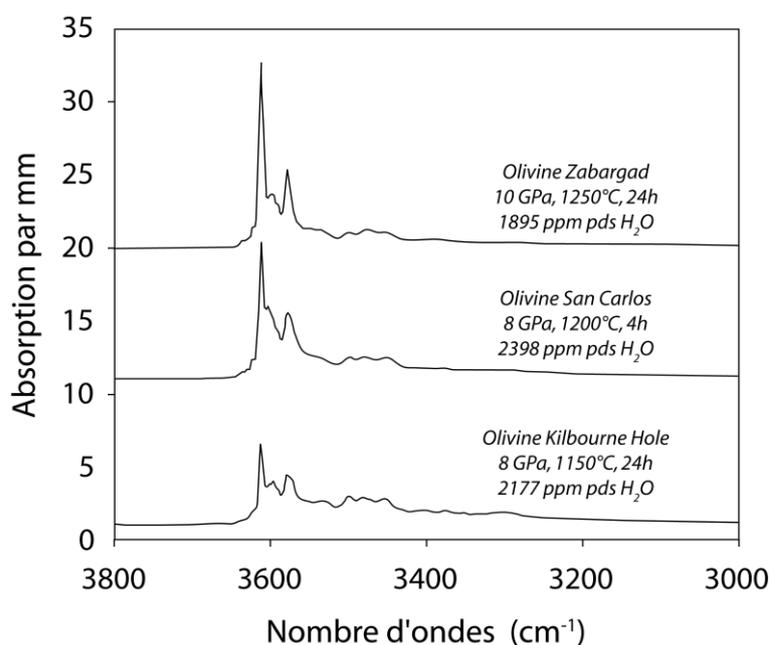


Figure I-11. Evolution de la solubilité de l'eau dans la forstérite pure à 12 GPa en fonction de la température. La diminution à partir de 1250°C est attribuée à une augmentation de la dilution de l'eau dans le liquide. Modifiée d'après Smyth et al. (2006).

Ces auteurs obtiennent également des spectres IR tous dominés par des bandes d'absorption situées autour de 3600 cm^{-1} , identiques à ceux obtenus par Kohlstedt et al. (1996) et Mosenfelder et al. (2006), et restent invariants quelque soit l'activité de la silice. Mosenfelder et al. (2006) ont montré que la signature infrarouge des olivines synthétisées à haute pression reste invariante, quelque soit la composition de l'olivine, et se compose de bandes d'absorption très intenses à 3613 , 3598 et 3579 cm^{-1} (figure I-12). Smyth et al. (2006) ont également effectués des mesures de diffraction de rayons X sur des monocristaux de forstérite qui suggèrent que le mécanisme majeur de la substitution des OH dans l'olivine à 12 GPa et à des températures comprises entre 1100 et 1600°C est 2H^+ pour un Mg^{2+} .

Figure I-12. Spectres infrarouges polarisés acquis dans la direction [100] d'olivines obtenues à partir de trois matériaux de départ différents. Les teneurs en eau ont été calculées à partir de la calibration de Bell et al. (2003). D'après Mosenfelder et al. (2006).



I-III-2-c) Effet de l'activité de l'eau

Smyth et al. (2006) observent qu'à 12 GPa, la solubilité de l'eau dans la forstérite pure augmente avec la température de 1100°C atteignant 8900 ppm pds H_2O à 1250°C, et qu'à partir de cette température, la solubilité de l'eau diminue fortement jusqu'à 1600°C (figure I-11). Ces auteurs attribuent cette chute brutale de la teneur en eau de la forstérite à l'apparition de liquide dans le système. Bali et al. (2008) ont réalisé des expériences visant à déterminer la solubilité de l'eau dans la forstérite pure à des pressions allant de 2,5 à 9 GPa et des températures allant de 1100 à 1400°C afin de mieux contraindre le comportement observé par Smyth et al. (2006).

Les expériences ont été réalisées dans le système forstérite-enstatite-fluide à l'aide de la presse multi-enclumes. Leurs résultats montrent que la solubilité de l'eau dans la forstérite augmente systématiquement avec la pression sous des conditions de saturation en eau (figure I-13). A 2,5 GPa, OH augmente dans l'olivine avec la température de 50 ppm pds à 1100°C à 173 ppm pds à 1400°C. Ces résultats sont en accord avec les teneurs en eau mesurées à basse pression dans un système tamponné par l'enstatite (environ 100-120 ppm pds à 2 GPa et 1350°C, Grant et al., 2006). A plus haute pression, la dépendance de la solubilité de l'eau à la température varie : alors qu'à 2,5 GPa, la solubilité de l'eau augmente avec la température de 1100 à 1400°C, à 6 et 9 GPa, la solubilité augmente avec la température jusqu'à une température critique à partir de laquelle elle diminue avec l'augmentation de la température. Cette température critique varie elle aussi avec la pression, localisée à 1175°C pour une pression de 6 GPa à 1250°C à 9 GPa. Ce comportement est en accord avec les données de Smyth et al. (2006) qui trouvent une température critique de 1250°C à 12 GPa dans le système MgO-SiO₂-H₂O. (figure I-11). Litasov et al. (2007) ont étudié la teneur en eau d'olivine (Fo₉₀-Fo₉₅) à l'équilibre avec enstatite et fluide hydraté à 12,5-14 GPa et entre 1100 et 2000°C. La solubilité de l'eau dans l'olivine augmente de 4600 ppm pds à 1100°C jusqu'à un maximum de 6250 ppm pds à 1200°C. Au-delà de 1400°C, la teneur en eau de l'olivine diminue de manière drastique pour atteindre un minimum d'environ 200 ppm pds H₂O entre 1800 et 2000°C. Bali et al. (2008) relie cette diminution de la solubilité de l'eau dans la forstérite à la diminution de l'activité de l'eau du liquide coexistant avec forstérite et enstatite avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être expliqué par une dissolution de plus en plus importante de silicates dans le liquide, ce qui entraîne une diminution de son activité.

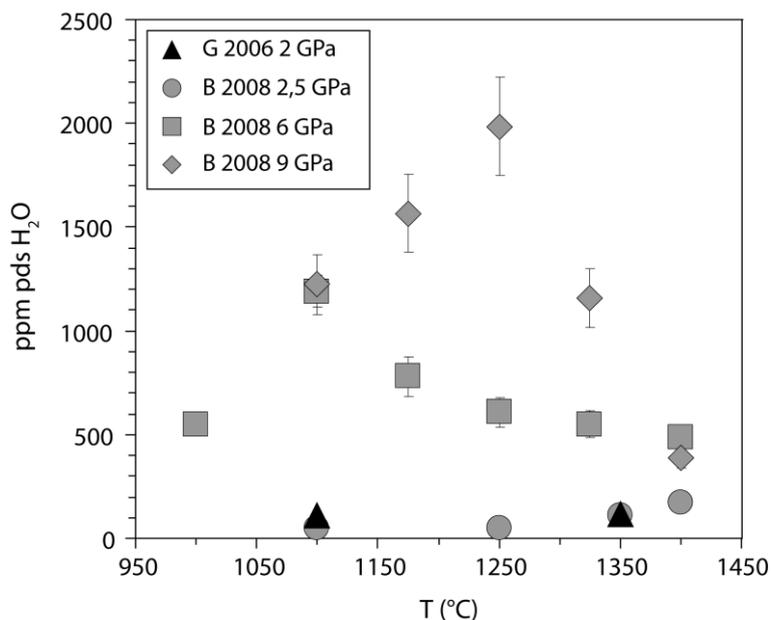


Figure I-13. Evolution de la solubilité de l'eau dans la forstérite pure en fonction de la température à 2, 2,5, 6 et 9 GPa dans le système MgO-SiO₂-H₂O. Les symboles gris et les triangles noirs représentent respectivement les données obtenues par Bali et al. (2008), et Grant et al. (2006). Modifiée d'après Bali et al. (2008).

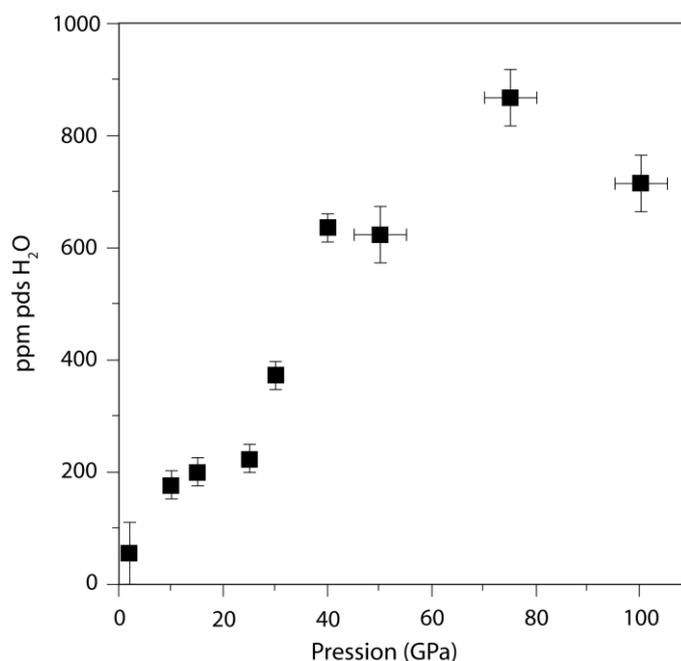
I-III-3. Solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène

Même si l'orthopyroxène est moins abondant que l'olivine, il est probablement l'une des phases pouvant stocker le plus d'eau dans le manteau terrestre, particulièrement dans sa partie superficielle. De nombreuses études ont été réalisées ces dernières années afin de déterminer l'évolution de la capacité de stockage de l'orthopyroxène en fonction de la température, de la pression, ou encore de l'incorporation de cations trivalents tels que l'aluminium.

I-III-3-a) Effet de la pression et de la température

Rauch et Kepler (2002) et Mierdel et Kepler (2004) ont étudié la solubilité de l'eau dans l'enstatite pure. Les résultats montrent une forte dépendance de la teneur en eau à la pression (Rauch et Kepler, 2002 ; figure I-14) : à 1100°C, la solubilité de l'eau dans l'enstatite augmente avec la pression jusqu'à atteindre un maximum de 867 ppm pds à 7,5 GPa et diminue à plus haute pression jusqu'à 714 ppm pds à 100 GPa.

Figure I-14. Solubilité de l'eau dans l'enstatite pure en fonction de la pression, à 1100°C. Modifiée d'après Rauch et Keppler (2002).



La solubilité de l'eau dans l'enstatite pure montre également une forte dépendance à la température à basse pression (figure I-15) : à 1,5 GPa, Mierdel et Keppler (2004) montrent que la solubilité de l'eau dans l'enstatite pure augmente graduellement avec l'augmentation de la température, d'environ 100 ppm pds H₂O à 700°C jusqu'à 270 ppm pds H₂O à 1100°C.

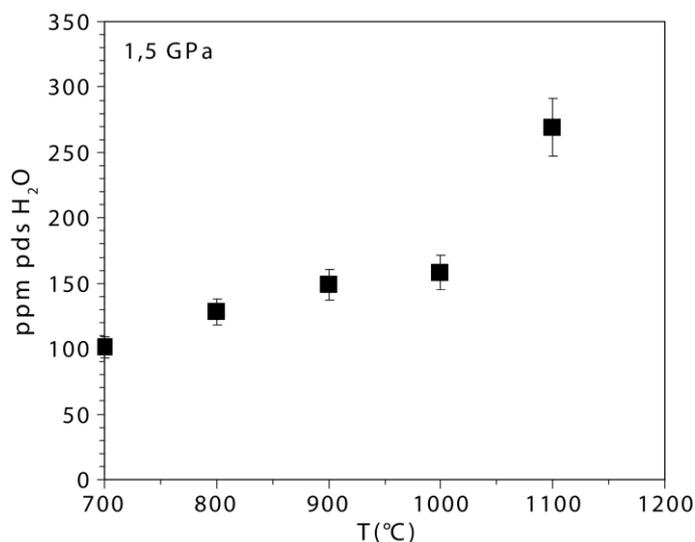


Figure I-15. Evolution de la teneur en eau dans l'enstatite pure en fonction de la température (en °C) à 1,5 GPa (Mierdel et Keppler, 2004). Les teneurs en eau ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995). Les barres d'erreurs représentent l'écart type par rapport à la moyenne.

Le spectre infrarouge de l'enstatite pure hydratée est relativement simple et se compose de deux bandes d'absorption, situées à 3070 et 3362 cm⁻¹ (Stalder et Skogby, 2002 ; figure I-16). Leurs intensités sont fortement dépendantes de l'orientation cristallographique et sont maximales lorsque le vecteur électrique est parallèle à la direction cristallographique [001], ce qui implique une orientation des groupements OH parallèle à l'axe c de l'enstatite.

Le mécanisme de substitution responsable de la formation de ces bandes IR serait le remplacement direct de Mg^{2+} par deux protons H^+ (Stalder et Skogby, 2002 ; Rauch et Keppler, 2002), mécanisme le plus favorable et expliqué par la relation directe entre la fréquence des bandes IR et les distances (O...O) calibrées par Libowitzky (1999).

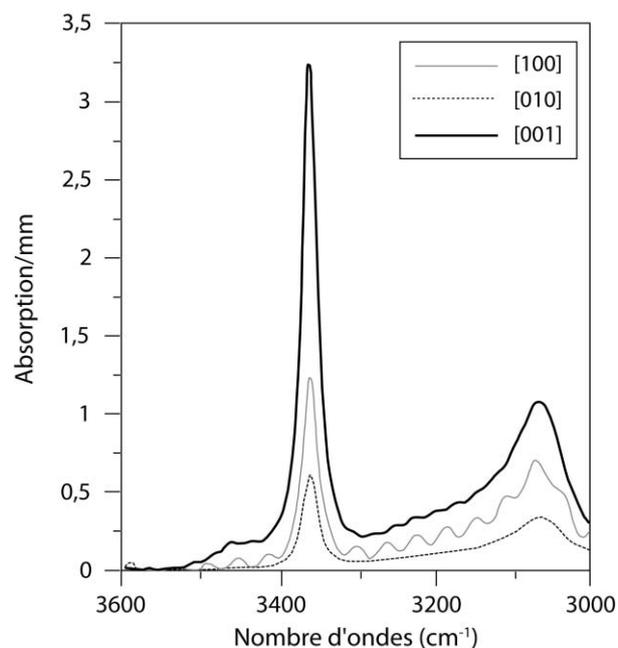


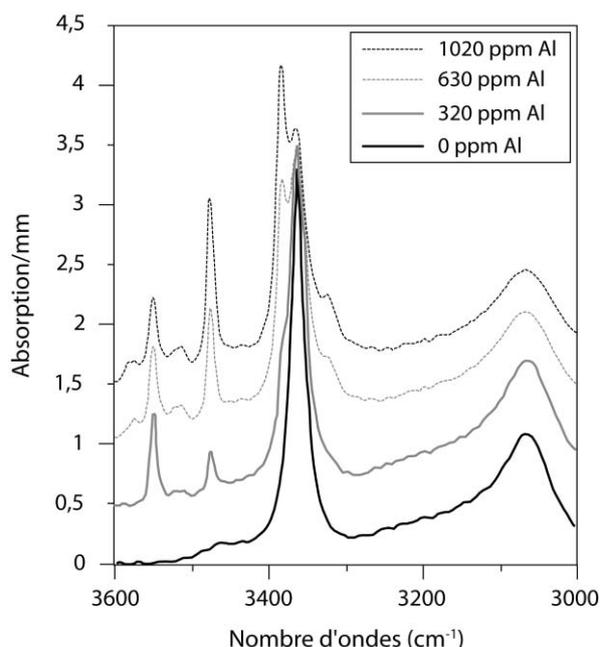
Figure I-16. Spectres infrarouges polarisés dans les trois directions cristallographiques d'une enstatite pure synthétisée à 2,5 GPa. Les spectres en noir, en pointillés et en gris ont été acquis respectivement avec le vecteur électrique parallèle aux directions cristallographiques [100], [010] et [001]. Modifiée d'après Stalder et Skogby (2002).

I-III-3-b) Effet de l'incorporation de cations trivalents

Dans le manteau supérieur terrestre, olivine et enstatite coexistent généralement avec une phase alumineuse telle que spinelle ou grenat, selon la profondeur. De nombreuses études ont été réalisées dans le but de déterminer la solubilité de l'eau de l'enstatite en condition de saturation en aluminium. L'aluminium favorise l'incorporation de l'eau dans l'enstatite : Rauch et Keppler (2002) détermine que l'addition de 1 %pds d' Al_2O_3 augmente la solubilité de l'eau dans l'enstatite à 1100°C et 1,5 GPa de 199 à 1100 ppm pds. De la même manière, Mierdel et al., (2007) mesurent environ 1 %pds d'eau dans l'orthopyroxène alumineux à 800°C et 1,5 GPa, soit plus de cent fois la teneur en eau mesurée dans l'enstatite pure par Mierdel et Keppler (2004). Ces auteurs montrent également que la solubilité de l'eau dans l'enstatite dopée en Al diminue fortement avec la pression et la température - comportement inverse à celui observé dans l'enstatite pure – allant de 2025 ppm H_2O à 1000°C à 1365 ppm H_2O à 1100°C à 3,5 GPa (Mierdel et al., 2007).

L'incorporation d'aluminium entraîne une modification de la signature infrarouge de l'enstatite hydratée (Stalder et Skogby, 2002 ; Rauch et Keppler, 2002 figure I-17) : la bande localisée à 3362 cm^{-1} se divise en deux bandes étroites et un groupe de bandes - dont l'intensité est directement dépendante de la teneur en Al^{3+} - apparaît en plus de s bandes observées dans l'enstatite pure, entre 3450 et 3650 cm^{-1} .

Figure I-17. Evolution des spectres infrarouges polarisés, orientés dans la direction [001], de cristaux d'enstatite dopés avec différentes teneurs en Al et synthétisés entre 2,5 et 3 GPa. Modifiée d'après Stalder et Skogby (2002).



La modification et l'apparition de nouvelles bandes d'absorption indiquent que l'incorporation d' Al^{3+} entraîne la création de nouveaux défauts ponctuels au sein de la structure de l'enstatite. Selon Rauch et Keppler (2002), l'incorporation de l'hydrogène dans les orthopyroxènes riches en Al s'effectue par la substitution couplée de type « Rauch » ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Si}^{4+}$). Ce mécanisme implique une augmentation du rapport entre aluminium tétraédrique (Al^{IV}) et octaédrique (Al^{VI}) avec l'augmentation de la teneur en eau dans l'enstatite. Mierdel et al. (2007) suggèrent que l'eau est dissoute au sein de la structure de l'orthopyroxène selon la substitution « Rauch » mais également selon la substitution de type « jadéite » ($\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \Leftrightarrow 2\text{Mg}^{2+}$). D'après ces auteurs, ces deux substitutions contribuent de manière égale, ce qui implique une distribution égale des cations d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques, soit un rapport $\text{Al}^{\text{IV}}/\text{Al}^{\text{VI}}$ égal à 1 et demeurant invariant, quelle que soit la teneur en eau. Ces deux mécanismes ont été confirmés par diffraction des rayons X sur un monocristal de pyroxène alumineux contenant 7500 ppm pds H_2O (Mierdel et al., 2007). Enfin, ces auteurs suggèrent que la diminution de H et de Al avec la pression résulte de la déstabilisation de l'aluminium tétraédrique.

Stalder (2004) et Stalder et al. (2005) ont étudié l'effet de l'incorporation de cations trivalents tels que Fe^{3+} ou Cr^{3+} qui, comme Al^{3+} , favorisent l'incorporation de l'eau dans l'enstatite (figure I-18). Cependant, ces éléments sont moins abondants que l'aluminium dans le manteau terrestre. Ainsi, l'effet du chrome trivalent et du fer trivalent sur la solubilité de l'eau dans l'enstatite reste minime comparé à celui de l'aluminium sur la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène.

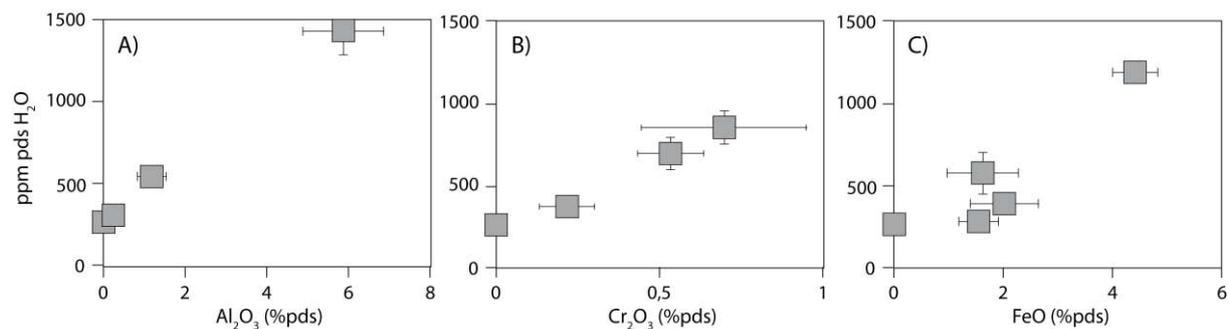


Figure I-18. Influence de la composition chimique sur la teneur en eau des orthopyroxènes à 2,5 GPa. Une augmentation linéaire de la teneur en eau des orthopyroxènes est observée avec les teneurs en A) Al, B) Cr et C) Fe. Modifiée d'après Stalder (2004).

Cependant, la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène ne serait pas qu'une simple fonction de la quantité totale de cations trivalents. Par exemple, Klemme et O'Neill (2000) ont montré que l'addition de Cr^{3+} dans le système MAS diminuait l'incorporation d' Al^{3+} dans l'orthopyroxène à 2,4 GPa et entre 1300 et 1500°C. Par conséquent, la présence de différents cations trivalents pourrait influencer la chimie des défauts dans l'orthopyroxène de manière significative, ce qui aurait un impact non négligeable sur les substitutions couplées impliquant l'hydrogène. Stalder et al. (2005) ont réalisé des expériences d'incorporation de l'hydrogène à 2,5 GPa sur des échantillons de ferrosilite et d'orthopyroxène contenant différentes teneurs en cations trivalents ($\text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ et $\text{Cr}^{3+} + \text{Al}^{3+}$). Ces auteurs montrent que l'incorporation de H dans la ferrosilite s'accomplit de la même manière que dans l'enstatite pure ($2\text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$). Toutefois, ces auteurs observent une réduction de l'incorporation de l'hydrogène dans les échantillons riches en Cr, causée par la présence simultanée de plusieurs cations trivalents qui vont avoir tendance à former des substitutions de type « Tschermak » (i.e. $\text{Si}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \Leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$). Par conséquent, une fraction non négligeable de cations trivalents pourrait ne pas participer à l'incorporation de l'hydrogène dans l'orthopyroxène.

I-III-4. Solubilité de l'eau dans le clinopyroxène

Un grand nombre d'études a déterminé que les pyroxènes d'origine terrestre – notamment d'origine mantellique (Skogby et al., 1990) – pouvaient contenir une quantité d'eau non négligeable et que celle-ci variait en fonction de la composition chimique du minéral et de sa provenance. Ainsi, il est évident que clino- et orthopyroxènes jouent un rôle important à la fois au niveau du stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, mais également dans les processus de recyclage de l'eau. Ces deux phases sont ainsi considérées par de nombreux auteurs comme étant des hôtes majeurs de l'eau dans le manteau supérieur terrestre (Bell et Rossman, 1992a ; Bell et al., 2004 ; Bolfan-Casanova, 2005).

La majeure partie des études sur la solubilité de l'eau dans les clinopyroxènes a été effectuée sur des échantillons naturels d'origines variées incluant des kimberlites (Bell et Rossman 1992a ; Bell et al., 2004), des péridotites (Skogby et al., 1990 ; Peslier et al., 2002) ou encore des éclogites mantelliques et crustales (Smyth et al., 1991 ; Katayama et Nakashima 2003 ; Koch-Müller et al., 2004 ; Katayama et al., 2005). Le tableau I-2 résume les principaux résultats concernant les teneurs en eau de clinopyroxènes mantelliques et incluent les méthodes d'analyses. Des données obtenues dans des orthopyroxènes naturels sont également incluses dans ce tableau pour comparaison. Les concentrations reportées varient entre 30 et 1080 ppm pds H₂O avec un maximum enregistré dans les clinopyroxènes, et plus particulièrement dans l'omphacite (Bell et Rossman 1992a). En moyenne, les clinopyroxènes mantelliques montrent des teneurs en eau deux fois plus importantes que dans les orthopyroxènes coexistant. Les fortes teneurs en eau mesurées dans les clinopyroxènes sont à considérer toutefois avec précaution selon Katayama et al. (2005), qui indiquent que les concentrations obtenues à partir des absorbances IR sont surestimées d'un facteur 2, d'après des mesures comparatives réalisées par spectromètre de masse (SIMS). Cette phase ne contribue cependant probablement pas de manière importante à la capacité de stockage de l'eau du manteau supérieur terrestre étant donné sa faible abondance (environ 10%).

Tableau I-2. Résumé des concentrations en eau mesurées dans des pyroxènes mantelliques. D'après Skogby (2006).

Origine	Minéral	ppm pds H ₂ O	Méthode d'analyse*	Réf.
kimberlite et xénolites de basalte alcalin, élogite mantellique	Cpx calcique	200-530	1	[1]
	Omphacite	640		
	Opx	60-260		
élogite mantellique	Omphacite	130-970	1	[2]
kimberlite et xénolites de basalte alcalin, élogite mantellique	Cpx calcique	150-590	2	[3]
	Omphacite	470-1080		
	Opx	50-460		
xénolites de basaltes	Cpx	388-492	2	[4]
	Opx	174-2112		
xénolites de peridotite à spinelle	Cpx	140-528	3	[5]
	Opx	39-265		
élogite crustale	Omphacite	230-870	4	[6]
		[7]		
mégacristaux de kimberlite	Cpx	195-620	2	[8]
	Opx	215-263		
xénolites de péridotite	Diopside	150-420	5	[9]
	Opx	70-310		
élogites crustale et mantellique	Cpx	31-514	6	[10]
		61-872		

* **Méthodes d'analyses basées sur :** 1) IR, coefficient d'absorption molaire linéaire $\epsilon_{OH} = 150 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, Skogby et al. (1990) ; 2) IR, calibration de Bell et al. (1995), coefficients d'absorption molaires intégral $I_{cpx} = 38300$, $I_{opx} = 80600 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$; 3) IR, calibration de Bell et al. (1995), coefficients d'absorption molaires « spécifiques » $I'_{cpx} = 7,09$, $I'_{opx} = 14,84 \text{ ppm}^{-1}.\text{cm}^{-2}$; 4) SIMS et spectres IR non polarisés calibrés selon Bell et al. (1995) ; 5) spectres IR non polarisés, calibrés selon Paterson (1982), coefficient d'absorption molaire intégral $I_H = 150 \times (3780 - \nu)$; 6) IR, calibration de Libowitzky et Rossman (1997), coefficient d'absorption molaire intégral $I_{H_2O} = 246,6 \times (3753 - \nu)$.

Références : [1] Skogby et al. (1990) ; [2] Smyth et al. (1991) ; [3] Bell et Rossman (1992a) ; [4] Ingrin et Beran (2001) ; [5] Peslier et al. (2002) ; [6] Katayama et Nakashima (2003) ; [7] Katayama et al. (2005) ; [8] Bell et al. (2004) ; [9] Demouchy (2004) ; [10] Koch-Müller et al. (2004).

Comme dans le cas de l'olivine, il faut se poser la question de savoir si les concentrations en eau enregistrées dans les échantillons naturels sont représentatives des conditions du manteau supérieur terrestre ou s'ils ont enregistré une perte en hydrogène lors de leur ascension. De nombreuses données relatives à la diffusion de l'hydrogène dans les pyroxènes sont disponibles et prédisent une vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le diopside comparable à celle de l'olivine ($D_{[001]diop}^{H-D} \approx 3 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 800°C, Hercule et Ingrin, 1999 ; $D_{[001]diop}^H \approx 1,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 800°C, Carpenter-Woods et al., 2000). Lors de l'ascension de xénolites, les grains de diopside de taille millimétrique peuvent ainsi partiellement, voire totalement, dégazer en quelques heures.

Cette perte en eau est principalement contrôlée par la réaction de déshydrogénation décrite ci-dessous qui entraîne l'oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} :



Bromiley et Keppler (2004) ont étudié la solubilité de l'eau dans la jadéite synthétique à 600°C et à des pressions allant jusqu'à 10 GPa. La solubilité de l'eau dans la jadéite pure atteint un maximum de 450 ppm pds à 2 GPa puis diminue progressivement avec la pression jusqu'à 100 ppm pds à 10 GPa. Des expériences réalisées par les mêmes auteurs sur une solution solide entre jadéite et diopside indiquent que la composition, notamment dans le cas d'une composante Ca-Eskola ($Ca_{0,5}AlSi_2O_6$), a un effet plus important sur la capacité de l'omphacite à stocker de l'eau par rapport à la pression ou la température. Ainsi, l'omphacite jouerait un rôle important dans le transport de l'eau depuis la plaque plongeante jusque dans la zone de transition, après déstabilisation d'éclogite subduite vers 400 km de profondeur.

Bromiley et al. (2004) ont réalisé des expériences de recuit sur un diopside dopé en chrome à des pressions comprises entre 0,5 et 4 GPa et des températures de 1000 et 1100°C. Ces auteurs ont observé une dépendance à la fugacité d'oxygène de l'intensité de la bande d'absorption située à 3434 cm^{-1} , qui augmente sous conditions réductrices (figure I-19). L'intensité relative de cette bande peut ainsi être utilisée comme indicateur de la perte en eau subie par un clinopyroxène mantellique lors de son ascension et qui implique également l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} (cf. équation [I-15]).

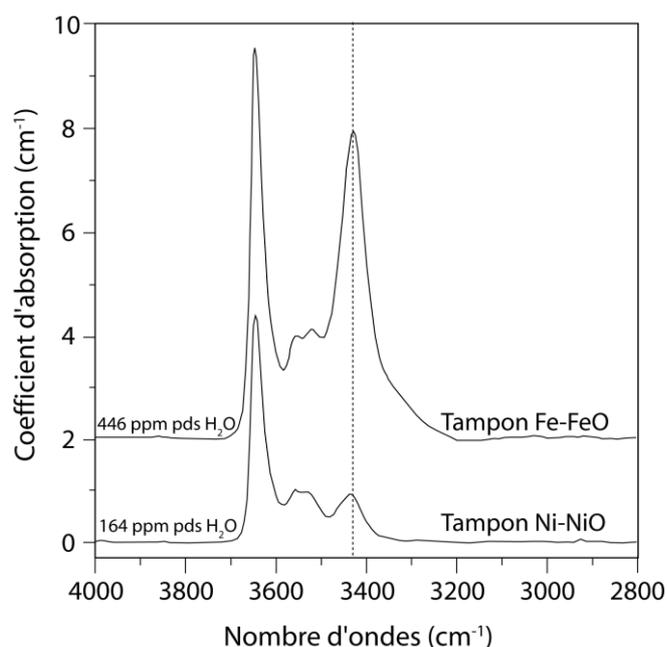


Figure I-19. Spectres infrarouges polarisés et moyennés d'un diopside chromique recuit dans l'eau à 1,5 GPa et 1100°C sous différentes fugacités d'oxygène correspondant aux tampons Ni-NiO et Fe-FeO. En condition plus réductrice, l'intensité de la bande d'absorption située à 3434 cm^{-1} est multipliée par 4. D'après Bromiley et al. (2004).

I-III-5. Solubilité de l'eau dans le grenat

Les premières mesures infrarouges réalisées dans les grenats naturels ont déterminé que le grossulaire pouvait accommoder des quantités non négligeables d'eau, notamment par le biais de défauts « hydrogrenats » où 4H^+ remplacent un cation Si^{4+} . La signature de ce défaut consiste en une bande de grande amplitude, localisée à 3600 cm^{-1} avec un épaulement à 3660 cm^{-1} (Rossman et Aines, 1991 ; Bell et Rossman, 1992b).

Lu et Keppeler (1997) ont étudié la solubilité de l'eau dans le grenat de type pyrope à 1100°C et jusqu'à 10 GPa en effectuant des expériences de recuit en condition de saturation en eau à partir de grenats naturels provenant de Dora Maira (Alpes italiennes). Les résultats de cette étude montrent que la solubilité de l'eau dans le pyrope augmente de façon progressive pour atteindre 200 ppm pds à 10 GPa (figure I-20). Ces auteurs déterminent que la dissolution de l'eau au sein de la structure de ce minéral se produit également par l'intermédiaire d'impuretés chimiques et non simplement par le biais de défauts « hydrogrenats ». En effet, ils observent en plus de la bande d'absorption localisée à 3600 cm^{-1} , caractéristique du défaut hydrogrenat, un triplet de bandes additionnelles autour de 3650 cm^{-1} . Withers et al. (1998) ont étudié la solubilité de l'eau dans le pyrope synthétique à 1000°C , de 2 à 13 GPa . Les cristaux ont été synthétisés à partir de poudres d'oxydes et en condition d'excès de SiO_2 . Les mesures infrarouges révèlent la bande d'absorption à 3600 cm^{-1} et montrent une augmentation de la solubilité de l'eau dans le pyrope avec la pression jusqu'à un maximum de 1000 ppm pds à 4 GPa . A partir de cette pression, elle diminue pour être nulle de 7 à 13 GPa . Ces auteurs concluent ainsi que le pyrope devrait perdre son eau au-delà de 250 km de profondeur et que, de ce fait, cette phase n'est probablement pas un site majeur de stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre.

Mookherjee et Karato (2010) observent des teneurs en eau dans les grenats de type pyrope beaucoup plus importantes avec un maximum de 1024 ppm pds à 8 GPa et 1100°C (calibration de Bell et al., 1995), en accord avec les valeurs obtenues par Withers et al. (1998) mais pour des pressions inférieures à 7 GPa . De plus, Mookherjee et Karato (2010) observent une grande variation de la teneur en eau entre deux pyropes synthétisés dans des conditions de pression et température similaires : deux grenats synthétisés à 9 GPa , l'un à 1100 et l'autre 1200°C , fournissent des teneurs en eau allant de 99 pour le premier à $778\text{ ppm pds H}_2\text{O}$ pour le second. Ces auteurs expliquent cette déviation par l'effet combiné d'une variation du Mg\# et de la fugacité de l'eau entre les deux échantillons. Ainsi, la solubilité de l'eau dans le grenat dépend de leur composition et de leur environnement chimiques.

Mookherjee et Karato (2010) déterminent que le mécanisme de substitution à l'origine de l'incorporation de l'eau dans le pyrope se fait par l'intermédiaire du couplage $\text{Al}^{3+} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{Si}^{4+}$. Cette réaction entraîne une relation $C_{\text{OH}} \propto f_{\text{H}_2\text{O}}^{n=0,5}$, ce qui est en contradiction avec l'incorporation de l'hydrogène par l'intermédiaire de défauts « hydrogrenat » ($n = 2$).

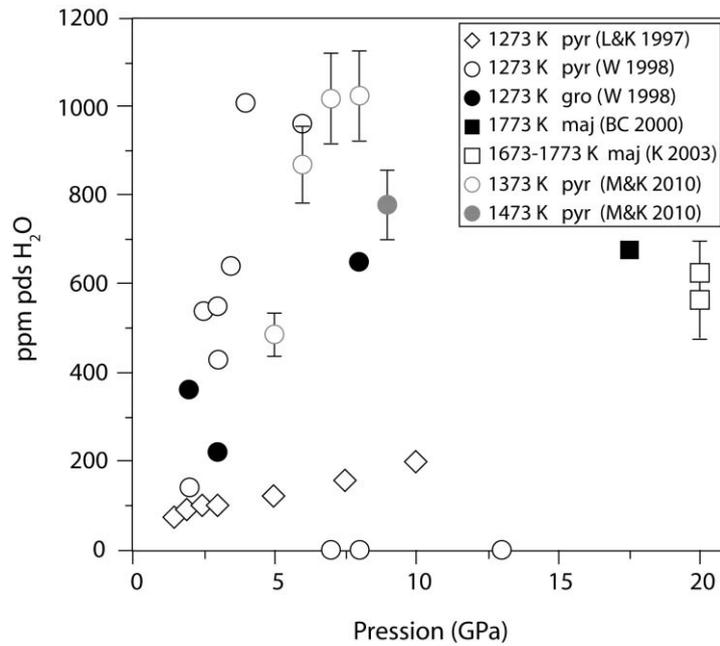


Figure I-20. Evolution des teneurs en eau dans les grenats de type pyrope (losanges : Lu et Keppeler, 1997 ; cercles vides noirs : Withers et al., 1998 ; cercles vides et pleins gris : Mookherjee et Karato, 2010), dans le grossulaire (cercle noir plein : Withers et al., 1998) et dans la majorite (carré noir plein : Bolfan-Casanova et al., 2000 ; carrés vides noirs : Katayama, 2003). Modifiée d'après Mookherjee et Karato (2010).

I-IV. Partage de l'eau entre les minéraux nominalemeⁿt anhydres du manteau supérieu^r terrestre

I-IV-1. Partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine

Le coefficient de partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine est simplement le rapport entre les deux solubilités des deux phases en condition de saturation en eau, et sous réserve que la composition du fluide coexistant avec les deux minéraux soit la même. Les données publiées concernant le partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine ($D_{H_2O}^{opx/ol}$) varient de manière significative et les effets de la pression, de la température ou de la composition restent peu contraints. Hirth et Kohlstedt (1996) prédisent une valeur de $D_{H_2O}^{opx/ol} = 5$ en combinant les données expérimentales de la littérature concernant la solubilité de l'eau dans l'olivine (Kohlstedt et al., 1996) et le partage de l'eau entre orthopyroxène naturel et liquide (Dobson et al., 1995). Cette valeur a été obtenue à l'aide de la calibration de Paterson (1982).

Bell et al. (2004) ont calculé un $D_{H_2O}^{opx/ol}$ de $1,6 \pm 0,2$ (1σ , nombre de mesures $n = 11$) à partir de xénocristaux provenant d'une kimberlite. Grant et al. (2007a) ont déterminé, à l'aide de mesures infrarouges réalisées en synchrotron, la distribution de l'eau entre orthopyroxène et olivine à partir de huit xénolites mantelliques de compositions différentes. Ces auteurs déterminent que $D_{H_2O}^{opx/ol}$ varie en fonction de la minéralogie des xénolites, allant de 3,3 dans le cas d'un assemblage cpx + opx + ol + spinelle à 68,1 pour un assemblage composé de cpx + opx + ol + grenat. Koga et al. (2003) ont déterminé un $D_{H_2O}^{opx/ol}$ de 12 ± 4 (2σ) et Aubaud et al. (2004) reportent un $D_{H_2O}^{opx/ol}$ égal à $8,8 \pm 0,7$ (1σ , $n = 4$) à partir d'échantillons expérimentaux synthétisés respectivement à 1,8 GPa et 1380°C et 1-1,5 GPa et environ 1250°C et analysés par sonde ionique dans les deux cas. Grant et al. (2007b) ont mesuré les teneurs en eau dans la forstérite et l'enstatite synthétiques à l'aide de la calibration de Libowitzky et Rossman (1997). Le partage de l'eau entre les deux phases a pu être calculé à partir de deux expériences réalisées dans le système MgO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O et donne une valeur de $25,1 \pm 1,5$ (1σ) à 1,5 GPa et environ 1300°C. Cette valeur contraste avec les valeurs comprises entre 2,28 et 3,31 obtenues par Grant et al. (2006) dans le système sans Al et dans des conditions de pressions et de températures comparables. Le tableau I-3 résume les différents résultats détaillés ci-dessus.

Tableau I-3. Récapitulatif des valeurs de partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine disponibles dans la littérature.

Auteurs	Méthodes analytiques	Pression (GPa)	Température (°C)	Système étudié	$D_{H_2O}^{opx/ol}$
Hirth et Kohlstedt, 1996	IR ^[1]	0,3	1100	ol SC et opx/liquide	5*
Bell et al., 2004	IR ^{[2],[3]}	-	-	xénocristaux de kimberlite	$1,6 \pm 0,2$ (1 σ)
Grant et al., 2007a	IR ^{[2],[3]}	-	-	xénolites mantelliennes	3,3 - 68,1
Koga et al., 2003	IR ^{[2],[3]} SIMS	1,8	1380	ol SC et opx Kangan	12 ± 4 (2 σ)
Aubaud et al., 2004	SIMS	1-1,5	1230-1270	MgO-SiO ₂ -H ₂ O-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ +carbonates	$8,8 \pm 0,7$ (1 σ)
Grant et al., 2006	IR ^[4]	1-2	1100	MgO-SiO ₂ -H ₂ O	2,28 - 3,31
			1350	MgO-SiO ₂ -H ₂ O	1,34
Grant et al., 2007b	IR ^[4]	1,5	1295-1320	MgO-SiO ₂ -H ₂ O-Al ₂ O ₃	$25,1 \pm 1,5$ (1 σ)

* Cette valeur de partage a été obtenue en compilant les données de solubilité obtenues dans l'olivine à 0,3 GPa et 1100°C par Kohlstedt et al. (1996) et le coefficient de partage de l'eau entre orthopyroxène naturel et verre boninitique par Dobson et al. (1995).

Méthodes de calibration IR : [1] Paterson (1982) ; [2] Bell et al. (1995) pour l'orthopyroxène ; [3] Bell et al. (2003) pour l'olivine ; [4] Libowitzky et Rossman (1997).

I-IV-2. Partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène

Il existe relativement peu de données sur le partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène ($D_{H_2O}^{cpx/opx}$). Toutefois, les études réalisées à la fois dans les systèmes naturels ou synthétiques reportent une corrélation entre les teneurs en eau des deux pyroxènes. En effet, Peslier et al. (2002) ont mesuré les teneurs en eau dans des pyroxènes naturels provenant de péridotites à spinelle. Ces mesures donnent un $D_{H_2O}^{cpx/opx}$ égal à $2,2 \pm 0,5$ (1 σ , $n = 17$). Bell et al. (2004) ont également réalisé des mesures dans des suites de mégacristaux de kimberlite et présentent des résultats comparables avec $D_{H_2O}^{cpx/opx} = 2,0 \pm 0,3$ (1 σ , $n = 11$). Grant et al. (2007a) calculent un coefficient de partage de l'eau entre clino- et orthopyroxènes, provenant de plusieurs xénolites de différentes compositions, d'une valeur de $2,1 \pm 0,1$ (1 σ , $n = 4$), et en accord avec les précédentes études.

Aubaud et al. (2004) et Hauri et al. (2006) obtiennent cependant des valeurs légèrement plus faibles dans des systèmes synthétiques, de $1,4 \pm 0,3$ (1σ , $n = 1$) à 1 GPa et 1250°C et de 0,9 à 1,4 ($n = 5$) entre 1,2 et 2 GPa à 1080-1370°C respectivement. Tenner et al. (2009) ont étudié le partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène dans le système MORB + 2 %pds H₂O. A 4 GPa, ces auteurs obtiennent des valeurs de $D_{H_2O}^{cpx/opx}$ comprises entre 1,2 et 2 entre 1405 et 1435°C. Le tableau I-4 résume les différents résultats détaillés ci-dessus.

Tableau I-4. Récapitulatif des valeurs de partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène présentées dans la littérature.

Auteurs	Méthodes analytiques	Pression (GPa)	Température (°C)	Système étudié	$D_{H_2O}^{cpx/opx}$
Peslier et al., 2002	IR ^[1]	-	-	Péridotites mantelliques	2,2±0,5 (1σ)
Bell et al., 2004	IR ^[1]	-	-	xénocristaux de kimberlite	2,0±0,3 (1σ)
Aubaud et al., 2004	SIMS	1	1250	MgO-SiO ₂ -H ₂ O-Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -TiO ₂ +carbonates	1,4±0,3 (1σ)
Hauri et al., 2006	SIMS	1,2-2	1080-1370	Peridotite synthétique + basalte	0,9-1,4*
Grant et al., 2007a	IR ^[1]	-	-	xénolites mantelliques	2,1±0,1 (1σ)
Tenner et al., 2009	SIMS	4	1405-1435	MORB + H ₂ O	1,2-2

* Cette valeur de partage a été obtenue à partir des expériences réalisées par Gaetani et Grove (1998).

Méthodes de calibration IR : [1] Bell et al. (1995) pour orthopyroxène et clinopyroxène.

I-V. Saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre

La courbe de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre est définie par la capacité de stockage maximum des minéraux nominale-ment anhydres en fonction de la profondeur, et définit aussi les conditions de pression et température de l'apparition de phase fluide ou de fusion hydratée. Il est ainsi nécessaire de contraindre cette courbe afin de mieux contraindre le cycle global de l'eau et ses effets sur les propriétés du manteau supérieur terrestre.

Bolfan-Casanova (2005) a fourni une première approximation de la valeur de saturation en eau du manteau supérieur terrestre. Ce modèle a été construit à partir des données existantes et qui concernaient la solubilité de l'eau dans l'olivine (Kohlstedt et al., 1996), l'enstatite $MgSiO_3$ (Rauch et Keppler, 2002) et le pyrope (Lu et Keppler, 1997). Dans le cas du clinopyroxène, l'auteure s'est basée sur les valeurs de coefficients de partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène disponibles dans la littérature et choisis une solubilité de l'eau dans le clinopyroxène égale à deux fois celle dans l'orthopyroxène (Peslier et al., 2002 ; Bell et al., 2004 ; Grant et al., 2007a) afin de construire la courbe de saturation de l'eau dans le clinopyroxène. Rauch et Keppler (2002) et Lu et Keppler (1997) ont utilisé la calibration de Bell et al. (1995) afin de calculer leurs teneurs en eau. Kohlstedt et al. (1996) ont quant à eux utilisé la calibration de Paterson (1982). Leurs données ont donc été multipliées par 3,5 selon la nouvelle calibration de Bell et al. (2003). Le modèle de saturation est construit en prenant en compte la variation des proportions modales de l'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène et le grenat en fonction de la profondeur dans le manteau supérieur terrestre, selon Irifune et Isshiki (1998, figure I-21). La courbe de saturation présentée figure I-22 montre une augmentation de la saturation en eau avec la profondeur, dans le manteau supérieur terrestre et donne un maximum d'environ 2800 ppm pds H_2O à 13,5 GPa, c'est à dire à 410 km de profondeur.

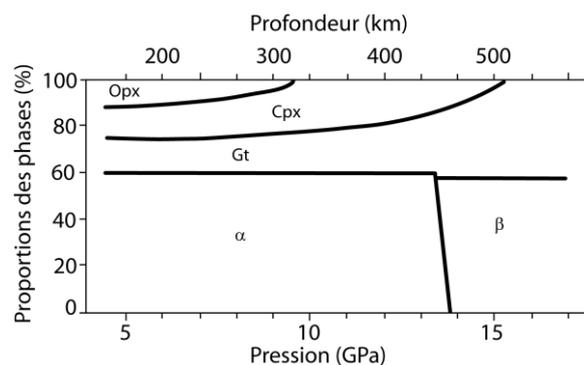


Figure I-21. Variation de la proportion des phases dans le manteau supérieur terrestre obtenue à partir des expériences d'Irifune et Isshiki (1998). D'après Irifune et Isshiki (1998).

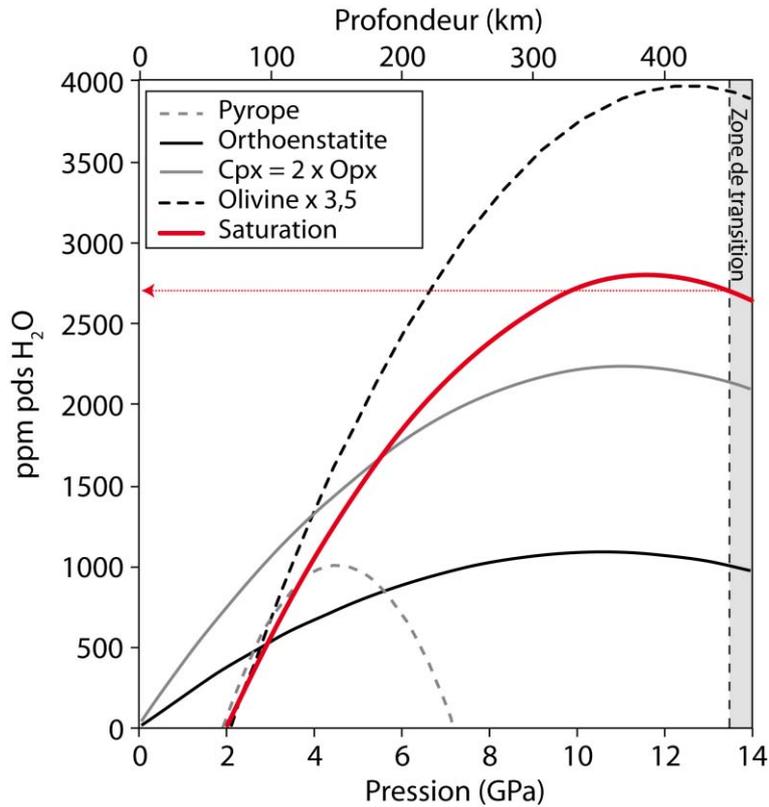


Figure I-22. Courbe de saturation en eau du manteau supérieur terrestre (courbe en pointillés) calculée à partir des données publiées sur la solubilité de l'eau à 1000-1100°C, en suivant les proportions modales d'Irifune et Isshiki (1998). Les données utilisées dans le calcul sont celles de l'olivine San Carlos (Kohlstedt et al., 1996 – les données ont été multipliées par 3,5 selon la calibration de Bell et al. 2003), de l'orthopyroxène MgSiO₃ (Rauch et Keppler, 2002), et du pyrope Dora Maira (Lu et Keppler, 1997). La solubilité de l'eau dans le clinopyroxène est considérée comme étant égale à deux fois celle de l'orthopyroxène (Peslier et al., 2002 ; Bell et al., 2004 ; Grant et al., 2007a). Les différentes courbes sont des polynômes de régression et permettent de guider l'évolution des différentes teneurs en eau en fonction de la pression. D'après Bolfan-Casanova, 2005.

Hirschmann et al. (2005) ont quant à eux construit un modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur basé sur les données de solubilité de l'eau dans l'olivine étant donné que la thermodynamique de l'incorporation de l'eau dans cette phase est très bien connue à basse température (Kohlstedt et al., 1996). Ces auteurs ont calculé les courbes de solubilité de l'eau dans les pyroxènes en supposant que $D_{H_2O}^{opx/ol} = D_{H_2O}^{cpx/ol} = 1$, c'est-à-dire qu'orthopyroxènes et clinopyroxènes possèdent des capacités de stockage similaires à l'olivine, et ce quelle que soit la pression. Dans le cas du grenat, un coefficient de partage de l'eau entre grenat et olivine d'une valeur de 1 est utilisé, jusqu'à atteindre un maximum de 2000 ppm pds d'eau. A partir de cette concentration, la teneur en eau dans le grenat est considérée constante par les auteurs. Dans ce cas, la capacité de stockage de l'eau dans le

manteau supérieur atteint un maximum d'environ 4000 ppm pds d'eau à 410 km de profondeur (tendance A, figure I-23). En considérant dans un second cas $D_{H_2O}^{opx/ol} = D_{H_2O}^{cpx/ol} = 10$ et $D_{H_2O}^{gt/ol} = 2$, la capacité de stockage atteint un maximum de 1,2 %pds d'eau à 390 km puis diminue légèrement jusqu'à 410 km de profondeur (tendance B, figure I-23). Ce cas de figure est difficilement envisageable puisque de telles valeurs de coefficient de partage impliqueraient une teneur en eau atteignant 5 %pds dans l'orthopyroxène, ce qui n'est pas réaliste. Dans un troisième cas, les auteurs prennent en compte une diminution progressive des coefficients de partage $D_{H_2O}^{opx/ol}$ et $D_{H_2O}^{cpx/ol}$ avec la pression de 8, à 4 GPa, à 4 à 14 GPa. Une telle diminution peut être envisagée en raison de la diminution avec la pression de la teneur en Al_2O_3 des pyroxènes mesurée dans les péridotites à grenat, d'environ 8 %pds dans les clinopyroxènes et orthopyroxènes à 3 GPa (Robinson et Wood, 1998), à 0,4 %pds à 9 GPa dans l'orthopyroxène et 2,1 %pds à 13 GPa dans le clinopyroxène (Takahashi, 1987). La courbe de saturation atteint alors un maximum de 6000 ppm pds H_2O à 350 km puis diminue pour atteindre 5500 ppm pds H_2O à 410 km (tendance C, modèle préféré des auteurs, figure I-23).

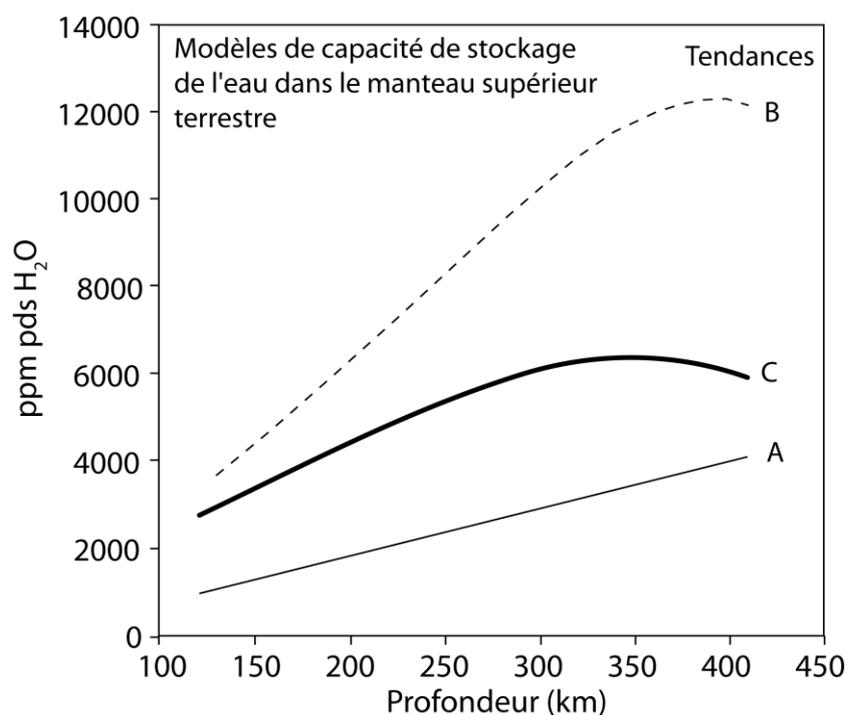


Figure I-23. Modèles de stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre construits selon différentes hypothèses (voir texte). Les tendances A, B et C suivent la variation modale déterminée par Irifune et Isshiki (1998) et sont basées sur les mécanismes d'incorporation de H dans l'olivine (Kohlstedt et al., 1996). D'après Hirschmann et al. (2005).

Limites des modèles préexistants

Ces deux modèles, bien qu'apportant des contraintes importantes sur la saturation en eau du manteau supérieur terrestre, sont toutefois construits à partir de nombreuses hypothèses comme l'estimation des coefficients de partage entre les différentes phases minérales et ne prennent généralement pas en compte l'effet de la température ou de la composition sur la solubilité de l'eau dans les différentes phases, puisque ces données n'étaient pas connues. Ainsi, ces modèles n'apportent qu'une information approximative sur les réelles conditions de stockage de l'eau dans le manteau terrestre.

Nous avons vu que de nombreuses études ont été réalisées sur la solubilité de l'eau dans l'olivine. Kohlstedt et al. (1996) ont montré que les teneurs en eau dans l'olivine augmentaient avec la fugacité de l'eau et donc la pression en condition de saturation en eau. Cependant, ces études ont été réalisées entre 1000 et 1100°C. Or, les températures dans le manteau convectif atteignent plus de 1300°C. Nous pouvons donc nous interroger sur l'effet éventuel de températures plus importantes. Zhao et al. (2004) ont indiqué que la solubilité de l'eau dans la forstérite pure augmentait avec la teneur en fayalite et avec la température, en condition de saturation en eau. Toutefois, ces études ont été réalisées à 0,3 GPa, c'est-à-dire à des conditions de pression trop faibles pour nous permettre d'extrapoler ces données aux conditions du manteau profond convectif.

Il est primordial de baser la construction du modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre à partir de données réalisées à haute pression et haute température. En effet, Bali et al. (2008) ont démontré que la solubilité de l'eau dans la forstérite pure, sous conditions de saturation en eau, augmentait avec la température à 2,5 ; 6 et 9 GPa jusqu'à une température critique à partir de laquelle les concentrations en eau chutent (figure I-13). Ils attribuent cette diminution brutale au fait que le fluide, coexistant avec forstérite et enstatite, n'est plus pur dans ces conditions. Ces auteurs ont calculé l'activité de l'eau du fluide réel, qui est définie comme étant le rapport de la fugacité du fluide réel sur la fugacité du fluide pur, elle-même calculée à l'aide de l'équation d'état de Pitzer et Sterner (1994, figure I-24). A partir d'environ 6 GPa et 1200°C, l'activité du fluide à l'équilibre avec forstérite et enstatite diminue pour atteindre une valeur minimale d'environ 0,3 à 12 GPa à partir des données de Smyth et al. (2006). La prise en compte de la réduction de l'activité de l'eau à haute température est critique afin de construire un modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, calculé jusque là à partir de la fugacité de l'eau pure.

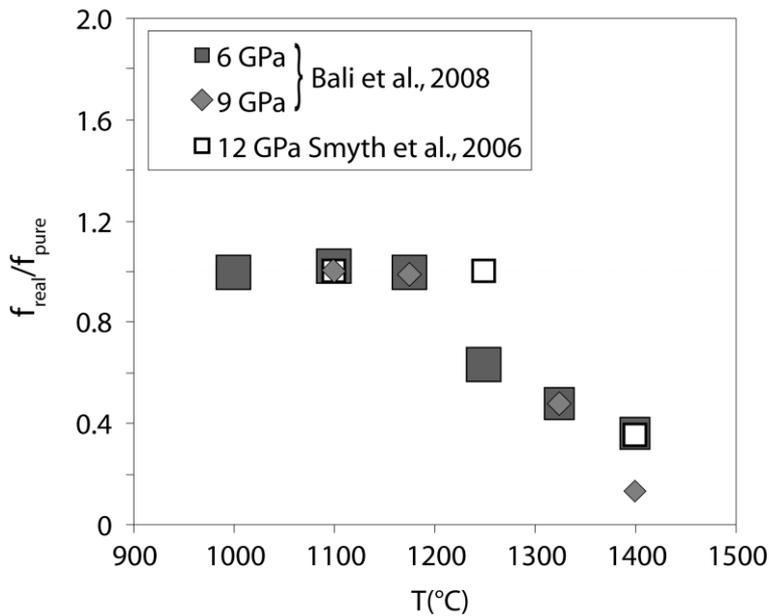


Figure I-24. Rapport entre la fugacité de l'eau à l'équilibre avec forstérite et enstatite, calculée à partir des données de solubilité en condition subsolidus, et la fugacité de l'eau pure, calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994). D'après Bali et al. (2008).

Enfin nous pouvons également nous poser la question de l'effet d'impuretés telles que le fer ou l'aluminium sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et l'orthopyroxène. Zhao et al. (2004) dans l'olivine, Stalder et Skogby (2002), Rauch et Keppler (2002), Mierdel et Keppler (2004) ou encore Stalder (2004) dans l'orthopyroxène, ont déjà apporté des réponses à cette question et ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'incorporation de l'hydrogène dans la structure des silicates. Ces auteurs ont montré que la présence d'aluminium aidait à l'incorporation de l'eau dans les minéraux. Cependant, les études ont toutes été effectuées à basse pression. Or, il est nécessaire de pousser ces études à plus haute pression étant donné que la solubilité de l'aluminium dans les pyroxènes diminue avec la pression. De plus, quel est l'effet de la présence couplé de différents cations ? Vont-ils se coupler entre eux, empêchant ainsi l'incorporation de l'eau dans les minéraux, ou vont-ils la favoriser d'autant plus ? Enfin, est-ce que la distribution de l'eau entre les différentes phases évolue avec la pression ? Nous avons vu que de nombreuses études avaient été menées sur le partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine et que les valeurs variaient de manière significative d'une étude à l'autre, rendant toute extrapolation à haute pression hasardeuse. De plus, il semblerait qu'il y ait un effet compositionnel sur les valeurs des coefficients partage. Egalement, les expériences ont toutes été réalisées à basse pression. Comment varie le partage de l'eau entre les deux phases majeures du manteau supérieur terrestre en fonction de la pression, de la température, de la composition ?

Objectifs de la thèse

Le but de cette thèse est donc de construire un modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre convectif, qui se rapproche des conditions réelles du manteau terrestre. Pour cela, des échantillons contenant du fer et du fer et de l'aluminium sont synthétisés en condition de saturation en eau à l'aide de la presse multi-enclumes, dans une gamme de pression et de température représentative de celle du manteau supérieur terrestre, de 2,5 à 9 GPa et de 1175 à 1400°C. Les échantillons sont synthétisés en condition de saturation en aluminium, certifiée par la présence d'une phase alumineuse. La fugacité de l'eau est tamponnée par la présence d'une portion de liquide trempée à l'équilibre avec le résidu solide, l'activité de la silice est tamponnée par la présence de pyroxène. Nous déterminerons les effets de la température et de la pression sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et le pyroxène. De plus, les expériences synthétisées avec et sans aluminium sont comparées afin de déterminer l'effet de la présence simultanée des deux cations. A l'aide de ces mesures, les coefficients de partage entre pyroxène et olivine sont calculés et nous déterminerons s'il existe un effet de la pression ou de la composition sur leurs valeurs. La diminution de l'activité de l'eau sera prise en compte afin de construire le modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre.

Chapitre II

METHODES EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUES

Ce chapitre détaille les différentes étapes nécessaires à la réalisation des échantillons synthétiques et à leurs analyses. Une première partie est consacrée à la préparation des poudres synthétiques. S'ensuit une description de la presse multi-enclumes – technique expérimentale qui a permis de synthétiser les échantillons de cette étude à haute pression et haute température – et du protocole expérimental suivi. Une dernière partie expose les différentes techniques analytiques utilisées tout au long de cette thèse afin de caractériser texturalement et chimiquement les échantillons.

II-I. Préparation des échantillons

II-I-1. Préparation des poudres synthétiques

Les expériences ont été réalisées dans les systèmes MgO-FeO-SiO₂-H₂O (MFSH) et MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (MFASH). Le matériel de départ est constitué d'un mélange de poudres d'oxydes de MgO, de SiO₂, d'Al₂O₃, de fer métal (Fe⁰) et de Fe₂O₃ de grande pureté. L'eau est ajoutée sous forme de brucite Mg(OH)₂ afin d'obtenir entre 0,5 et 5 %pds d'eau total, fixé en fonction des conditions désirées de température et de pression. Les expériences ont été réalisées entre 2,5 et 9 GPa et entre 1175 et 1400°C. Dans ces conditions pression – température, la brucite se déstabilise en MgO + H₂O (Fei et Mao, 1993), mise en évidence par la présence de fluide dans la charge à la fin des expériences. Les poudres de MgO, d'Al₂O₃ et de SiO₂ sont préalablement chauffées plusieurs heures à 1000°C au four afin de les déshydrater. La pesée se fait à l'aide d'une balance de table de très haute précision ($\pm 0,01$ mg) et se déroule de manière progressive afin d'améliorer l'homogénéité de la poudre. Le mélange des oxydes est ainsi réalisé au fur et à mesure, dans un mortier d'agate à l'aide d'éthanol afin d'éviter toute pulvérisation - et donc perte de matière - lors du transfert de la poudre du papier à pesée vers le mortier. Pour chaque composition, 100 mg de poudre sont préparés. Une fois la poudre préparée, elle est placée sous une lampe chauffante pour évaporer l'éthanol. La poudre séchée est considérée comme homogène.

Les poudres sont réalisées en prenant soin de respecter cette modalité des phases : 50% d'olivine, 40% d'orthopyroxène et 10% de phase alumineuse. Le tableau II-1 résume les différentes compositions utilisées selon les proportions modales des phases désirées. Une adaptation de la composition de la poudre a parfois du être réalisée. En effet, après ouverture de la capsule, une phase minérale avait pu disparaître au cours de l'expérience (phase au solidus). Certains échantillons pouvaient même avoir totalement fondu. Les expériences sont réalisées en condition de saturation en eau, ce qui peut expliquer ce genre de réaction. Pour éviter ce problème, la proportion modale de la phase minérale passée au liquidus est augmentée afin de l'observer in fine et/ou la teneur totale en eau est diminuée pour limiter le taux de fusion.

Enfin, les poudres synthétiques sont conservées dans une étuve, à une température comprise entre 100 et 150°C, afin de les préserver d'une éventuelle réhydratation avec le temps.

Tableau II-1. Composition (en %pds d'oxydes) des différentes poudres de départ utilisées pour la synthèse des échantillons selon les proportions modales des différents minéraux. Le total de chacune des poudres est égal à 100%pds.

Poudres	Prop modales (%)			H ₂ O	Oxydes (%pds)					
	Ol	Opx	Gt		SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ⁰	Mg(OH) ₂
MFASH0,5	60	30	10	0,5	44,17	37,40	6,24	7,83	2,74	1,62
MFSH1	60	40	-	1	45,89	42,09	-	6,50	2,27	3,24
MFASH1	50	40	10	1	45,16	34,87	6,38	7,67	2,68	3,24
MFSH2	60	40	-	2	45,43	39,41	-	6,44	2,25	6,47
MFASH2	50	40	10	2	44,7	32,26	6,32	7,59	2,65	6,47
MFSH2⁽²⁾	70	30	-	2	43,95	40,64	-	6,62	2,32	6,47
MFASH2⁽²⁾	60	30	10	2	43,51	33,46	6,15	7,71	2,70	6,47
MFSH5	60	40	-	5	44,04	31,35	-	6,24	2,18	16,19
MFASH5	50	40	10	5	43,33	24,42	6,13	7,36	2,57	16,19

II-I-2. Choix des capsules : pertes en fer et fugacité d'oxygène

Pour réaliser les expériences à haute pression et haute température, le conteneur doit permettre une parfaite conservation de la composition de la charge et être stable à haute température. Le platine (Pt), utilisé dans nos expériences, possède une température de fusion de 1768°C à pression atmosphérique, ce qui est suffisant dans le cas des expériences de cette étude qui n'excèdent pas 1400°C. Cependant, ce métal est connu pour former des alliages avec le fer à haute température, ce qui peut entraîner une diminution de la teneur en fer des échantillons (Merrill et Wyllie, 1973 ; Johannes et Bode, 1978). Afin d'éviter la perte en fer, une alternative est d'utiliser des doubles conteneurs platine/rhénium : le rhénium (Re) interne possède une température de fusion de 3180°C à pression atmosphérique et empêche le contact du fer de la charge avec le platine, tandis que le Pt a pour rôle d'étanchéifier l'expérience. La capsule de rhénium permet également de contrôler la fugacité d'oxygène (f_{O_2}) au cours de l'expérience en ajoutant de l'oxyde de rhénium (ReO₂) à la charge. Le tampon Re-ReO₂ se situe entre les tampons Ni-NiO et hématite-magnétite, entre 2 et 3 unités log, en fonction de la température, au dessus du tampon fayalite-magnétite-quartz (FMQ) (figure II-1). Le couple Re-ReO₂, utilisé pour des conditions relativement oxydantes, ne réagit pas avec les échantillons (Pownceby et O'Neill, 1994). En conditions oxydantes, la perte en eau devrait être minimisée. Le tampon est vérifié à la fin de chaque expérience et est toujours présent.

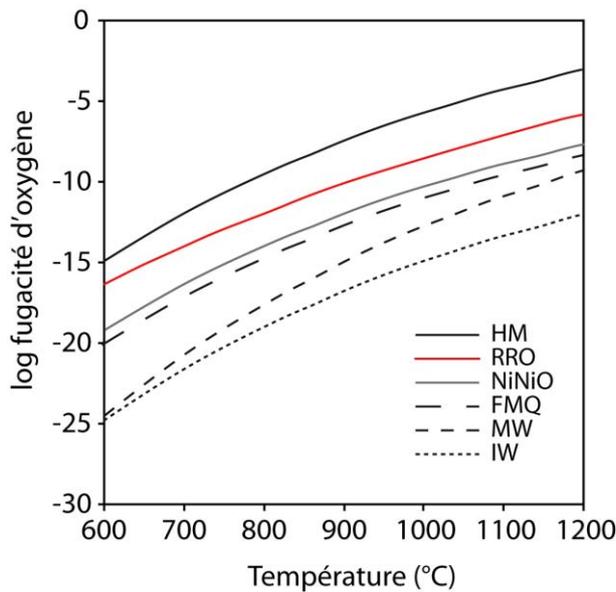


Figure II-1. Relation température- f_{O_2} à pression ambiante d'équilibres redox : HM = Fe_2O_3 - Fe_3O_4 (hématite-magnétite) ; Ni-NiO ; FMQ (fayalite-magnétite-quartz) ; MW = Fe_3O_4 -FeO (magnétite-wüstite) ; IW = Fe-FeO (fer-wüstite). En rouge est représenté l'équilibre redox RRO (ReO- ReO_2), calculée à partir de l'équation proposée par Pownceby et O'Neill (1994).

La figure II-2 schématise le double conteneur utilisé. La capsule interne est fabriquée à partir d'une feuille de rhénium pur de 50 μm d'épaisseur. Celle-ci est tout d'abord roulée sur elle-même. Le tube ainsi formé est plié à l'une de ses extrémités afin de le fermer puis un disque de rhénium est placé au fond. Une fois la poudre chargée dans ce tube, un deuxième disque de rhénium est installé. Celui-ci évite le contact entre la charge et le tampon. Le tube est finalement plié afin de fermer définitivement la capsule. Le conteneur en rhénium est ensuite logé dans un conteneur en platine. Ce dernier est fabriqué à partir d'un tube de Pt préalablement soudé à l'arc à sa base afin de lui conférer une forme de capsule. Une fois la capsule de Re placée en son sein, la capsule de platine est finalement soudée.

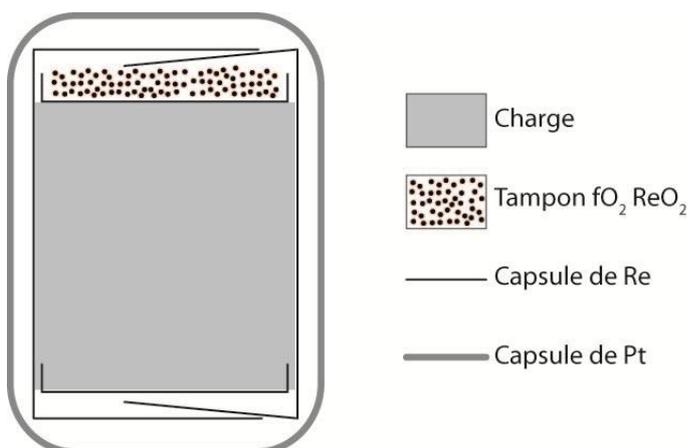


Figure II-2. Schéma de la double capsule platine-rhénium utilisée dans les expériences en presse multi-enclumes. La figure n'est pas à l'échelle.

Selon l'assemblage expérimental (cf. II-II-2. Assemblages expérimentaux), la dimension des capsules de platine et de rhénium varie entre 2 et 3 mm de diamètre pour la capsule de Pt et entre 1,6 et 2 mm de diamètre pour la capsule de Re (tableau II-2).

II-II. Technique expérimentale : la presse multi-enclumes

Une fois préparées, les charges sont mises sous pression à l'aide de la presse multi-enclumes à symétrie octaédrique du *Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France)*, outil national de l'INSU. Les expériences ont été réalisées à des pressions de 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa et à des températures de 1175, 1250, 1325 et 1400°C.

II-II-1. Présentation générale

Cette technique expérimentale, développée au Japon dans les années 80, est adaptée à l'étude du manteau terrestre. Elle peut en effet atteindre des pressions allant jusqu'à 25 GPa et des températures de 2000 K. Les expériences de cette étude sont réalisées dans les conditions pression-température du manteau supérieur terrestre, dont la gamme de pression-température correspondant n'excède pas 13 GPa et 1400°C (figure II-3).

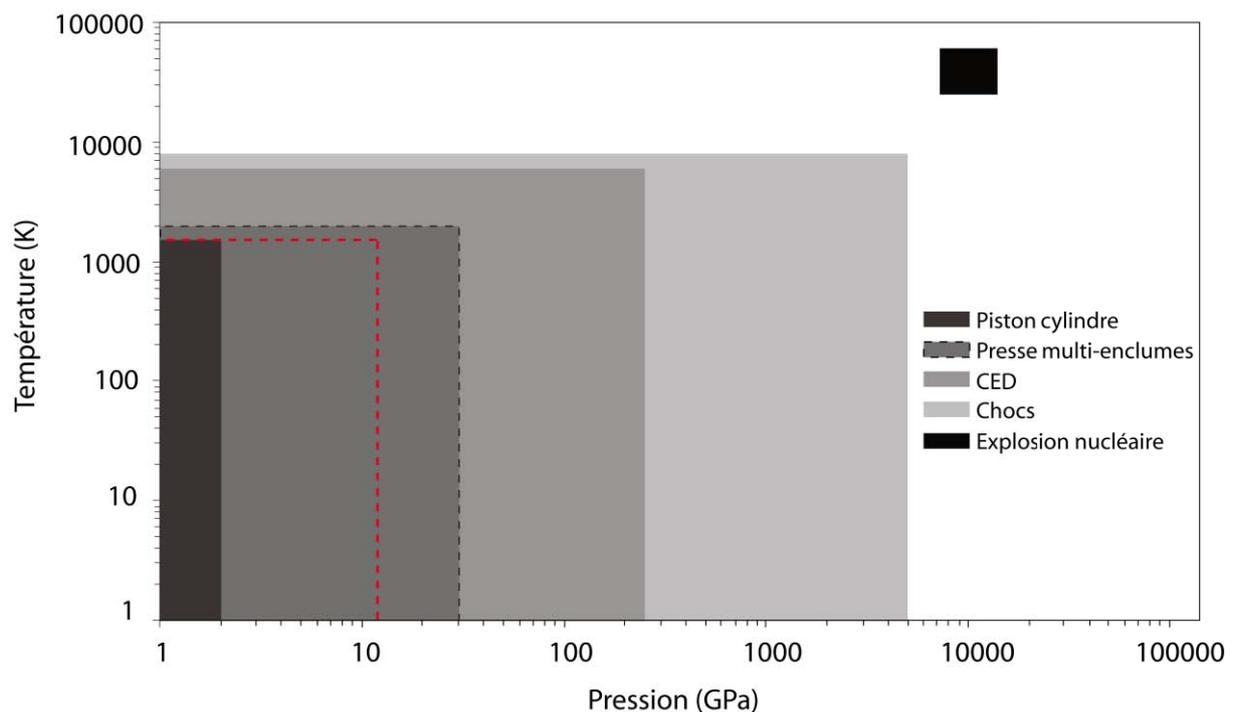


Figure II-3. Diagramme pression-température regroupant les domaines accessibles par diverses techniques expérimentales. La presse multi-enclumes couvre une large gamme de pression-température (la zone en tirets). Pour indication, le domaine pression-température correspondant à la zone d'étude du manteau supérieur terrestre (13 GPa, environ 1400°C maximum) est représenté en rouge. CED : cellules à enclumes de diamant.

La presse multi-enclumes est un appareil à pression solide (la pression est appliquée sur la capsule contenant l'échantillon par un assemblage de pièces solides), générée par un système hydraulique. Elle est constituée d'un vérin 1000 tonnes (T) qui transmet de manière verticale la pression à un module situé au centre de la presse et d'un vérin 300T, statique (figure II-4A). Le module est de type Walker, qui est caractérisé par une géométrie (111) (figure II-4B). Ce module, désolidarisé du reste de la presse, est constitué de deux étages d'enclumes primaires. Le premier étage consiste en six enclumes primaires en acier dur, formant entre elles une cavité cubique dans laquelle se loge le deuxième étage d'enclumes en carbure de tungstène (WC), dites secondaires.

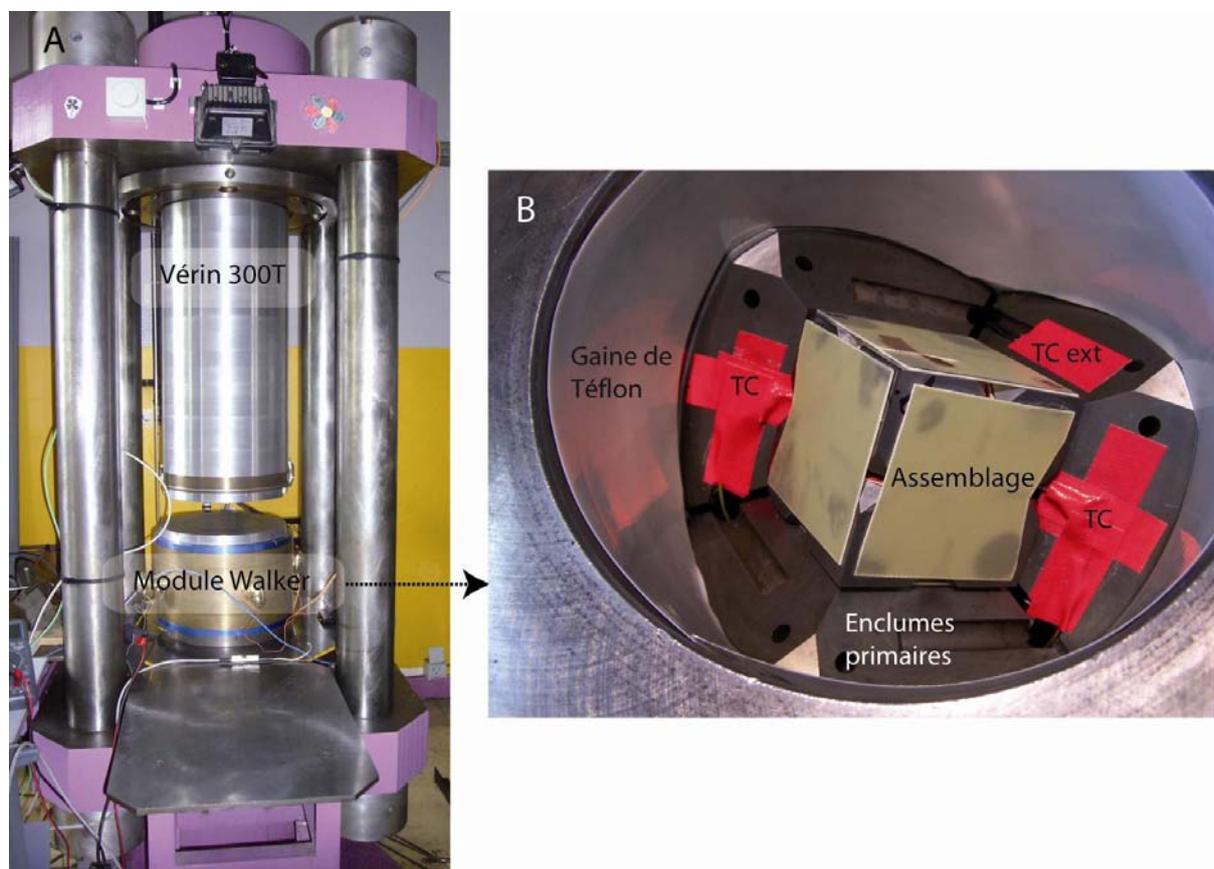


Figure II-4. (A) Photographie de la presse multi-enclumes du Laboratoire Magmas et Volcans. Le vérin 1000T n'apparaît pas sur la photo, il se trouve en dessous du module Walker. (B) Vue de dessus du module Walker. Les trois enclumes primaires inférieures en acier entourent l'assemblage en forme de cube constitué de huit enclumes secondaires en WC, selon la géométrie (111). TC : thermocouple, TC ext : thermocouple externe.

II-II-2. Assemblages expérimentaux

Les huit cubes en WC, constituant le deuxième étage d'enclumes secondaires, sont tronqués au niveau de leurs coins et forment ainsi une cavité octaédrique dans laquelle se loge le milieu transmetteur de pression décrit ci-dessous. Cette géométrie permet d'obtenir au centre du module, et donc au centre de l'assemblage où se situe la charge, une répartition isotrope de la force fournie au départ de manière uniaxiale par le vérin 1000T (figure II-5 et 6).

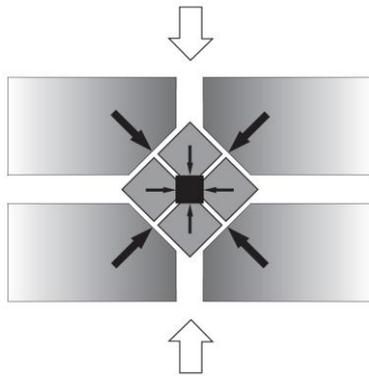


Figure II-5. Schéma de la répartition de la force uniaxiale du vérin 1000T (flèches blanches) aux six enclumes primaires puis secondaires (flèches noires), permettant ainsi une compression isotrope de l'octaèdre contenant l'échantillon (carré noir au centre). La figure n'est pas à l'échelle.

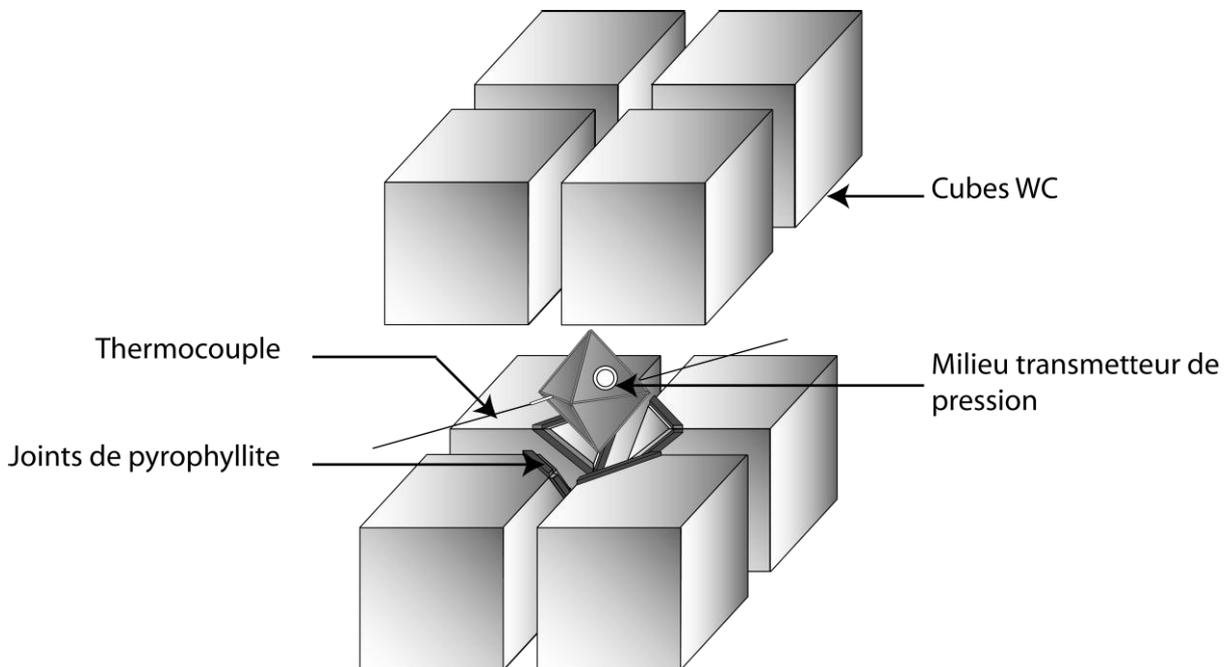


Figure II-6. Schéma de l'assemblage de la presse multi-enclumes comprenant huit cubes tronqués en WC et un octaèdre en magnésie jouant le rôle de milieu transmetteur de pression. La localisation du thermocouple et des joints de pyrophyllite (collés sur les cubes) sont également visibles sur la figure.

La pression générée au niveau de l'échantillon dépend de la longueur des arêtes de l'octaèdre et des troncatures des cubes. En effet, pour une force constante, fournie par le vérin 1000T, si la surface diminue, la pression augmente. En diminuant le rapport arête de l'octaèdre/longueur des troncatures (O/T) il est ainsi possible d'augmenter le champ de pression. En contrepartie, le volume de l'échantillon diminue.

La gamme de pression explorée au cours de cette étude nécessite l'utilisation de deux types d'assemblages : le 25M (ou 25/17, c'est-à-dire des cubes de 17 mm de longueur de troncatures et un octaèdre de 25 mm de longueur d'arêtes) pour des pressions allant jusqu'à 5 GPa, et le 18M (ou 18/11, c'est-à-dire des cubes de 11 mm de longueur de troncatures et un octaèdre de 18 mm de longueur d'arêtes) pour les pressions comprises entre 5 et 10 GPa. Le tableau II-2 compile les différents assemblages utilisés en fonction de la pression à atteindre et la taille des capsules de rhénium et de platine utilisées.

Tableau II-2. Taille des capsules et gammes de pression accessibles associées aux différents assemblages utilisés.

(O/T)	Gamme de pression (GPa)	Diamètre capsule Pt (mm)	Diamètre capsule Re (mm)	Longueur de la capsule (mm)
25/17	2,5-5	3	2	1,5-3,5
18/11	5-10	2	1,6	1,5-3,5

La cellule haute pression est composée d'un octaèdre en magnésite (MgO), dopé avec 5% d'oxyde de chrome (Cr₂O₃), qui joue le rôle de milieu transmetteur de pression. L'octaèdre est percé d'une face à l'autre afin d'accueillir les différents éléments de l'assemblage (figure II-7) : une chemise en zircon (ZrO₂), un four tubulaire en chromite de lanthane (LaCrO₃), deux électrodes placées de part et d'autre du four et un thermocouple.

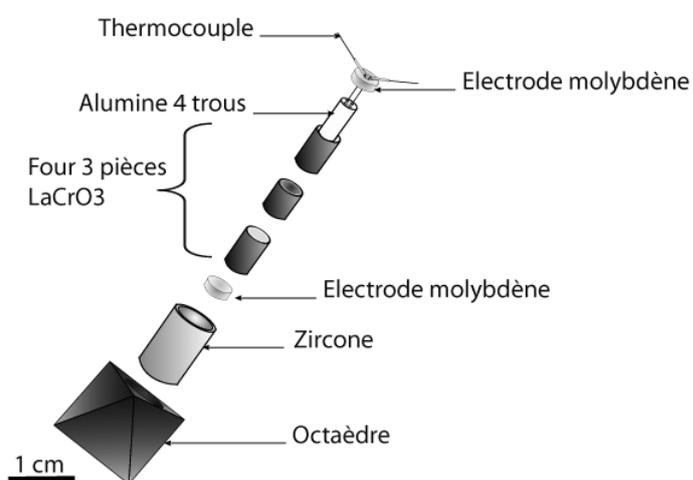


Figure II-7. Schéma des différents éléments constituant un assemblage 18M : octaèdre, zircon, électrodes, four, alumine et thermocouple.

Le four permet le chauffage résistif de l'échantillon situé en son centre. Il est constitué de chromite de lanthane (LaCrO_3) car c'est un matériau stable à haute température. Le four est de forme tubulaire et se divise en trois parties (figure II-7) :

- ✓ La partie inférieure est totalement remplie de MgO ,
- ✓ La partie supérieure, de même longueur que la partie inférieure est elle-aussi remplie de MgO , mais est percée en son centre afin d'y loger le thermocouple, placé ainsi en position axiale. Ce dernier est contenu dans une gaine quatre trous en mullite (figure II-7). Cette céramique isole le thermocouple du four et permet la jonction, à sa base, des deux fils de composition différente, ce qui permet de lire la température au niveau de la capsule. Des thermocouples de composition W-Re (5-26%) et de composition Pt-Rh (0%-10%) sont respectivement utilisés pour les assemblages 18M et 25M.
- ✓ La partie centrale du four renferme la capsule contenant l'échantillon, isolée électriquement et chimiquement par une chemise de MgO . Dans ce type d'assemblage, la paroi en LaCrO_3 de la partie médiane du four est plus épaisse que les deux autres sections. Cette géométrie « stepped furnace » a pour but de baisser la résistivité de la partie centrale, afin de réduire le gradient thermique présent dans l'assemblage, mais également d'éviter les pertes de chaleur aux deux extrémités du four.

Le four est isolé de l'octaèdre par un tube de zirconne qui permet de limiter les échanges thermiques entre le four et l'octaèdre.

La figure II-8 présente une coupe schématique transversale de l'intérieur d'un assemblage de type 18M. Deux électrodes en molybdène (pour les assemblages 18M) ou en graphite (pour les assemblages 25M) sont placées de part et d'autre de l'octaèdre et permettent au courant de traverser l'ensemble du four. Deux saignées sont creusées de chaque côté de l'électrode supérieure afin de faire passer le thermocouple, et se poursuivent dans la zirconne et l'octaèdre. Il est important que ces tranchées soient suffisamment profondes afin de limiter les risques de rupture du thermocouple pouvant être provoquée par la déformation de l'octaèdre lors de l'expérience. Les fils du thermocouple sont maintenus en place grâce à un ciment en alumine. Deux ressorts en cuivre, placés en sortie du thermocouple, protègent les deux fils et assurent le contact électrique en cas de rupture.

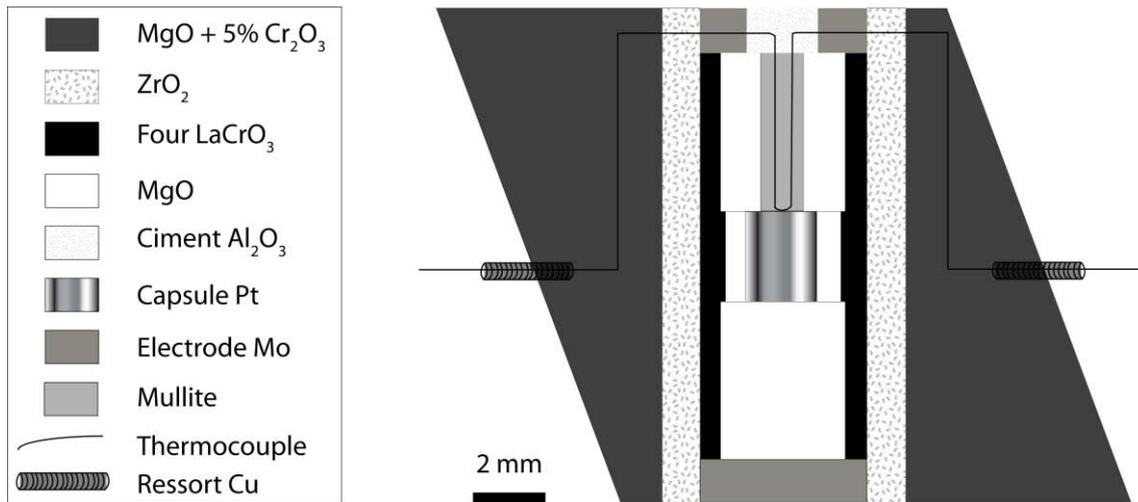


Figure II-8. Coupe transversale d'un assemblage 18M. L'épaisseur de parois du four LaCrO_3 est plus importante dans sa partie centrale.

Quatre des huit cubes sont recouverts de ruban adhésif de téflon pour les isoler électriquement (figure II-9A). Des joints en pyrophyllite sont collés le long des troncatures des quatre autres cubes afin d'éviter que les cubes ne se touchent. Ils s'écraseront lors des expériences pour permettre à la pression d'augmenter au sein de l'octaèdre. Derrière les joints sont collés des morceaux de carton de la taille des faces des cubes pour éviter que les joints ne tombent avant la compression. Les deux fils de thermocouple sont isolés des cubes en WC par une gaine de téflon. Les cubes sont enfin parfaitement maintenus à l'aide de plaques d'époxy de 0,8 mm d'épaisseur. Celles-ci servent à la fois d'isolant électrique et de lubrifiant entre les enclumes primaires et l'assemblage. Le passage du courant au travers de l'assemblage est possible grâce à deux électrodes en cuivre placées de part et d'autre de l'assemblage, au niveau des cubes dont une des faces est en contact avec le four (figure II-9B).

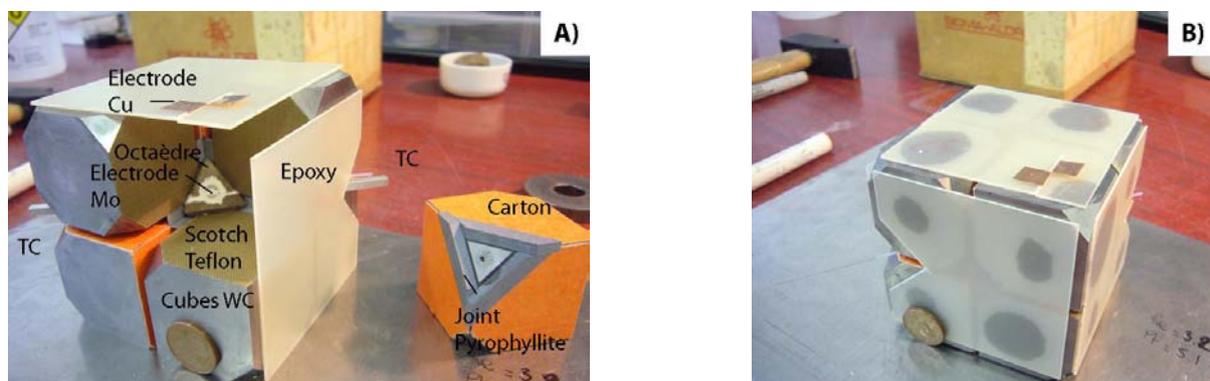


Figure II-9. Photographies de l'assemblage 18M avant expérience, (A) ouvert et (B) fermé. TC : Thermocouple, Cu : Cuivre.

Une fois l'assemblage placé dans le module Walker, le thermocouple est connecté à deux fils compensateurs reliés à un régulateur-programmateur de marque Eurotherm, qui permet le contrôle de la température. Le deuxième étage d'enclumes primaires est alors mis en place au-dessus de l'assemblage (figure II-4B). Le tout est refermé par un capuchon d'acier.

II-II-3. Déroulement des expériences

La gestion des expériences se fait via un ordinateur. L'opérateur entre le gabarit pression-température souhaité, comprenant la pré-compression, la rampe de compression, le palier de pression (durant lequel aura lieu la chauffe) et la rampe de décompression. La figure II-10 présente un exemple de gabarit suivi pour réaliser une expérience à l'aide de l'assemblage 25M.

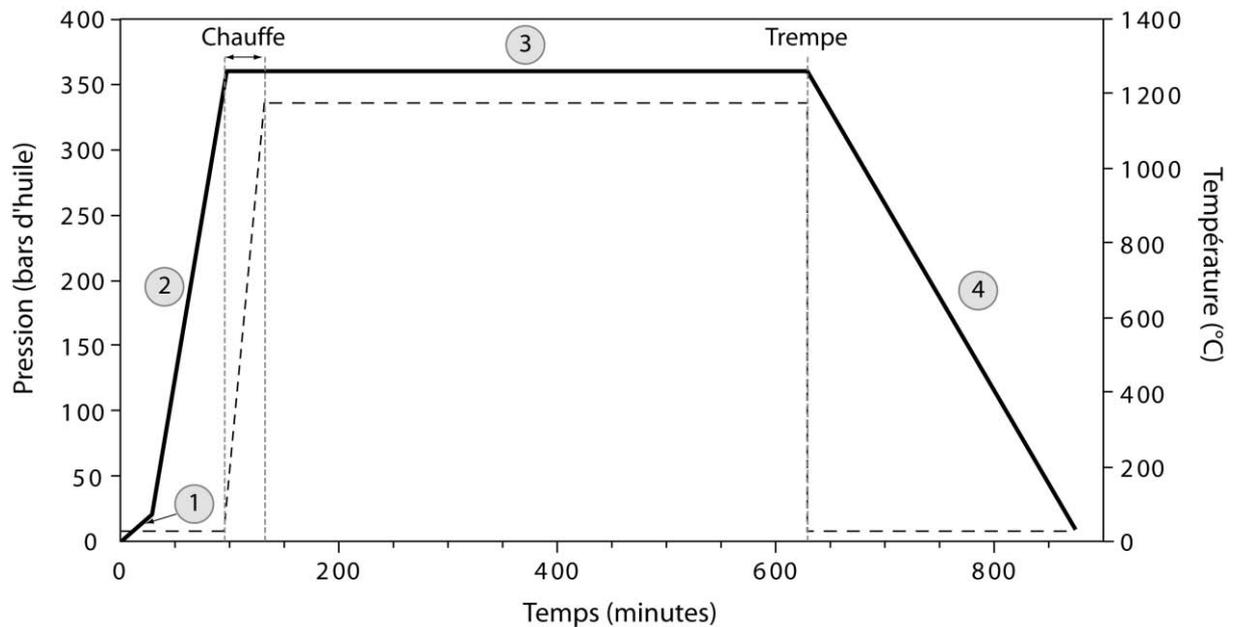


Figure II-10. Evolution dans le temps de la pression (courbe en trait plein) et de la température (courbe en tirets) d'une expérience réalisée à 1250°C et 5 GPa à l'aide de l'assemblage 25M. 1) Pré-compression, 2) Rampe de compression, 3) Palier de pression durant laquelle la température est appliquée, 4) Rampe de décompression débutant par la trempe de l'expérience.

II-II-3-a) Mise sous pression et décompression

La pompe primaire est tout d'abord actionnée afin de mettre en contact le module et le vérin 300T. Un capteur de position situé à la base du piston 300T détecte la fermeture de l'espace et déclenche à la fois l'arrêt de la pompe primaire et la mise en route du vérin multiplicateur. La pré-compression débute. Cette étape est délicate car tous les éléments se mettent en place dans l'assemblage. Afin d'éviter tout risque de rupture, la vitesse de pré-compression choisie est suffisamment lente (de l'ordre de 90 sec/bar) afin de ne pas brusquer l'assemblage. Lorsqu'une pression de 20 bars est atteinte, la compression débute et se déroule à une vitesse de 12 sec/bar. Le chauffage débute lorsque la pression désirée est atteinte.

Une fois la trempe effectuée, la décompression est enclenchée à une vitesse de 30 sec/bar. Elle se déroule de manière très lente afin de préserver les cubes en carbure de tungstène. La décompression achevée, le vérin 1000T est poussé jusqu'à sa position d'origine à l'aide du vérin 300T, toujours actionné par le vérin multiplicateur, et ce dernier est enfin remonté jusqu'à sa position initiale.

II-II-3-b) Chauffage et trempe

Le chauffage des échantillons s'effectue à l'aide d'un régulateur-programmateur de type Eurotherm, relié au thermocouple par deux fils compensateurs. Lorsque la pression désirée est atteinte, la température est appliquée manuellement, à une vitesse d'environ 100°C toutes les deux minutes, en augmentant la valeur de puissance électrique délivrée (*OP(%) – Output Power(%)*). Au cours de l'expérience, différents paramètres tels que l'intensité délivrée, la tension aux bornes du four ou encore la température du module sont mesurés. De même, la puissance électrique et la résistance du four sont calculées. Ces paramètres sont détaillés dans la partie *II-II-5. Contrôle de la température*. La régulation automatique de la température est activée une fois le système stable, soit une heure environ après avoir atteint la température désirée, du notamment à l'inertie du four et aux pertes de chaleur de l'assemblage vers le module externe. Selon la taille de l'assemblage et la nature du four (chromite de lanthane ou graphite), la régulation automatique s'effectue à l'aide de PID (*Power Integrative Derivative*) calibrés de manière à éviter les soubresauts de température lors de la programmation. Le module externe est refroidi par circulation d'eau dont la température n'excède pas 15°C. La température de la pièce est fixée à 20-22°C par climatisation. La trempe est déclenchée en coupant le courant et la température chute à 80°C en moins de dix secondes (vitesse chronométrée lors d'une expérience).

II-II-4. Contrôle de la pression

La pression d'huile est contrôlée par un capteur de pression situé dans le vérin 1000T (PR 891 C). Sa gamme de lecture est comprise entre 0 et 2000 bars d'huile. La valeur de pression (en bars d'huile) mesurée au niveau de ce capteur est transformée en pression (GPa) à l'aide de courbes d'étalonnage réalisées pour chaque assemblage (figure II-11).

La calibration de la pression pour l'assemblage 18M a été réalisée à 1000°C à l'aide de systèmes dont la pression de transition de phase est connue (figure II-11A). Les systèmes étudiés sont SiO_2 (transition coésite – stishovite ; Akaogi et al., 1995) et Fe_2SiO_4 (transition fayalite – spinelle ; Morishima et al., 1994). Les transitions de phases coésite-stishovite à 800°C (Akaogi et al., 1995), grenat-perovskite CaGeO_3 à 900°C (Liu et al., 1991) et quartz-coésite à 900°C (Böhler et Arndt, 1974) ont également été utilisées pour calibrer l'assemblage 25M (figure II-11B). Ces calibrations ont été effectuées avant cette thèse. Deux expériences de calibration ont été réalisées au cours de cette étude afin de confirmer la calibration du 18M (figure II-11A). Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur poudre. La précision de la courbe est fonction du nombre d'expériences réalisées pour chaque calibration. Elle dépend également des erreurs de mesure de la valeur de pression donnée par le capteur du vérin. Cette erreur est fournie par le fabricant et est estimée à 0,5 % de la pleine échelle, soit une erreur de 10 bars d'huile.

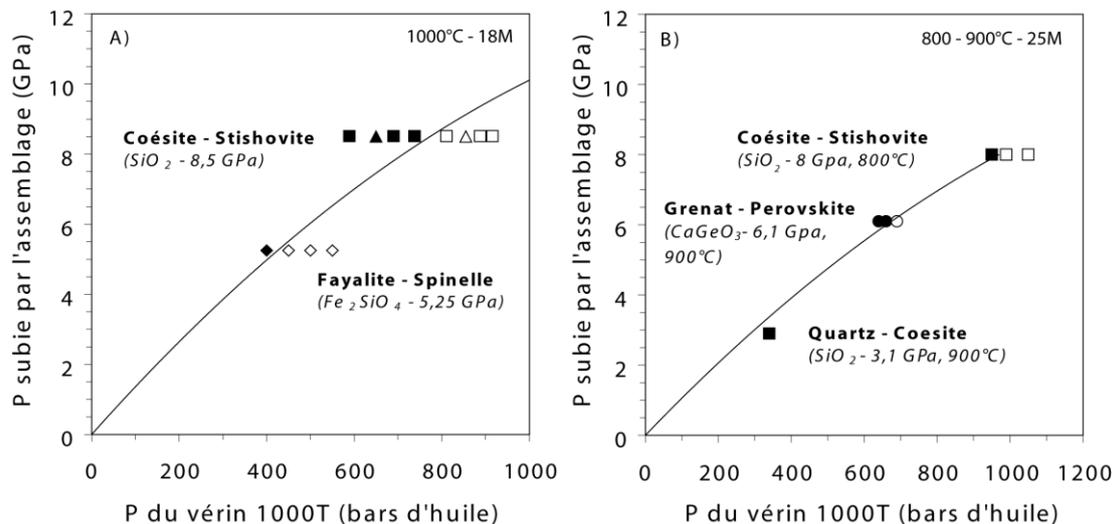


Figure II-11. (A) Courbe de calibration de pression de l'assemblage 18M, réalisée à 1000°C. (B) Courbe de calibration de pression de l'assemblage 25M, réalisée à 800 et 900°C. Les carrés pleins, vides, les ronds pleins et vides, le losange plein et les losanges vides représentent respectivement coésite, stishovite, grenat, pérovskite, fayalite et spinelle (données du Laboratoire Magmas et Volcans). Le triangle plein (coésite) et les triangles vides (stishovite) représentent les données obtenues lors de cette étude.

II-II-5. Contrôle de la température

Plusieurs paramètres, résumés dans le tableau II-3, sont contrôlés au cours des expériences, pendant le chauffage :

- ✓ La température lue au niveau de l'échantillon (T),
- ✓ La puissance électrique délivrée par le régulateur (OP),
- ✓ La tension lue aux bornes du four (V),
- ✓ L'intensité du courant électrique traversant le four (I),
- ✓ La puissance électrique aux bornes du four, calculée à partir de l'intensité et de la tension ($W = I \times V$),
- ✓ La résistance du four, calculée à partir de l'intensité et de la tension ($R = U / I$),
- ✓ La température externe mesurée au niveau des enclumes primaires (Text).

Ces paramètres de contrôle sont systématiquement comparés aux paramètres obtenus dans les précédentes expériences réalisées dans les mêmes conditions de pression et de température, ceci afin de s'assurer de la bonne régulation de la température.

Tableau II-3. Paramètres de contrôle de la température sur la presse 1000T du LMV.

Paramètre	Unité	Description
T	°C	Température lue au contact de la capsule
OP	%	Puissance électrique fournie
V	V	Tension aux bornes du four
I	A	Intensité du courant traversant le four
W	W	Puissance électrique calculée $W = I \times V$
R	Ω	Résistance du four $R = U / I$
Text	°C	Température externe mesurée au niveau des enclumes primaires

Le contrôle de la température comporte des incertitudes, liées premièrement aux caractéristiques physiques et chimiques des thermocouples et des fours utilisés, mais également à la position du thermocouple par rapport à la capsule. Ces différentes notions sont détaillées ci-dessous :

✓ L'erreur de lecture, due à la précision de l'affichage de l'Eurotherm, est négligeable. Elle est de l'ordre du degré.

✓ L'erreur intrinsèque du thermocouple dépend de sa composition. Dans le cas du thermocouple W-Re (5-26%), l'erreur sur la lecture de la température (dont le domaine de lecture est compris entre 425°C et 2320°C) est de $\pm 1\%$, soit par exemple, de 14°C à 1400°C. En ce qui concerne le thermocouple de type S (Pt-Rh (0%-10%)), dont le domaine de lecture de la température est compris entre 600 et 1600°C, son erreur est égale à $\pm 0,25\%$, soit par exemple de 3,5°C à 1400°C. Aucune correction de la pression sur la force électromotrice (*f.e.m.*) du thermocouple n'est prise en compte, étant donné que cet effet n'est pas contraint.

✓ Les fours LaCrO_3 , utilisés dans cette étude, sont des fours résistifs. La propriété thermique de ce matériau répond à la loi :

$$R = \frac{\rho L}{S} \quad \text{[II-1]}$$

Avec R , la résistance (Ohm), ρ la conductivité du four (Ohm.m), L la longueur du four (m) et S la section utile (m^2). La figure II-12 présente l'évolution de la résistance des fours LaCrO_3 en fonction de la température à 7,5 et 9 GPa. La résistance des fours diminue avec la température en suivant une loi de puissance. Ce comportement est propre aux matériaux semi-conducteurs. Néanmoins, la résistance continue de varier à température constante. Ce comportement peut être relié à une modification des propriétés physiques du four au cours du temps. D'une expérience à une autre, la taille des fours (longueur et épaisseur des parois) peut également légèrement varier, malgré une attention particulière à utiliser des pièces de taille identique à chaque fois. Ces infimes variations peuvent expliquer les légères déviations observées d'une expérience à une autre.

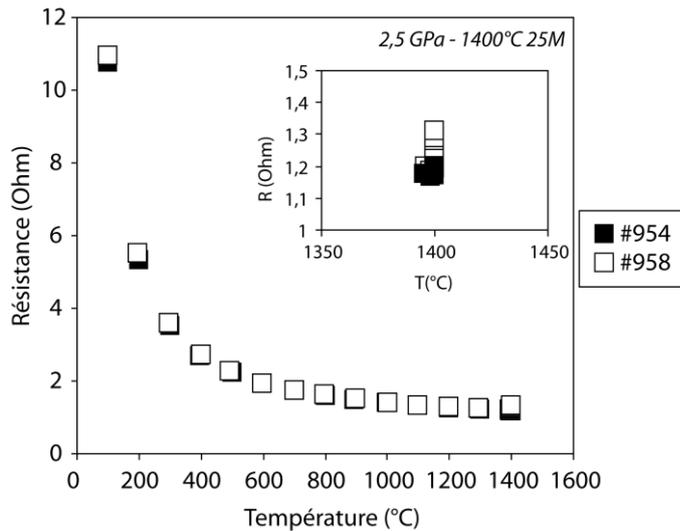


Figure II-12. Evolution de la résistance (en Ohm) des fours en LaCrO_3 en fonction de la température. Les deux expériences ont été réalisées à l'aide de l'assemblage 25M, à 2,5 GPa et 1400°C. L'encart représente un zoom centré sur 1400°C.

✓ L'oxydation du thermocouple au cours de l'expérience peut causer une variation de ses propriétés physiques et donc induire une erreur sur la lecture de la température au cours du temps. Dans certains cas, une fine couche d'oxydation a été observée au niveau des deux fils du thermocouple. Il est cependant difficile de quantifier l'erreur due à ce dépôt. Pour cela, il faudrait réaliser une expérience avec deux thermocouples, l'un de composition W-Re et l'autre de composition Pt-Rh. Ce dernier présente l'avantage de ne pas s'oxyder. A haute température, et en mesurant la déviation de la mesure des deux thermocouples, il serait possible de quantifier l'effet de l'oxydation du thermocouple sur la lecture de la température.

✓ Un éloignement du thermocouple par rapport au point chaud peut avoir lieu au cours de l'expérience du, notamment, aux importantes déformations se produisant dans l'assemblage. Du fait du gradient thermique régnant au sein de l'assemblage, ce déplacement peut induire une erreur sur la température lue qui sera alors inférieure à la température réelle. Cet effet est potentiellement la plus grande source d'erreur sur la lecture de la température. Cependant, il est très difficile de le contraindre.

Au vu de toutes les erreurs reliées à la lecture de la température (position du thermocouple, propriétés physiques du four et du thermocouple, affichage), il est difficile de déterminer une erreur globale. Elle est souvent estimée, au LMV, comme étant de $\pm 20^\circ\text{C}$. Une estimation plus précise pourrait être obtenue en effectuant des calibrations de température. Cette erreur ne pose pas de problème dans le cas des expériences de cette étude, l'intervalle de température entre différentes expériences étant de 75°C , soit plus de trois fois l'estimation de l'erreur de la température.

Il est possible qu'au cours d'une expérience, le thermocouple se rompt. Le contrôle de la température s'effectue donc « en aveugle », à l'aide des paramètres de contrôle. Durant cette thèse, seules trois expériences ont subi une rupture du thermocouple, causée par des problèmes techniques au niveau de la presse multi-enclumes. Leurs températures ont été contrôlées à l'aide de la puissance calculée (cf. II-II-7. *Problèmes rencontrés lors des expériences*).

II-II-6. Gradient thermique

II-II-6-a) Effet du gradient thermique sur la composition chimique

Du fait de la perte de chaleur aux extrémités du four, la température dans l'assemblage est maximale au niveau de son centre (figure II-13). L'utilisation de fours en étage vise à réduire le gradient thermique : les parois des fours inférieur et supérieur sont réduites afin de diminuer leur résistivité et donc de chauffer plus pour une même puissance, limitant ainsi le gradient thermique.

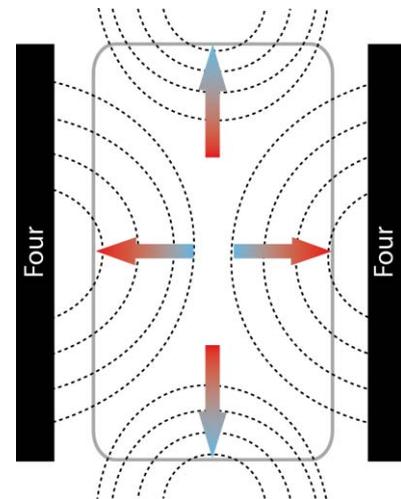


Figure II-13. Schéma du gradient thermique régnant dans la partie centrale du four tubulaire.

Cette configuration n'empêche cependant pas l'existence d'un gradient thermique, même réduit, au sein de la capsule comme l'illustre la figure II-14. Il est en effet possible d'observer une stratification texturale pouvant être expliquée par le gradient thermique régnant dans la capsule : plusieurs échantillons montrent une séparation distincte entre liquide et cristaux au travers de la capsule.

Cette ségrégation ne peut s'expliquer par l'effet de la gravité, les cristaux étant plus denses que le liquide. Le gradient thermique favorise la cristallisation aux points les plus froids de la capsule, le liquide ségrégué aux points les plus chauds (c'est-à-dire au milieu et sur les bords). Il est à noter que la cristallisation des phases suit également le gradient thermique avec une cristallisation au point le plus froid d'olivine et au point le plus chaud de pyroxène. Afin de tester l'effet du gradient thermique sur la composition chimique de la charge, un profil a été réalisé à la microsonde électronique dans la longueur de l'échantillon #949 (*pour plus de détails sur cette technique, cf. partie II-III-3. Microsonde électronique*), au milieu et à proximité d'un des points chauds. Ni les olivines, ni les pyroxènes ne montrent une évolution de leur composition chimique en fonction de la position dans la capsule dans les deux cas, montrant que cet échantillon se trouve à l'équilibre chimique et que le gradient thermique n'influence pas la composition des phases.

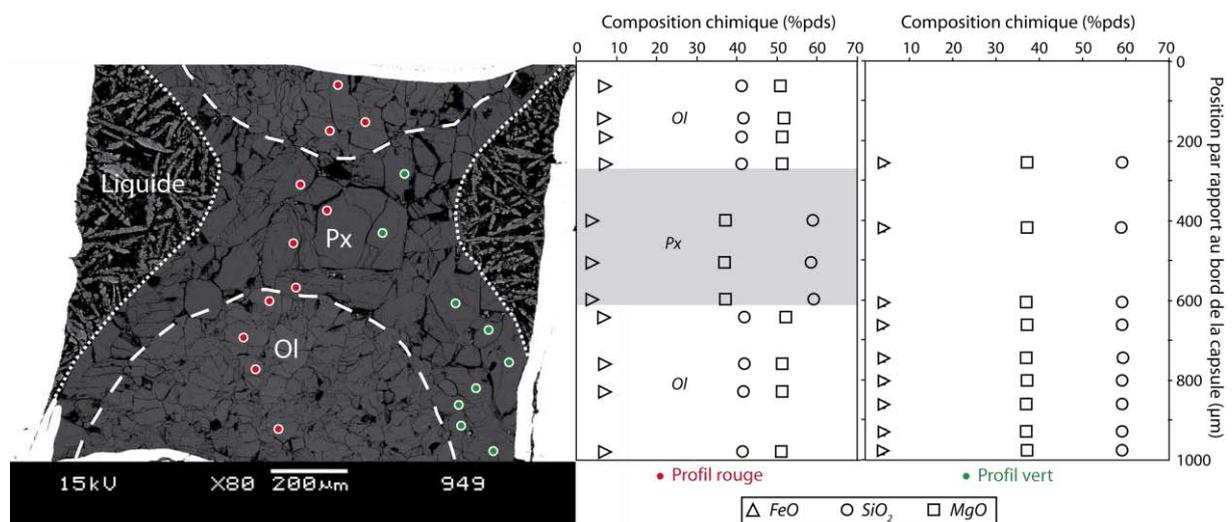


Figure II-14. Photographie BSE acquise au microscope électronique à balayage de l'échantillon #949 (7,5 GPa-1175°C, MFSH). Les lignes en pointillés et en tirets délimitent respectivement les poches de liquide ségrégué aux points les plus chauds de la capsule et pyroxènes, et les zones de pyroxène et d'olivine. Les cristaux d'olivine (Ol) et de pyroxène (Px) cristallisent respectivement aux points les plus froids et les plus chauds de la capsule. A droite de la photo sont représentées les analyses effectuées à la microsonde électronique dans la longueur de l'échantillon (profil rouge) et à proximité de l'un des points chauds (profil vert). La position de chacune des analyses des deux profils est symbolisée par les cercles rouges et verts. L'erreur analytique (3σ) est comprise dans la taille du symbole. La bande grise représente la zone du pyroxène traversé dans le profil rouge. Ni les olivines, ni les pyroxènes, ne montrent de variation chimique avec le gradient thermique régnant dans la capsule.

II-II-6-b) Effet du gradient thermique sur la teneur en eau

La diffusion de l'hydrogène dans les minéraux est sensible à la température (*cf.* Ingrin et Blanchard, 2006 pour une revue complète). L'effet du gradient thermique sur la teneur en eau a donc été testé sur une des charges de cette étude. L'échantillon #946 (7,5 GPa-1400°C, MFSH) est adéquat pour ce test : en effet, il montre l'expression du gradient thermique au travers de la cristallisation de monocristaux de pyroxènes aux points les plus froids de la capsule et la présence de liquide au point le plus chaud (figure II-15). Les deux grains d'orthopyroxènes, de plus de 1 mm de longueur, sont parfaitement transparents et parcourent la largeur de la capsule. Les analyses ont été réalisées dans la longueur et la largeur du cristal à gauche sur la photo du fait de l'absence de fracture et d'inclusions.

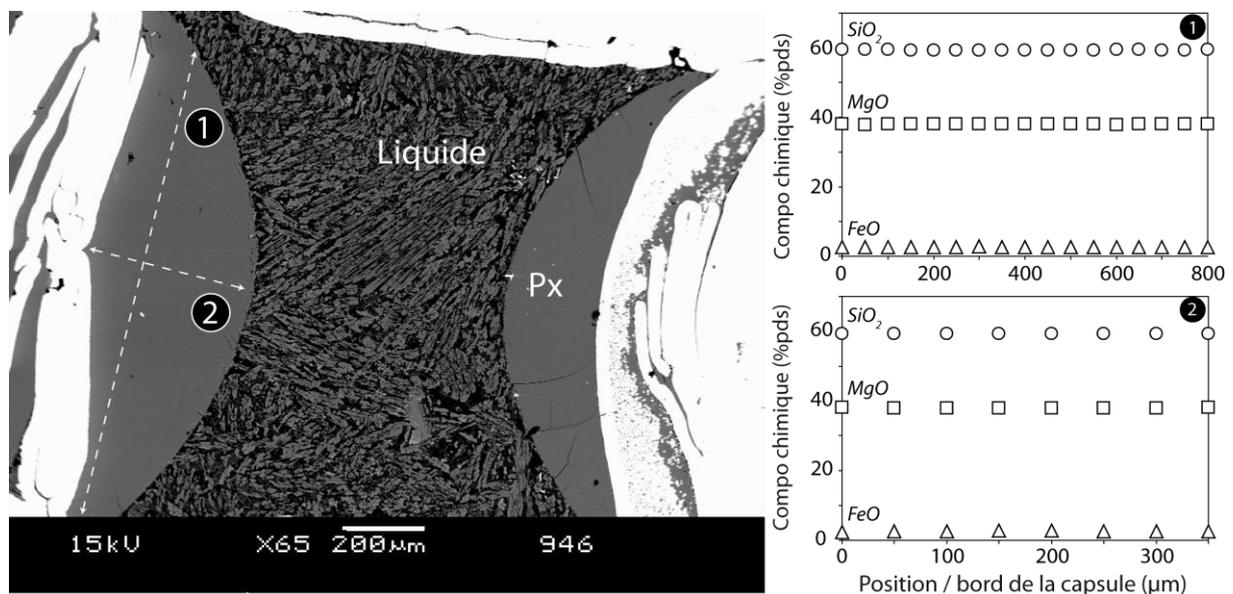


Figure II-15. Photographie BSE acquise au microscope électronique à balayage de l'échantillon #946 (7,5 GPa-1400°C, MFSH). Deux monocristaux de pyroxènes (Px) ont cristallisé aux points les plus froids de la capsule. Le liquide se situe au point le plus chaud. Les droites en pointillés indiquent les profils (1 et 2) effectués à la microsonde électronique et au spectromètre infrarouge. Les analyses ont été acquises par pas de 50 µm. A droite de la photo sont représentées les analyses effectuées à la microsonde électronique selon les profils 1 et 2. L'erreur analytique (3σ) est comprise dans le symbole. Aucune variation de la composition chimique n'est observée dans le grain de pyroxène.

L'homogénéité du monocristal de pyroxène a tout d'abord été testée à la microsonde électronique. Deux profils ont été réalisés dans sa longueur et dans sa largeur, dans les deux cas, au milieu du cristal. Les conditions analytiques ont été optimisées, en augmentant l'intensité du faisceau à 40 nA, afin d'améliorer la résolution des analyses. La figure II-15 présente les résultats des profils de composition chimique.

Aucune variation par rapport au bord de la capsule n'est visible, ce qui implique une parfaite homogénéité du cristal malgré l'existence d'un gradient thermique visible via la texture de l'échantillon.

Le monocristal a ensuite été analysé par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (pour plus de détails sur cette technique, cf. partie II-III-4. *Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier*). Des spectres infrarouges ont été acquis en mode non polarisé le long des deux profils effectués à la microsonde électronique. Les mesures ont été effectuées tous les 50 μm avec une fenêtre d'acquisition de $40 \times 40 \mu\text{m}$, une résolution de 3 cm^{-1} et un balayage de 400 scans pour les spectres de fond et échantillon (figure II-16). Les spectres sont caractéristiques du clinopyroxène, notamment par la présence de bandes OH à haute fréquence à 3603 et 3686 cm^{-1} , très intenses (Bromiley et Bromiley, 2006 ; Withers et Hirschmann, 2007). Les bandes localisés à 3069 et 3362 cm^{-1} sont quant à elles caractéristiques de l'enstatite (Stalder et Skogby, 2002 ; Rauch et Keppler, 2002 ; Mierdel et Keppler, 2004, cf. figure I-16). La signature spectrale des pyroxènes synthétisés dans cette étude est décrite plus en détail dans la partie III-III-2-a) *Signature spectrale des pyroxènes*. Il semble que l'intensité des bandes principales varie légèrement avec la distance par rapport au profil, mais que ce comportement diffère en fonction des bandes OH.

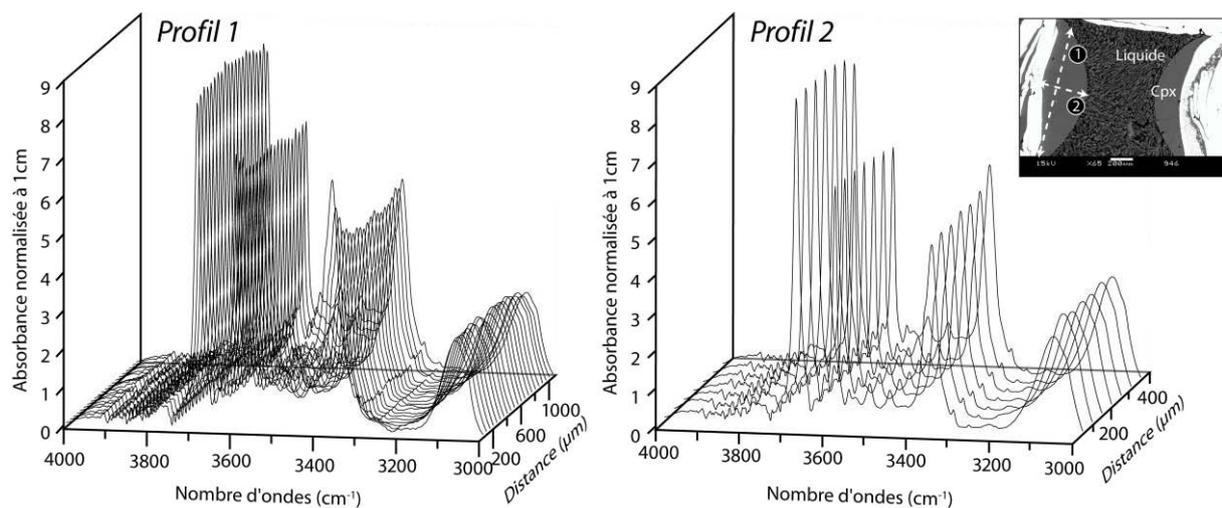


Figure II-16. Série de spectres infrarouges non polarisés, corrigés de l'épaisseur, acquis dans un monocristal de pyroxène de l'échantillon #946 (7,5 GPa-1400°C, MFSH, $277 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les spectres ont été acquis par pas de $50 \mu\text{m}$ dans le sens de la longueur (profil 1) et de la largeur (profil 2). Au vue des bandes d'absorption présentes, le pyroxène correspond à du clinopyroxène.

Après avoir corrigé les spectres de l'épaisseur, ils sont intégrés de telle manière à obtenir des informations sur les quatre bandes principales et sur le spectre total. De plus, les

spectres sont également corrigés de leur ligne de base afin d'obtenir des informations sur la « bande large » située à 3500 cm^{-1} (figure II-17) (cf. II-III-4-c) *Traitements des spectres IR : de l'acquisition à la quantification*).

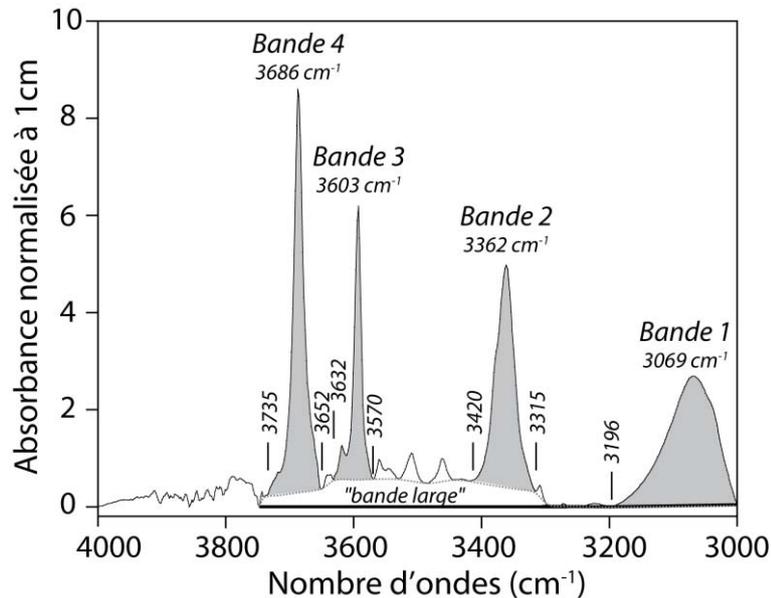


Figure II-17. Exemple de spectre infrarouge non polarisé, corrigé de l'épaisseur, de l'échantillon #946. La droite noire symbolise la correction de ligne de base linéaire. La ligne en pointillés matérialise la correction de ligne de base ne prenant pas en compte la « bande large ». Les bandes 1, 2, 3 et 4 sont soulignées en gris et leurs bornes d'intégration sont notées de part et d'autre.

Les quatre bandes d'absorption principales des spectres infrarouges sont chacune intégrées séparément (figure II-17) : la bande 1 entre 3000 et 3196 cm^{-1} ; la bande 2 entre 3315 et 3420 cm^{-1} ; la bande 3 entre 3570 et 3632 cm^{-1} et la bande 4 entre 3652 et 3735 cm^{-1} . Enfin, la teneur en eau relative aux aires des bandes OH est obtenue à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995) établie pour les pyroxènes et le grenat. Les résultats des profils effectués au spectromètre infrarouge sont présentés figure II-18.

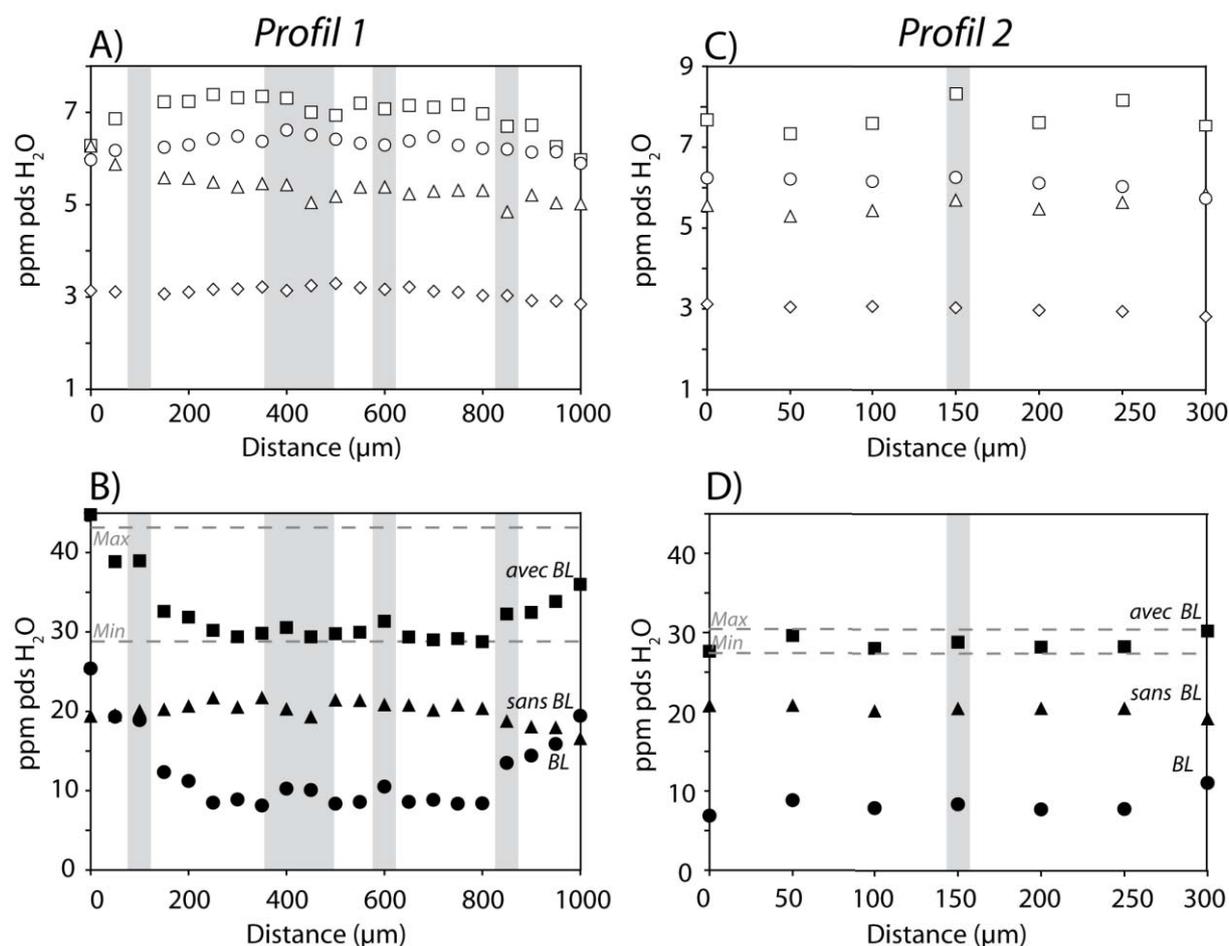


Figure II-18. Evolution de la teneur en eau mesurée dans le monocristal de clinopyroxène de l'échantillon #946, dans le sens de la longueur (profil 1, A et B) et dans le sens de la largeur (profil 2, C et D) à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995) établie pour les clinopyroxènes. Les carrés, cercles, triangles et losanges vides représentent respectivement les bandes 1, 4, 2 et 3 (cf. figure II-17). Les carrés, triangles et ronds pleins représentent respectivement les teneurs en eau obtenues à partir de l'intégration des spectres comprenant la « bande large » (avec BL), sans BL et l'aire de la BL, obtenue par soustraction des deux premiers. Les zones grisées surlignent les analyses comprenant certainement des micro-inclusions, elles-mêmes non visibles au microscope. Les valeurs maximales et minimales des intégrations des spectres avec BB sont indiquées sur les graphes B et D.

Les teneurs en eau obtenues à partir des spectres IR avec la « bande large » (figure II-18 B et D) montrent une évolution assez marquée dans le sens de la longueur du grain (profil 1), alors que dans la largeur (profil 2), les teneurs en eau sont quasiment constantes. Selon le profil 1 les valeurs sont maximales en bordure et minimales au cœur du grain. Les teneurs en eau obtenues à partir de l'intégration de chacune des bandes d'absorption ne montrent pas de variation significative avec la distance par rapport aux bords de la capsule, sauf peut-être la bande 1 située à 3069 cm^{-1} . Toutefois, cette variation est infime et ne représente que 5% du spectre total.

Par ailleurs, le spectre sans la « bande large » suit également cette tendance. En ne tenant pas compte des valeurs aux deux extrémités, à 200 μm des bords du cristal, qui peuvent être causées par des effets de bordure, la variation liée à l'effet du gradient thermique représente 6% de la valeur moyenne. Il faut noter que certains points ont été affectés par quelques micro-inclusions, non visibles au microscope, malgré l'attention particulière portée à éviter tout défaut lors de l'analyse. En dispersant les analyses, il est possible de minimiser le problème du gradient thermique.

II-II-7. Problèmes rencontrés lors des expériences

Plusieurs problèmes ont été rencontrés au cours des expériences. Cette partie les détaille un à un et expose les solutions trouvées pour y remédier.

❖ *Fragilité des échantillons*

Au début de cette thèse, une capsule a été découpée à la scie à fil diamant, en son milieu, afin d'obtenir deux échantillons analysables à partir d'une seule expérience. Un fil de 300 μm de diamètre a été utilisé pour limiter la perte de matière. Lors de la découpe, tous les grains de la capsule ont été arrachés entraînant la destruction de la charge. Ceci peut s'expliquer par l'importance du réseau de joints de grains, du notamment à la présence de fluide dans les expériences. Des problèmes d'arrachement de grains ont également été rencontrés lors du polissage. Pour éviter cela, les échantillons sont imprégnés de colle ou de résine Epoxy puis mis sous vide environ cinq minutes pour permettre à la colle ou à la résine d'imprégner le réseau des joints de grains.

❖ *Capsule fondue*

Les cinq premières expériences réalisées à basse pression, avec l'assemblage 25M, ont toutes échoué. Quelques heures après la chauffe, le voltmètre lisait une importante variation de la tension mesurée aux bornes du four, puis le four et le thermocouple cassaient. Après ouverture de l'assemblage, une bille de platine se trouvait à la place de la capsule (figure II-19). Il s'est avéré que l'emporte pièce utilisé dans la confection de la capsule était légèrement déformé, entraînant un élargissement du diamètre de la capsule réalisée.

Pour loger ces capsules, il était donc été nécessaire de rectifier légèrement la chemise de MgO qui sert d'isolant électrique entre la capsule et le four.

En cours d'expérience, cette chemise s'est brisée car fragilisée, et n'a plus empêché le contact entre le four et la capsule, ce qui a provoqué la fonte instantanée de la capsule et la destruction du four. Le problème a été résolu en changeant le cœur de l'emporte pièce.

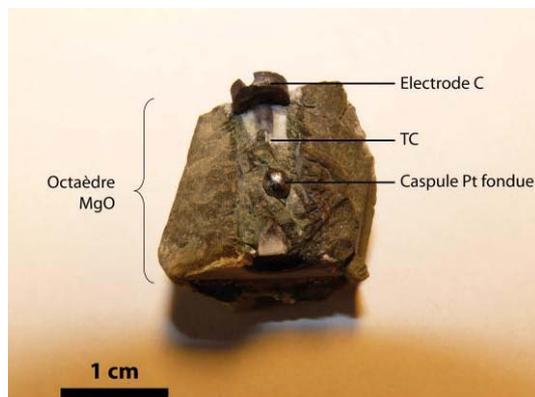


Figure II-19. Photographie de l'expérience #822. L'octaèdre a été ouvert dans sa longueur en fin d'expérience. En son centre on peut apercevoir la capsule de platine fondue, en forme de bille. Sont également visibles sur la photographie, l'emplacement du thermocouple (TC) et l'électrode en graphite (C).

❖ *Blow out*

Les enclumes primaires, le module, le capuchon du module et le plateau central de la presse multi-enclumes peuvent, à la longue, se déformer. Cette déformation très légère ne permet plus à la pression appliquée au centre du module d'être isotrope. Le gradient de pression ainsi généré provoque l'explosion des cubes en carbure de tungstène (« blow out »), subie par les expériences #1049, #1050 et #1051. Cet éclatement s'est matérialisé par :

- ✓ Une chute brutale de la pression au sein de l'assemblage (en moyenne entre 50 et 100 bars),
- ✓ une rupture du thermocouple,
- ✓ des fractures, voire des cassures conchoïdales, dans les cubes en carbure de tungstène.

Les « blow out » subis par les trois expériences n'ont cependant pas provoqué la destruction des fours, le chauffage était donc toujours appliqué. La pression étant régulée automatiquement par l'ordinateur, les expériences ont pu être poursuivies, en vérifiant la stabilité du vérin 1000T et en contrôlant les paramètres de chauffage à l'aide d'expériences précédentes (cf. II-II-5. *Contrôle de la température*). Ces trois échantillons ont ainsi pu être utilisés dans cette étude.

❖ *Problèmes de lecture de thermocouple*

Dans certains cas, le thermocouple ne fonctionne pas, ce qui empêche le contrôle de la température durant le chauffage. Différentes raisons peuvent expliquer ce problème :

- ✓ Les deux fils du thermocouple ne sont pas en contact durant l'expérience,
- ✓ Un « blow out » ou une déformation de l'assemblage peut sectionner le thermocouple.

En contrôlant d'autres paramètres, tels que l'OP, la puissance lue aux bornes du four, la tension ou encore l'intensité des expériences précédentes (*cf.* tableau II-3), il est possible de contraindre la température interne, même sans lecture directe. La figure II-20 présente la comparaison de la puissance électrique délivrée au four (OP) et calculée de deux expériences, l'une ayant été réalisée avec lecture du thermocouple (#1043) et l'autre sans (#1051). L'expérience #1051 montre une variation de la puissance lue aux bornes du four comparable à celle de #1043. Ainsi, il est possible de dire que l'expérience #1051 s'est bien déroulée à 1175°C.

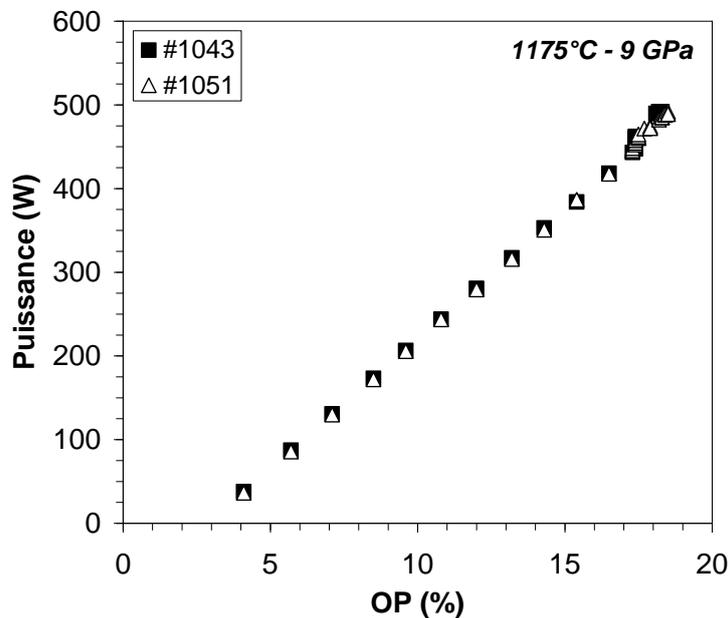


Figure II-20. Comparaison de la puissance électrique délivrée (OP, en %) et de la puissance électrique lue aux bornes du four (en W) des deux expériences #1043 et #1051, réalisées à 1175°C et 9 GPa. L'expérience #1051 s'est effectuée sans contrôle direct de la température. La puissance lue aux bornes du four étant identique à l'expérience #1043 (réalisée avec thermocouple), la température de l'expérience #1051 est de 1175°C, comme #1043.

II-III. Méthodes analytiques

II-III-1. Préparation des échantillons

Une fois l'expérience terminée, la capsule est extraite de l'assemblage. La saturation en eau de l'échantillon est testée en polissant légèrement l'une des extrémités de la capsule et en la plongeant dans un bain d'éthanol. L'apparition de bulles confirme la présence de fluide au sein de la charge (Bali et al., 2008). La capsule entière est ensuite placée dans une résine dentaire qui durcit en l'espace de 40 secondes par rayons ultra violet. L'échantillon est enfin poli à l'aide de papier recouvert de carbure de silicium (1200 et 2400) puis de tapis diamantés (6, 3 et ¼ de microns) jusqu'à l'obtention d'une surface parfaitement lisse et propre, nécessaire aux différentes analyses. La charge se présente sous l'aspect d'un assemblage polycristallin. Le fluide présent au sein de l'échantillon lui confère une porosité le rendant fragile au polissage. Cette étape est donc très délicate, notamment pour le double polissage nécessaire aux analyses infrarouge. Dans certain cas, lorsque l'échantillon perdait des grains ou présentait une grande fragilité, les charges étaient imprégnées d'une goutte de résine Epoxy ou de colle super glue afin de consolider les grains. Les échantillons étaient ensuite placés sous vide pendant cinq minutes pour permettre à la colle ou la résine d'imprégner le réseau des joints de grains. Après polissage, ces échantillons étaient plongés dans un bain d'acétone pure, afin d'effacer toute trace de résine.

Pour réaliser les analyses à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage, les échantillons sont métallisés au graphite pour éviter l'accumulation d'électron lors du bombardement du faisceau à la surface de l'échantillon. Les analyses réalisées à l'aide du microscope électronique à balayage, de la microsonde électronique et du spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier ont été réalisées au Laboratoire Magmas et Volcans.

II-III-2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé lors de cette thèse est de type Jeol JSM-5910 LV. Il est équipé d'un spectromètre à dispersion rapide (EDS Electron Dispersive Spectrometry) et d'un système de micro-analyse PGT. Son utilisation permet, d'une part, une reconnaissance rapide et complète de toutes les phases en présence dans les échantillons, et d'autre part, d'obtenir des informations qualitatives sur la composition des différentes phases.

Le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons incidents provoque son excitation. L'interaction entre l'électron primaire et la matière produit différents signaux récupérés par les détecteurs. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour l'imagerie, les photons X pour l'analyse chimique. Les électrons secondaires permettent d'imager la topographie de la surface de l'échantillon (SEI, Secondary Electron Imagery). Les électrons rétrodiffusés ou BSEI (Back-Scattered Electron Imagery ou BSE) ont une énergie qui dépend directement des numéros atomiques des éléments rencontrés. Plus l'élément sera lourd, plus l'image sera brillante. Les images ainsi acquises rendent compte des contrastes chimiques présents dans la zone étudiée. Enfin, les photons X sont récupérés par le détecteur EDS et fournissent un spectre permettant l'analyse qualitative de l'échantillon. La tension utilisée lors de l'acquisition des photographies est de 15 keV.

II-III-3. Microsonde électronique

II-III-3-a) Présentation générale

La microsonde électronique Cameca SX100 (figure II-21) a été utilisée afin de réaliser des analyses quantitatives ponctuelles des différentes phases en présence dans les échantillons. Cette technique non destructive est basée sur l'émission de photons X, induite par les transitions électroniques provoquées par le bombardement d'électrons fortement accélérés à la surface de l'échantillon. Elle est équipée de quatre spectromètres à dispersion d'onde (WDS) permettant une micro-analyse précise d'un grand nombre d'éléments. Chaque spectromètre est équipé d'un ou de plusieurs cristaux de diffraction, dédiés à l'analyse d'un certain nombre d'éléments (tableau II-4). Lors de cette étude, les éléments majeurs Mg, Si et Al ont été analysés à l'aide du cristal TAP (*phtalate acide de thallium*) et le fer à l'aide du cristal LLIF (*fluorure de lithium*).

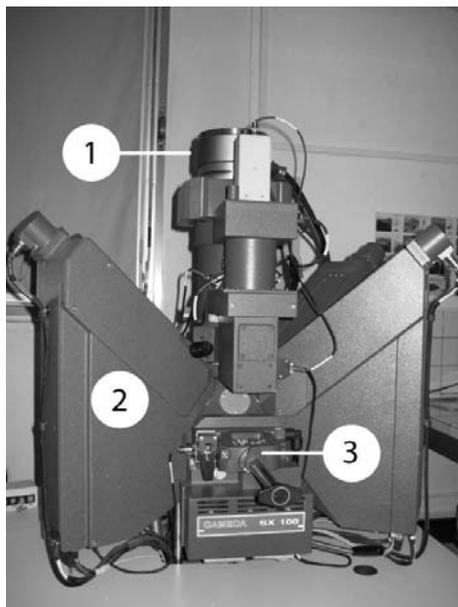


Figure II-21. Photographie de la microsonde électronique Cameca SX100 du Laboratoire Magmas et Volcans : 1) canon à électrons, 2) spectromètres à dispersion d'onde (x4) et 3) sas d'insertion comprenant le porte-échantillon.

II-III-3-b) Conditions d'analyse à la microsonde électronique

L'ensemble des conditions analytiques utilisées lors des séances microsonde sont résumées dans le tableau II-4. Des temps de comptage de 10 et 20 secondes ont été utilisés pour les analyses respectives du Si et du Mg et du Fe, dans l'olivine, le pyroxène, le spinelle et le grenat. Le magnésium et le fer sont comptés deux fois plus longtemps que le silicium pour améliorer la précision sur le calcul du Mg# des phases cristallines. Le temps de comptage de l'Al varie en fonction de la phase analysée : dans les phases alumineuses, il est de 30 secondes. Dans l'olivine et le pyroxène, l'Al est présent en traces. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit de cet élément, le temps de comptage est optimisé à 50 secondes.

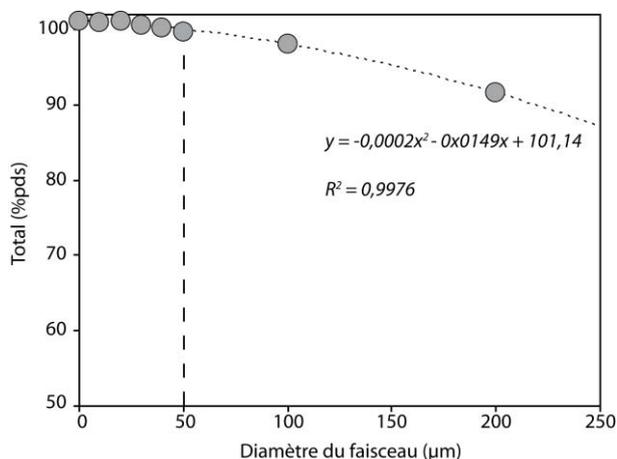
Des analyses ponctuelles ont été effectuées sur les grains afin de tester l'homogénéité chimique des échantillons. La composition des liquides présents dans les échantillons a été obtenue en effectuant des analyses à l'aide d'un faisceau défocalisé de 10 à 50 μm de diamètre, ou à l'aide de cartographies quantitatives. Les olivines, les pyroxènes et les phases alumineuses ont été analysés avec un courant de 15 nA et une tension de 15 keV. Le liquide a été analysé avec les mêmes conditions que les minéraux.

Tableau II-4. Conditions analytiques utilisées pour les mesures des concentrations en éléments majeurs des olivines, des pyroxènes, des phases alumineuses (spinelles et grenats) et des liquides, réalisées à la microsonde électronique du Laboratoire Magmas et Volcans.

Programme	Taille du faisceau (µm)	Cristal	Élément	Temps de comptage (sec)	Standard
OlivineAl (olivine)	Ponctuel (2)	TAP	Si	10	Olivine SC
			Mg	20	Forstérite
			Al	50	Al ₂ O ₃
		LLIF	Fe	20	Fayalite
SilicateAl (opx)	Ponctuel (2)	TAP	Si	10	Wollastonite
			Mg	20	Forstérite
			Al	50	Al ₂ O ₃
		LLIF	Fe	20	Fayalite
Grenat (phases Al)	Ponctuel (2)	TAP	Si	10	Wollastonite
			Mg	20	Forstérite
			Al	30	Pyrope
		LLIF	Fe	20	Fayalite
Liquide	Defocalisé (10-50) ou cartographie	TAP	Si	10	Wollastonite
			Mg	20	Forstérite
			Al	50	Al ₂ O ₃
		LLIF	Fe	20	Fayalite

La taille du faisceau est adaptée à la taille des cristaux de trempe. En effet, selon les échantillons, la taille des dendrites varie de quelques microns à plusieurs centaines de microns (cf. III-I-3. Textures et structures des liquides). Dans le cas des liquides constitués de micro dendrites, la composition du liquide est obtenue en utilisant un faisceau défocalisé dont le diamètre ne dépasse pas 50 µm. Au-delà de cette taille, la perte du signal dépasse 2% relatif (figure II-22).

Figure II-22. Evolution du total (en %pds) d'une analyse microsonde en fonction du diamètre du spot d'analyse. Au-delà de 50 µm de diamètre, le bouclage de l'analyse diminue fortement suite à l'importante perte de signal.



Lorsque les cristaux de trempe font plus de 100 μm , analyser la composition du liquide à l'aide d'un faisceau défocalisé pourrait entraîner une erreur trop importante, car les corrections ZAF (effet du numéro atomique Z, effet de l'absorption des photons par la matrice A, effet de la fluorescence F) des différentes phases constituant les dendrites, peuvent ne pas être prises en compte. L'analyse par spot défocalisé peut également apporter un biais au niveau de l'échantillonnage de la composition totale du liquide. Les liquides sont donc analysés en effectuant des cartographies quantitatives. L'avantage de cette technique est que l'on peut analyser des zones couvrant la quasi-totalité des zones de liquide. Les cartographies se font par balayage du faisceau d'analyse, ce qui permet une grande précision. Ainsi, il est possible d'analyser des poches de liquide très réduites. La figure II-23 montre un exemple de cartographie quantitative réalisée sur un échantillon synthétisé à haute pression (#1033, 7,5 GPa-1400°C, MFSH). La zone à analyser est tout d'abord définie (longueur et largeur de la zone de travail, intervalle d'analyse). Cette zone correspond à la totalité de l'image dans cet exemple. Une fois la cartographie acquise, l'opérateur sélectionne la zone d'intérêt à quantifier, délimitée sur la figure par la ligne rouge. Le programme moyenne les analyses ponctuelles contenues dans la zone sélectionnée et fournit les informations quantitatives sur sa composition chimique.

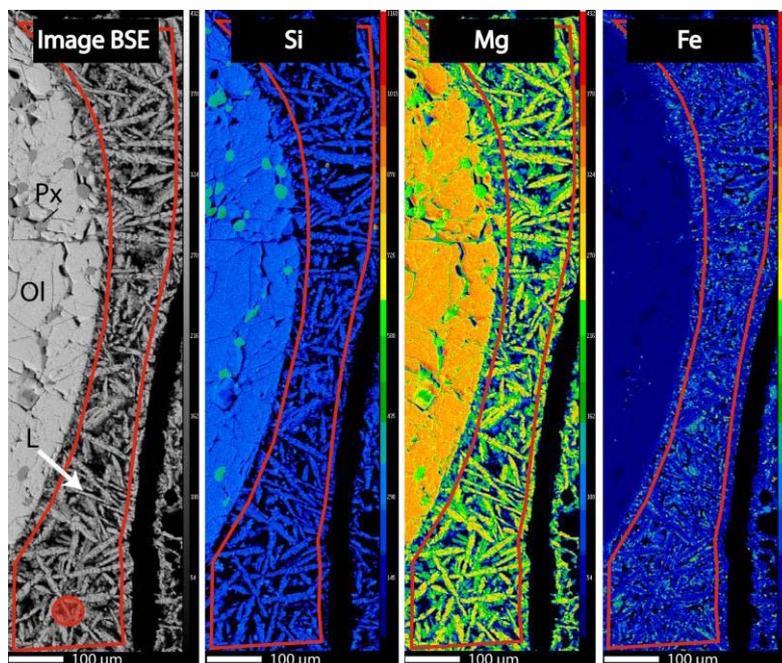


Figure II-23. Cartographie quantitative réalisée à la microsonde électronique sur l'échantillon #1033 (7,5 GPa-1400°C, MFSH). De gauche à droite : image BSE, cartographies élémentaire du silicium, du magnésium et du fer. La ligne rouge délimite la zone à l'intérieur de laquelle les analyses sont moyennées pour obtenir la composition chimique du liquide. Le rond rouge sur la photo BSE représente un faisceau de 50 μm de diamètre. Ol : olivine ; Px : pyroxène ; L : liquide.

La figure II-24 montre que l'utilisation d'une méthode ou l'autre n'a pas d'influence sur les concentrations obtenues. En effet, les données obtenues à l'aide des deux méthodes, sur sept échantillons synthétisés à différentes pressions et températures, s'alignent sur une droite 1 : 1.

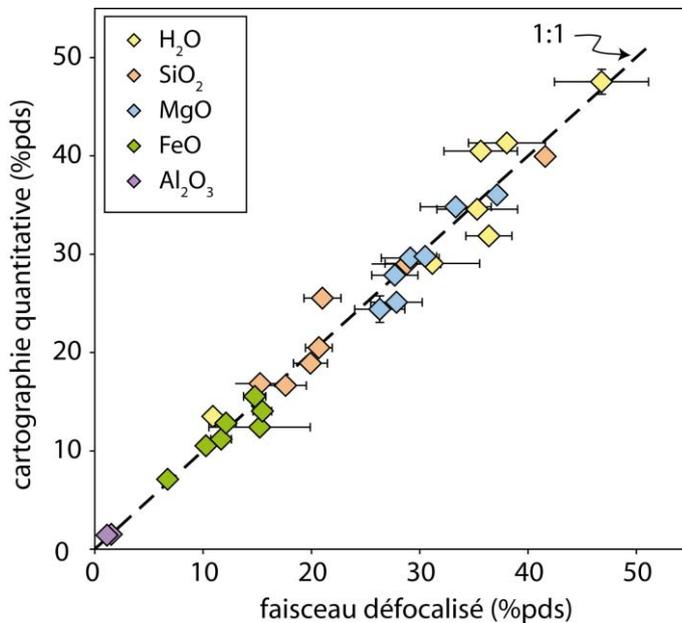


Figure II-24. Comparaison entre les compositions chimiques de différents liquides obtenus à l'aide d'un faisceau défocalisé et de la cartographie quantitative à la microsonde électronique. Les données se placent sur une droite 1 : 1 indiquant la très bonne corrélation entre les deux méthodes d'analyse. Les barres d'erreur représentent 2σ

II-III-4. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

Il existe de nombreuses techniques analytiques permettant de déterminer la concentration en eau de minéraux hydratés lorsque celle-ci atteint plusieurs dizaines de pourcentage poids, telles que la perte au feu, la titration Karl-Fisher, ou même par analyses précises à la microsonde électronique. Cependant, ces techniques ne permettent pas de déterminer de manière précise les teneurs en eau des minéraux nominalement anhydres du manteau étant donné les très faibles concentrations en H₂O envisagées (de la dizaine de partie par million poids - ppm pds - à moins d'un pourcentage poids - %pds). De plus, ce sont des techniques globales qui nécessitent une quantité importante d'échantillon. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est devenue une des méthodes les plus employées pour détecter et quantifier les hydroxyles dans les minéraux nominalement anhydres en raison de sa grande sensibilité, de sa facilité et rapidité d'utilisation, de son prix et de sa résolution spatiale. L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite une taille de grain suffisante afin de permettre une épaisseur d'échantillon suffisante pour l'analyse.

II-III-4-a) Présentation générale

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode très sensible pour détecter la présence d'eau dans les minéraux. Cette technique permet à la fois de fournir une information sur la concentration, mais également sur la nature des défauts hydroxyles et permet la localisation du proton au sein même de la structure minéralogique. Dans le cas de notre étude, la spectroscopie infrarouge a été employée afin de déterminer les concentrations en hydroxyles des olivines et des pyroxènes à partir des vibrations fondamentales des liaisons OH (élongation = « stretching »). Cette technique analytique, non destructive, est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par les molécules de l'échantillon « transparent », qui provoque ces vibrations. Ainsi, lors de l'émission d'un rayonnement infrarouge au travers d'un échantillon, le détecteur recueille un signal d'intensité I , inférieur au signal incident d'intensité I_0 . Le domaine infrarouge se situe entre 14000 et 10 cm^{-1} et se compose de trois régions résumées dans la figure II-25 :

- ✓ Le proche infrarouge (NIR) compris entre 14000 à 4000 cm^{-1} ($0,7$ à $2,5\text{ }\mu\text{m}$) ; qui correspond aux harmoniques ou aux combinaisons des bandes fondamentales d'absorption dans l'infrarouge moyen, principalement des bandes impliquant l'hydrogène.
- ✓ Le moyen infrarouge (MIR) compris entre 4000 à 400 cm^{-1} ($2,5$ à $25\text{ }\mu\text{m}$) ; qui contient les bandes d'absorption fondamentales des modes de vibration d'élongation des liaisons OH entre 3000 et 4000 cm^{-1} , mais également les bandes liées aux vibrations des liaisons SiO, entre 1600 et 2200 cm^{-1} .
- ✓ L'infrarouge lointain compris entre 400 à 10 cm^{-1} (25 à $1000\text{ }\mu\text{m}$) ; qui est associé aux vibrations oxygène-métal et assimilés (Mg-O, Fe-O...) et aux déformations complexes des unités polymérisées.

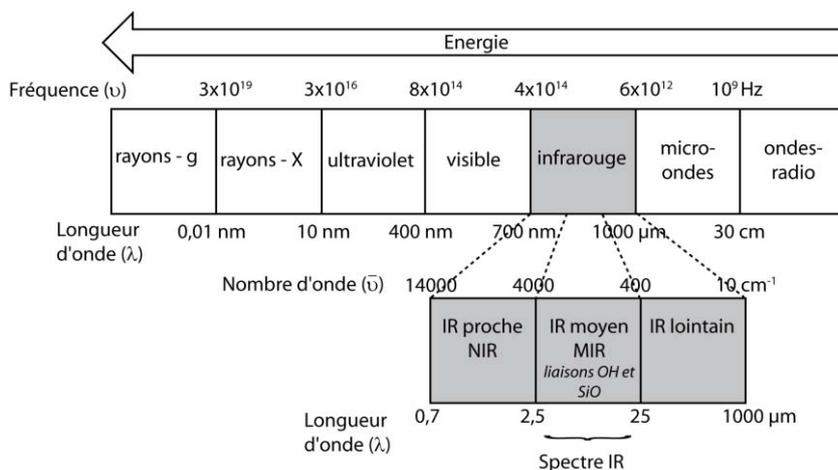


Figure II-25. Spectre électromagnétique comprenant la région du rayonnement infrarouge comprise entre $0,7$ et $50\text{ }\mu\text{m}$ de longueur d'onde.

Les spectres infrarouges à Transformée de Fourier polarisés et non polarisés ont été acquis à l'aide d'un spectromètre infrarouge Vertex 70 de marque Bruker, équipé d'un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide, couplé à un microscope optique Hyperion équipé d'un objectif $\times 15$ et d'un condenseur $\times 15$. Ce dernier permet une visualisation précise de l'échantillon lors des acquisitions (figure II-26). La polarisation du rayonnement infrarouge est produite à l'aide d'un polariseur KRS-5 placé entre la source et l'échantillon.

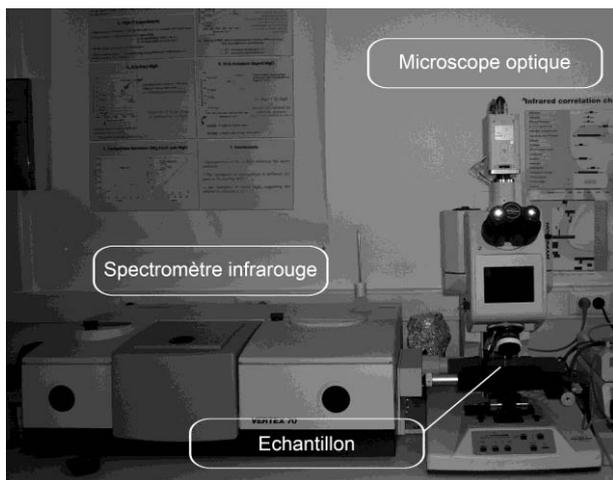
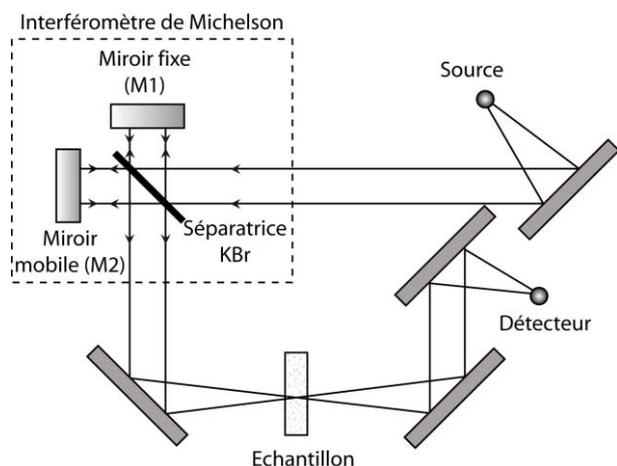


Figure II-26. Photographie du spectromètre infrarouge Vertex 70 couplé au microscope optique Hyperion du La boratoire Magmas et Volcans.

II-III-4-b) Principe du spectromètre

Le spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier est constitué d'une source, d'un détecteur et d'un interféromètre de Michelson. Ce dernier est l'élément charnière du dispositif. Il est composé d'une séparatrice semi-réfléchissante, d'un miroir fixe et d'un miroir mobile. La figure II-27 schématise son principe de fonctionnement.

Figure II-27. Schéma du principe du spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier. La trajectoire du rayonnement infrarouge, entre l'interféromètre et l'échantillon, est symbolisée par les droites fléchées.



La source émet un rayonnement infrarouge qui est envoyé sur un interféromètre. Celui-ci est décomposé en deux faisceaux à l'aide d'une séparatrice et de deux miroirs, l'un mobile et l'autre fixe. La recombinaison de ces deux faisceaux donne, grâce à des interférences constructives et destructives, un interférogramme qui exprime l'intensité du signal en fonction du temps. Ce signal est ensuite envoyé à travers l'échantillon par l'intermédiaire d'un microscope équipé d'un détecteur. Le signal récupéré est ensuite traité informatiquement afin d'obtenir par Transformée de Fourier un spectre de l'absorbance en fonction du nombre d'ondes.

II-III-4-c) Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification

Le traitement des spectres infrarouges s'effectue en plusieurs étapes : après acquisition en mode polarisé ou non polarisé, les spectres sont corrigés de l'atmosphère, coupés selon la région d'intérêt (autour des bandes d'absorption des liaisons OH), corrigés de l'épaisseur et corrigés de leurs lignes de base. Le choix de la correction de la ligne de base est discuté en détail. Les spectres sont enfin intégrés et les teneurs en eau sont quantifiées, selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log(I/I_0) = \varepsilon \times l \times C \quad [\text{II-2}]$$

Où A correspond à l'aire de la bande dans la région d'intérêt (corrigée de la ligne de base), I_0 est l'intensité du signal incident, I est l'intensité du signal recueilli par le détecteur, ε ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-2}$), est le coefficient d'absorption molaire intégral et dépend de la phase minérale traversée (tableau II-5), l (cm), est l'épaisseur du matériau traversé et C (mol.L^{-1}), est la concentration molaire de la solution.

❖ *Acquisition*

L'échantillon double poli est déposé sur une pastille de fluorure de calcium (CaF_2) monocristallin. Ce matériau est choisi comme support car il possède une large gamme passante dans le domaine infrarouge, ce qui le rend transparent au faisceau incident. Les échantillons très fins sont déposés dans une goutte de trichlorofluoroéthylène afin d'éliminer les franges d'interférences dues au phénomène d'autoréflexion au sein des cristaux. L'acquisition du bruit de fond (ou « background ») se fait au travers de la pastille de CaF_2 . Il est soustrait automatiquement au spectre échantillon.

L'acquisition du background se fait environ toutes les heures. Afin de réduire au maximum les variations de conditions atmosphériques, l'échantillon est partiellement isolé de l'air ambiant par un cache en plexiglas.

Le nombre de balayages du miroir mobile (ou scans), accumulés pour chaque spectre de fond et d'échantillon, varie entre 500 et 2000. L'augmentation du nombre de scans améliore le rapport signal sur bruit et est donc indispensable dans l'analyse d'échantillons présentant de faibles teneurs en eau. En contrepartie cela augmente le temps d'acquisition. La résolution spectrale est fixée à 2 cm^{-1} pour tous les spectres. L'acquisition d'un spectre IR, avec une résolution de 2 cm^{-1} et 600 scans dure environ huit minutes.

Un système de diaphragme en couteau (« knife edge ») monté sur le microscope optique permet à l'opérateur de sélectionner la zone d'analyse. La dimension de cette fenêtre d'acquisition définit la résolution spatiale de l'analyse. Plus la fenêtre est grande, plus le signal sera de meilleure qualité. Dans cette étude, elle varie entre 30×30 et $50 \times 50 \text{ }\mu\text{m}$, en fonction de la taille des grains.

Les spectres infrarouges (IR) ont été acquis en mode polarisé et en mode non polarisé.

❖ *Orientation des spectres*

Dans le cas de minéraux anisotropes tels que l'olivine et le pyroxène, il est nécessaire d'effectuer des mesures dans de multiples directions optiques afin d'obtenir une information sur leurs teneurs en eau totales (Libowitzky et Rossman, 1996). Théoriquement, les mesures sont réalisées parallèlement aux trois directions cristallographiques, [100], [010] et [001], à l'aide d'une lumière polarisée de manière linéaire. Dans ce cas, les absorbances sont sommées afin d'obtenir l'absorbance totale :

$$Abs_{tot} = \frac{1}{t} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_{[100]} d\nu + \frac{1}{t} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_{[010]} d\nu + \frac{1}{t} \int_{\nu_1}^{\nu_2} Abs_{[001]} d\nu \quad [\text{II-3}]$$

Où ν_1 et ν_2 correspondent aux nombres d'ondes (en cm^{-1}) encadrant la région des bandes OH, t (cm) est l'épaisseur traversée et $A_{[100]}$ est l'absorbance obtenue à l'aide de la lumière polarisée dans la direction [100], etc. Cette équation est spécifique à l'intégration des bandes OH dans le cas d'un cristal orthorhombique avec la lumière E polarisée dans les directions [100], [010] et [001] (E//[100], E//[010] et E//[001]). Or, les échantillons synthétiques de cette thèse sont constitués de grains d'olivine et de pyroxène orientés de manière aléatoire.

Etant donné que nous avons accès au plan d'un cristal (correspondant à la surface polie de la charge), les mesures sont donc effectuées dans les deux positions d'extinction du grain (lorsque celui-ci s'éteint) avec le vecteur électrique du rayonnement infrarouge parallèle à l'un des axes de l'optique (Libowitsky et Rossman, 1996). Lorsque le grain ne s'éteint pas, le polariseur est orienté à 0° et 90° par rapport à l'axe du microscope. Afin d'obtenir une bonne statistique pour la quantification, cinq grains de chaque phase sont analysés au minimum, donnant ainsi au moins dix spectres polarisés à 0° et à 90°.

La détermination de l'orientation des spectres IR acquis en mode polarisé s'effectue à l'aide des bandes de combinaison des liaisons Si-O. Ces bandes de combinaison (ou harmoniques) sont comprises entre 1600 et 2000 cm^{-1} , et sont directement reliées à la structure du silicate. Elles permettent ainsi d'identifier l'axe cristallographique selon lequel l'acquisition a été effectuée (Jamtveit et al., 2001). En comparant les spectres échantillons d'olivine polarisés (dont l'orientation est inconnue) aux spectres standards polarisés acquis dans un échantillon préalablement orienté (forstérite pure synthétique, Nathalie Bolfan-Casanova, communication personnelle), il est possible de remonter à l'orientation des spectres polarisés des échantillons orientés de manière aléatoire a priori (figure II-28). Trois des dix spectres polarisés de l'olivine, acquis pour chaque échantillon, sont ainsi sélectionnés selon la ressemblance de leurs bandes Si-O avec celles des spectres des standards orientés, acquis dans les trois directions de l'espace. La somme des trois absorbances obtenues à partir des spectres échantillons donne la teneur en eau dans l'olivine.

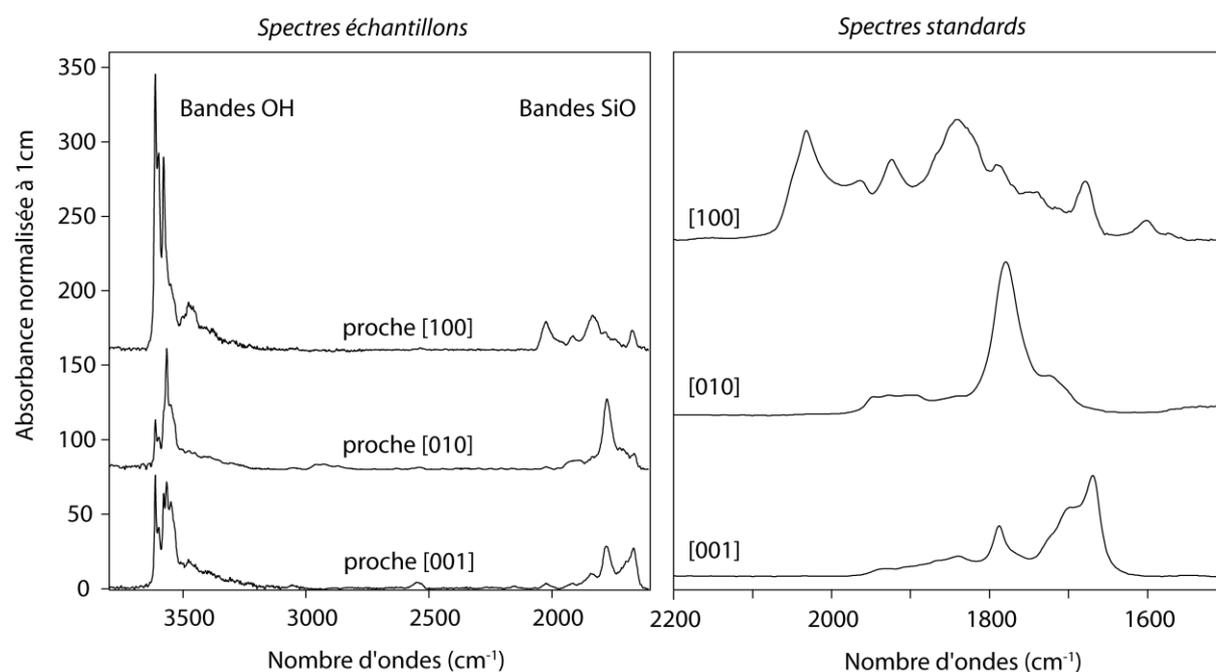


Figure II-28. Exemple de trois spectres IR polarisés acquis dans trois grains d'olivine orientés de manière aléatoire d'un même échantillon. A droite de la figure sont représentés les spectres IR polarisés acquis dans les trois directions cristallographiques du standard orienté de forstérite pure (N. Bolfan-Casanova, communication personnelle), et centrés sur les bandes de combinaison SiO. Les spectres échantillons ont pu être orientés par comparaisons de leurs bandes SiO avec le standard.

Les spectres échantillons acquis dans le pyroxène n'ont pu être comparés à un standard orienté. L'orientation des spectres a donc été choisie toujours à l'aide des bandes de combinaison des liaisons SiO, en choisissant les trois signatures les plus différentes les unes des autres. Les orthopyroxènes et les clinopyroxènes possèdent des bandes de combinaison identiques. La figure II-29 présente un exemple de trois spectres polarisés dont la signature des liaisons SiO varie fortement d'un spectre à l'autre. Stalder et Skogby (2002), Stalder (2004) et Stalder et al. (2005) effectuent des mesures infrarouges polarisées dans des grains d'orthopyroxène orientés. Ces auteurs déterminent que la composante [001] représente 60 à 65 % de la teneur en eau totale. De plus, Skogby et al. (1990) déterminent, à partir d'orthopyroxènes naturels orientés, que la composante [100] est proche de la composante [010]. Les spectres présentés dans cette figure répondent à ces conditions. Tous les spectres IR acquis dans le pyroxène ont ainsi été comparés à ceux-ci. Il n'a toutefois pas été possible de distinguer les spectres orientés selon [100] de ceux orientés selon [010].

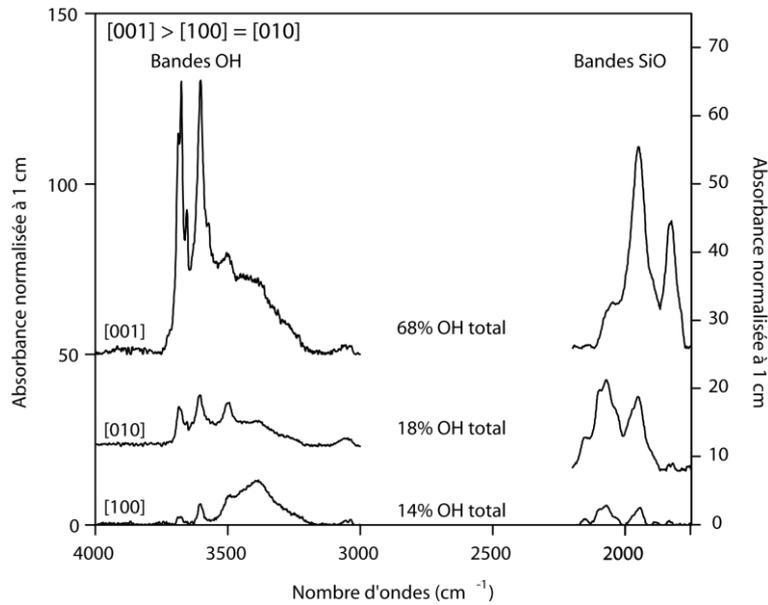


Figure II-29. Exemple de trois spectres IR acquis dans trois grains de clinopyroxènes orientés de manière aléatoire d'un même échantillon. Les bandes SiO des trois spectres montrent une signature différente et sert de standard à l'orientation de tous les spectres acquis dans les pyroxènes de cette étude. L'échelle des bandes SiO a été divisée par deux pour permettre une meilleure visualisation. Le spectre en haut correspondrait à la composante [001] car il représente plus de 60% de la teneur en eau totale obtenue par l'addition des trois spectres.

Afin de tester cette méthode, visant à déterminer l'orientation des spectres IR en fonction de leurs bandes de combinaison Si-O, des mesures IR non polarisées ont également été effectuées sur plusieurs échantillons, à la fois dans l'olivine et le pyroxène. Il est possible de remonter à la teneur réelle en eau des échantillons à partir des spectres IR non polarisées, mais pour cela, au moins dix analyses sont nécessaires dans les deux phases pour permettre une bonne statistique (Kovacs et al., 2008). Selon ces auteurs, si l'absorbance maximum obtenue par lumière polarisée est inférieure à environ 0,3, ou si le rapport des absorbances maximum et minimum est proche de l'unité, alors la moyenne de l'absorbance non polarisée de grains orientés de manière aléatoire est égale à 1/3 de l'absorbance totale, définie comme étant la somme des trois principales absorbances obtenues le long des axes cristallographiques :

$$Abs_{NP}^{moy} = \frac{1}{3}(Abs_{[100]} + Abs_{[010]} + Abs_{[001]}) = \frac{1}{3} Abs^{tot} \quad [II-4]$$

Les teneurs en eau obtenues en moyennant les absorbances des spectres non polarisés sont comparés graphiquement à celles obtenues par la somme des absorbances des trois spectres polarisés choisis. La figure II-30 compare les teneurs en eau obtenues en mode

polarisé, multipliées par trois, et non polarisé dans l'olivine et le pyroxène dans plusieurs échantillons, présentant de faibles et fortes teneurs en eau. Les points se placent sur une droite de coefficient directeur de 1. La relation proposée par Kovacs et al. (2008) est validée, ceci confirme la méthode de quantification précédemment détaillée.

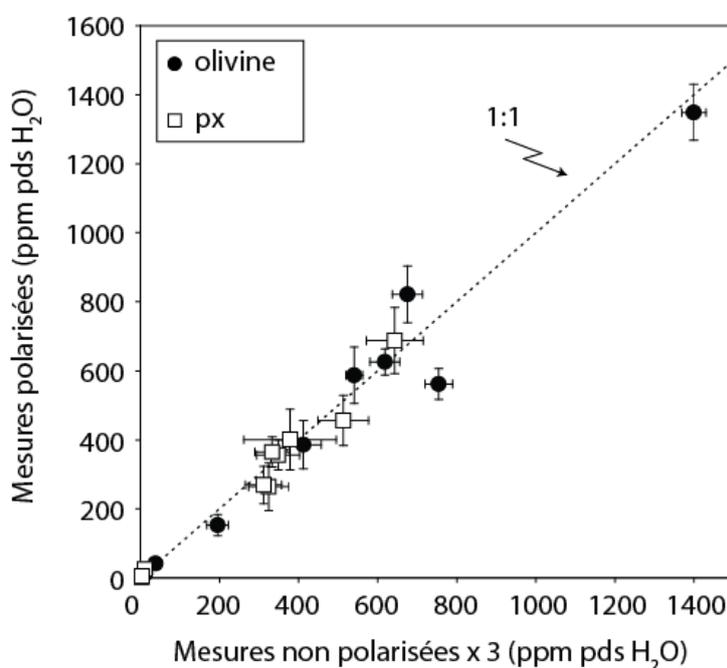


Figure II-30. Comparaison des teneurs en eau (en ppm pds H₂O) obtenues par spectroscopie infrarouge en mode polarisé (multipliées par trois) et non polarisé dans l'olivine et le pyroxène. Les points se placent sur une droite de régression de coefficient 1. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type par rapport à la moyenne des teneurs en eau obtenues par spectroscopie IR non polarisée.

❖ *Traitement des spectres*

Le protocole de traitement de spectres, décrit ci-dessous, est suivi pour tous les spectres, acquis en mode polarisé ou non polarisé.

Correction atmosphérique. Les spectres bruts sont tout d'abord corrigés des conditions atmosphériques qui fluctuent au cours de l'acquisition, à l'aide du spectre background, comme expliqué ci-dessus.

Coupe. Les spectres sont ensuite coupés autour de la région d'intérêt, comprenant les bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons OH (entre 4000 et 3000 cm⁻¹).

Correction de l'épaisseur. Les spectres sont ensuite corrigés de l'épaisseur de l'échantillon traversée par le rayonnement IR. L'épaisseur des échantillons est déterminée à l'aide d'un comparateur numérique et la mesure est effectuée de nombreuses fois pour

vérification. L'erreur sur l'épaisseur est de l'ordre de 1 à 10 μm . Ils sont normalisés au centimètre :

$$\text{Spectre} = \text{Spectre} \times \frac{10000}{\text{épaisseur}(\mu\text{m})} \quad [\text{II-5}]$$

Correction de la ligne de base – cas de la « bande large ». Les spectres sont ensuite corrigés de leurs lignes de base. Cette étape est critique et représente la plus grande source d'erreur dans le traitement des spectres, et demande ainsi une attention toute particulière. Les spectres IR présentent une bande de forte longueur d'onde, centrée sur 3500 cm^{-1} . Cette bande a déjà été observée par de nombreux auteurs mais, selon les publications, elle est ou non prise en compte dans l'intégration des spectres IR. Il est donc nécessaire de contraindre cette bande car, dans cette thèse, elle contribue de 20 à 70% à l'aire mesurée sous les spectres, et donc à la teneur en eau quantifiée in fine. La figure II-31 présente les deux méthodes de correction de la ligne de base d'un spectre polarisé dans la direction [100] d'une olivine, afin d'en retirer les informations sur cette « bande large ». Les spectres sont corrigés de leurs ligne de base, en gardant ou non la « bande large », puis sont soustraits afin d'obtenir l'aire de cette bande.

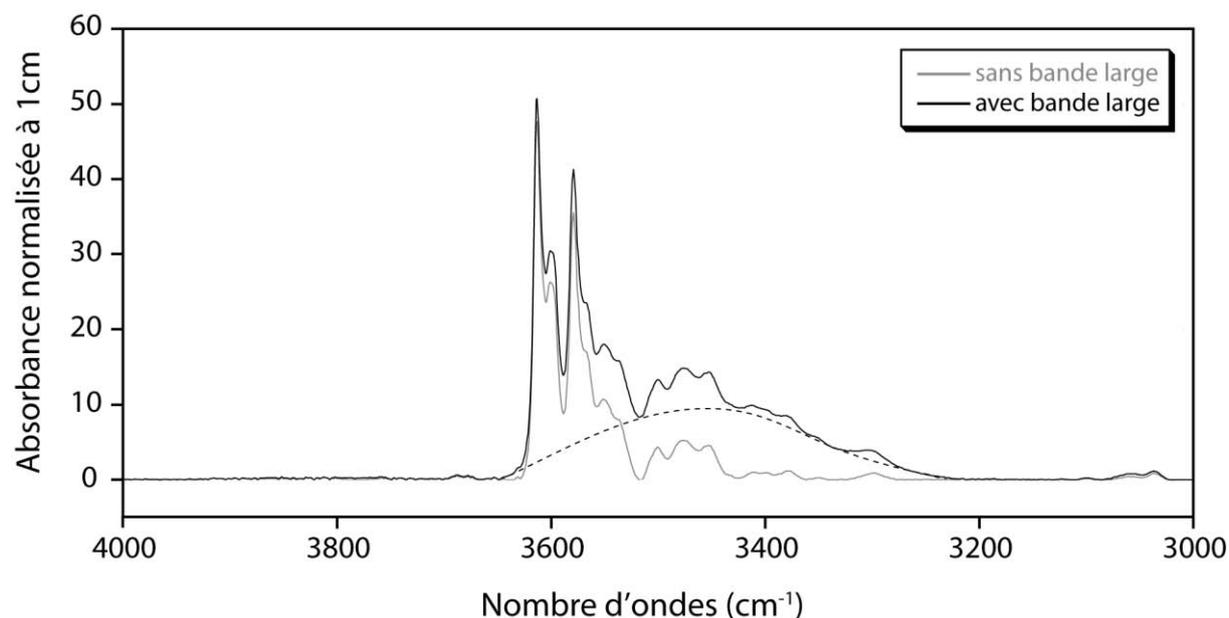


Figure II-31. Spectres IR polarisés dans la direction [100], centrés sur la région $3000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ d'une olivine de l'échantillon #949 (7,5 GPa – 1175°C, MFSH, 195 μm d'épaisseur). Les spectres sont normalisés à 1 cm et une correction linéaire de leurs lignes de base a été effectuée. En noir, le spectre corrigé de la ligne de base prenant en compte la « bande large », en gris, sans la « bande large ». La « bande large » est matérialisée en pointillés.

Pour savoir si cette bande doit être prise en compte dans l'intégration du spectre, il est nécessaire de comprendre si cette bande est intrinsèque à l'échantillon ou si elle est due à la présence d'impuretés lors de l'analyse.

La « bande large » pourrait être due à la présence d'eau fluide contenue dans une inclusion ou dans un joint de grain, pouvant être traversés lors de l'analyse. L'analyse de l'échantillon #946 (utilisé pour l'estimation de l'effet du gradient thermique sur la teneur en eau dans les échantillons, *cf. II-II-6-b) Effet du gradient thermique sur la teneur en eau*) montre cependant la présence de cette bande. Or, le grain étudié est propre et transparent. Il est clair qu'aucun joint de grain n'a été traversé lors de l'analyse de cet échantillon. Seules quelques analyses montrent l'influence de micro-inclusions, non visible au microscope. Il est également possible d'observer une évolution de l'aire de cette bande en fonction du gradient thermique (*cf. figure II-18*). Par ailleurs, cette bande apparaît systématiquement, quelque soit l'échantillon analysé ou le grain. Dans le cas d'une origine extrinsèque, elle devrait s'observer de manière ponctuelle.

Afin de confirmer l'origine intrinsèque de cette bande, et donc de conclure sur le fait de prendre en compte ou non cette bande dans l'intégration du spectre, l'évolution de la teneur en eau relative à la « bande large » est étudiée en fonction de l'orientation des grains d'olivine (figure II-32). La teneur en eau relative à la « bande large » montre une évolution en fonction de l'orientation cristallographique avec des teneurs maximales selon la direction [100] et minimales selon la direction [001]. De plus, cette figure illustre un effet de la pression sur cette « bande large » avec des teneurs en eau multipliées par 5 entre 2,5 et 9 GPa. Il faut noter que la pente des droites de régressions linéaires, tracées entre les trois directions cristallographiques, augmente légèrement avec la pression. Enfin, l'importance de cette bande diminue à mesure que la température augmente, pour une même pression. Le comportement de cette bande en fonction de facteurs tels que l'orientation cristallographique, la pression ou la température indiquerait que la « bande large » est de nature intrinsèque et qu'elle doit par conséquent être prise en compte dans le traitement des spectres IR.

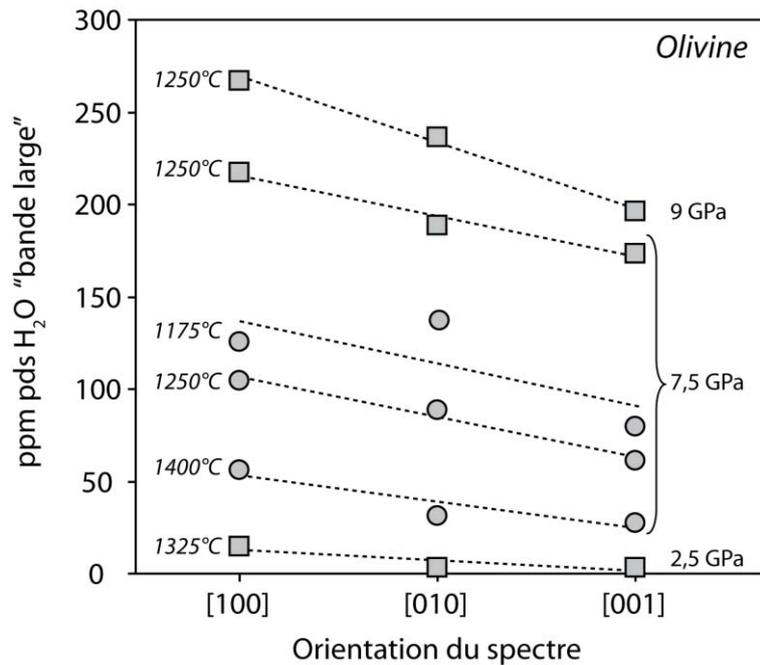


Figure II-32. Évolution de la teneur en eau relative à la « bande large » en fonction de l'orientation des grains d'olivine dans six échantillons. Les carrés et les cercles représentent respectivement les données obtenues dans le système MFSH et MFASH. Les teneurs en eau ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (2003) (cf. ci-dessous, quantification des spectres infrarouges).

Des oscillations non régulières en amplitude et en fréquence peuvent apparaître au niveau du bruit de fond (figure II-33). Ces oscillations peuvent entraîner un biais lors de la correction de la ligne de base des spectres si elles ne sont pas enlevées. Une fonction sinusoïdale, dont l'amplitude et la période sont contrôlées et adaptées au spectre à traiter, est soustraite au spectre échantillon permettant de diminuer au maximum les oscillations. Cette correction est appliquée visuellement.

Les spectres sont enfin intégrés entre 3750 et 3000 cm^{-1} , dans le cas des orthopyroxènes, et entre 3650 et 3000 cm^{-1} , dans le cas des olivines, afin d'obtenir l'aire du spectre reliée aux bandes OH.

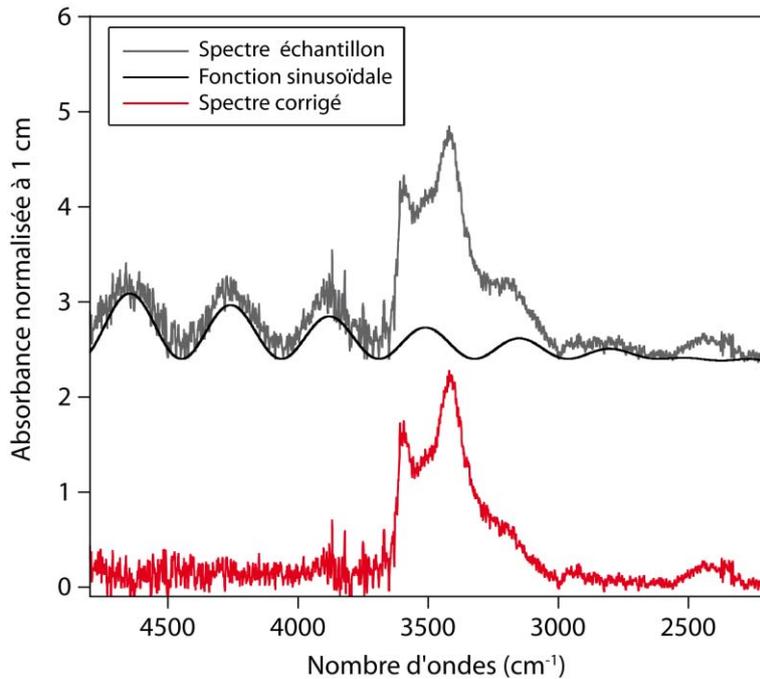


Figure II-33. Correction des oscillations observées au niveau du bruit de fond d'un spectre IR (clinopyroxène, #1032a, 7,5 GPa – 1325°C, MFASH, 210 μm d'épaisseur). Une fonction sinusoïdale, dont l'amplitude et la fréquence sont contrôlables et adaptables, est soustraite au spectre à corriger. Ce traitement se fait de façon visuelle.

❖ Quantification des spectres infrarouges

La spectroscopie infrarouge est basée sur la loi de Beer-Lambert, relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés du matériau traversé (cf. équation [II-2]). L'analyse quantitative des spectres infrarouges permet de relier l'aire de l'absorbance d'une bande donnée à la concentration des espèces moléculaires responsables de l'absorption :

$$C_{OH}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = A_{tot} / \varepsilon \quad [\text{II-6}]$$

Où A_{tot} (cm^2), est normalisée au cm, ε ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$), est le coefficient d'absorption molaire intégral, préalablement calibré en fonction de la phase minéralogique analysée et disponible dans la littérature. Le tableau II-5 présentent les valeurs de ε utilisées selon la calibration de l'olivine ou de l'orthopyroxène ou du clinopyroxène.

La concentration est ensuite calculée en ppm pds H_2O à l'aide d'un facteur de densité dépendant de la phase minérale analysée :

$$C_{OH}(\text{ppm pds } \text{H}_2\text{O}) = X_i \times C_{OH}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad [\text{II-7}]$$

Avec $X_i = \frac{18}{2d} \times 10^6$, si C_{OH} est exprimée en ppm pds H_2O , où $X_i = \frac{M}{d} \times 10^6$, si C_{OH} est exprimée en $\text{H}/10^6\text{Si}$. d ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), est la densité de la phase minérale considérée et $18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de H_2O .

Une densité de 3204 g.L⁻¹ est utilisée pour le pyroxène et de 3320 g.L⁻¹ pour l’olivine. L’évolution de la composition chimique de l’olivine et du pyroxène n’est pas prise en compte dans le calcul des densités, car elle ne représente qu’une variation inférieure à 3% en relatif.

Tableau II-5. Coefficients d’absorption molaire d’intégration utilisés afin de déterminer les teneurs en eau de l’olivine de l’orthopyroxène et du clinopyroxène.

Minéraux	Coefficient d’absorption molaire intégral ϵ (L.mol ⁻¹ .cm ⁻²)	Références
Olivine	22740	Bell et al. (2003)
Orthopyroxène	80600	Bell et al. (1995)
Clinopyroxène	38300	Bell et al. (1995)

Bell et al. (2003) suggèrent que leur calibration est particulièrement adaptée à la calibration des spectres infrarouges de l’olivine dominés par les bandes d’absorption OH présentes à haute fréquence entre 3400 et 3650 cm⁻¹, ce qui est le cas dans notre étude à partir de 5 GPa. Selon Bell et al. (1995), la calibration qu’ils établissent pour les orthopyroxènes et les clinopyroxènes est adaptée aux spectres présentant les mêmes bandes que dans leur étude, (i.e. entre 3000 et 3650 cm⁻¹), ce qui est le cas des orthopyroxènes obtenus dans les systèmes MFSH et MFASH. Les clinopyroxènes obtenus dans notre étude présentent des bandes à haute fréquence (entre 3600 et 3786 cm⁻¹) qui ne sont pas observées dans les clinopyroxènes analysés par Bell et al. (1995). En revanche, nos spectres IR obtenus dans les clinopyroxènes présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par Withers et Hirschmann (2007) qui ont mesuré la teneur en eau dans le clinoenstatite synthétisé entre 8 et 13 GPa et entre 1100 et 1400°C. Les teneurs en eau ont été obtenues à la fois par sonde ionique (SIMS) et par spectroscopie infrarouge, en calibrant les spectres IR à l’aide de Bell et al. (1995). Comme l’illustre la figure II-33 et comme précisé par Withers et Hirschmann (2007), les analyses effectuées par SIMS sont en accord avec les teneurs en eau obtenues par spectroscopie infrarouge et calibrées à l’aide de Bell et al. (1995), en prenant en compte les erreurs associées aux mesures SIMS. La déviation entre les deux jeux de données augmente toutefois au-delà de 0,2 %pds H₂O mesurée dans le clinoenstatite, suggérant que l’utilisation de la calibration de Bell et al. (1995) pour cette gamme de teneur en eau entraîne une sous-estimation de la teneur en eau, dans le clinoenstatite. Les clinopyroxènes synthétisés dans notre étude ne dépassant pas 0,2 %pds H₂O, selon la calibration de Bell et al. (1995), nous pouvons utiliser la calibration de Bell et al. (1995).

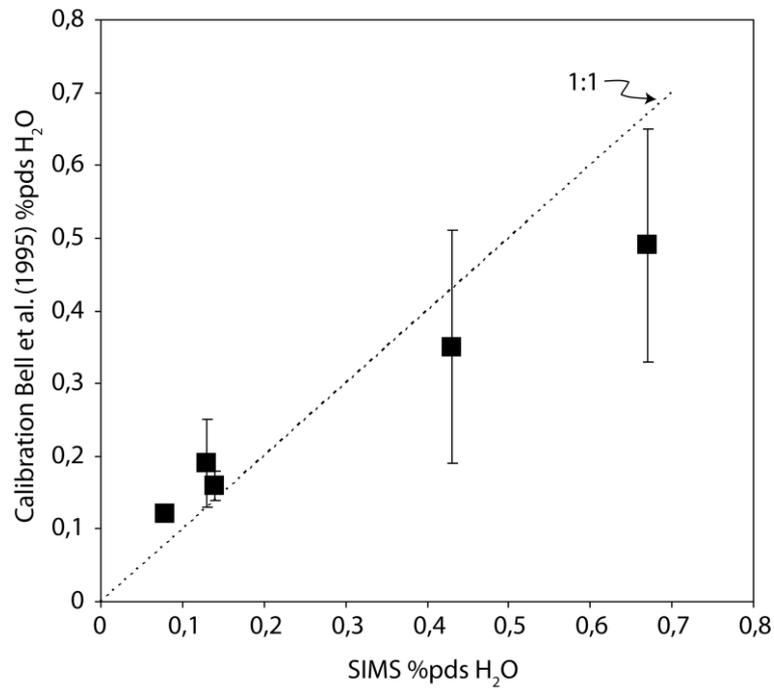


Figure II-33. Comparaison entre les teneurs en eau obtenues par sonde ionique et par spectroscopie infrarouge (calibrées à l'aide de Bell et al., 1995) dans le clinoenstatite synthétisé entre 8 et 11,6 GPa, entre 1300 et 1400°C (Withers et Hirschmann, 2007). La droite en pointillés représente une corrélation 1:1 entre les deux méthodes d'analyse. Les barres d'erreur représentent 2 σ .

Chapitre III

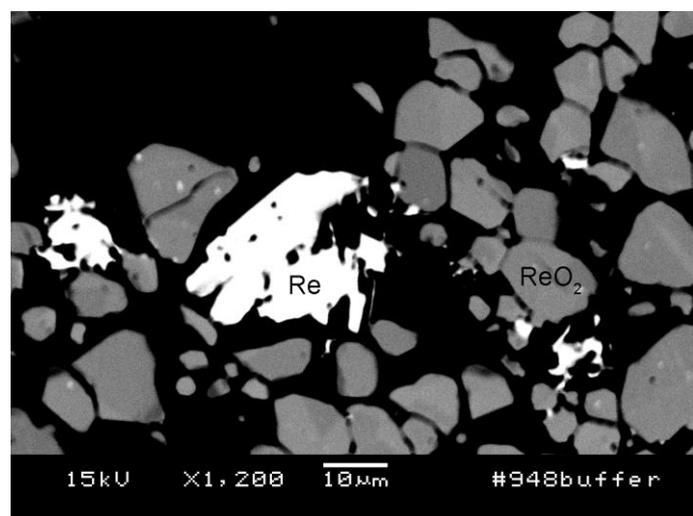
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Ce chapitre détaille les compositions chimiques des échantillons synthétisés au cours de cette thèse. Une première partie est consacrée à la description des textures rencontrées dans les charges expérimentales et à la caractérisation des produits issus de la trempe des liquides silicatés hydratés, à l'équilibre avec le résidu solide. Une seconde partie analyse l'influence de la température et de la pression sur l'évolution en éléments majeurs de l'olivine et du pyroxène, et décrit la composition chimique des liquides silicatés hydratés. Une dernière partie présente les teneurs en eau, mesurées par spectroscopie infrarouge, des olivines et des pyroxènes et leur évolution en fonction de la pression, de la température et de l'environnement chimique. Ces données permettent de calculer les coefficients de partage de l'eau entre les deux phases minérales. Les mécanismes de substitution à l'origine de l'incorporation de l'eau dans les olivines et les pyroxènes seront enfin détaillés.

Cette partie présente les résultats de séries d'expériences dont les caractéristiques ont été choisies afin de fournir des informations sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et le pyroxène, qui sont les phases les plus importantes du manteau supérieur terrestre en terme de volume jusqu'à 9 GPa, pression au-delà de laquelle l'orthopyroxène disparaît au profit du clinopyroxène, qui à son tour se dissout progressivement dans le grenat (Irifune et Isshiki, 1998). Les expériences ont été réalisées dans le système MgO-FeO-SiO₂-H₂O (MFSH) où l'olivine et l'orthopyroxène sont stables, dans une large gamme de pressions et de températures. Une série d'expériences a également été réalisée dans le système MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (MFASH). Ces systèmes sont contrôlés chimiquement et l'absence d'éléments traces autres que le fer ou l'aluminium permet de contraindre l'effet direct de ces derniers sur la solubilité de l'eau dans l'olivine et dans le pyroxène. Ces données apportent également des contraintes sur l'effet de la pression, de la température et de l'environnement chimique sur la distribution de l'eau entre les deux phases, permettant ainsi de contraindre l'effet de telles variations dans le manteau supérieur terrestre.

Toutes les expériences ont été réalisées en condition oxydante. Afin de s'en assurer, le tampon qui contrôle la fugacité d'oxygène est automatiquement vérifié (*cf.* partie II-1-2. *Choix des capsules : pertes en fer et fugacité d'oxygène*). La présence simultanée de rhénium métal et d'oxyde de rhénium atteste que le tampon était actif tout au long de l'expérience (figure III-1). Des conditions réductrices peuvent causer la formation de fer métal susceptible, d'une part, de diffuser au sein de la capsule métallique et d'autre part, de réduire H₂O en H₂. Les échantillons synthétisés dans des conditions oxydantes ne subissent pas cet effet, ce qui permet de réduire les pertes en fer et l'échappement de l'eau sous forme H₂.

Figure III-1. Photographie BSE acquise au MEB, centrée sur le tampon de fugacité de l'échantillon #948b : la présence simultanée de Re et de ReO₂ indique que le tampon était actif au cours de l'expérience et certifie des conditions oxydantes.



III-I. Description des échantillons synthétiques

Les expériences ont été réalisées dans les systèmes MFSH (MgO-FeO-SiO₂-H₂O) et MFASH (MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O). Les différentes compositions de départ et les teneurs en eau initiales (variant de 1 et 5 %pds selon les conditions de pression et de température) sont détaillées dans le tableau II-1, chapitre II. Les tableaux III-1 et III-2 compilent les compositions de départ, les conditions expérimentales et les assemblages observés pour chaque échantillon utilisé dans cette étude. La distinction entre orthopyroxène et clinopyroxène a été effectuée à l'aide des spectres infrarouges dont les caractéristiques varient d'une phase à une autre (*cf. III-III-2-a Signature spectrale de l'eau dans le pyroxène*).

Tableau III-1. Compositions de départ dans le système MFSH, conditions expérimentales et assemblages observés. Les poudres de départ sont détaillées dans le tableau II-1, chapitre II.

Echantillon	Composition de départ	T (°C)	Durée (h)	Assemblage [#]
- 2,5 GPa -				
#955	MFSH5	1175	44,5	ol opx (liq)
#962	MFSH5	1250	46	ol opx (liq)
#956	MFSH5	1325	44,5	ol opx (liq)
#958	MFSH2	1400	39	ol opx (liq)
- 5 GPa -				
#893b	MFSH2	1175	22,5	ol opx (liq)
#895b	MFSH2	1250	18	ol opx (liq)
#897b*	MFSH2	1325	16	ol opx
#907	MFSH2	1400	19	ol opx liq
- 7,5 GPa -				
#949	MFSH2	1175	42	ol cpx liq
#945b	MFSH2	1250	42	ol cpx liq
#948b	MFSH2	1325	36	ol cpx liq
#1033	MFSH2(2)	1400	31	ol cpx liq
- 9 GPa -				
#1043b	MFSH2	1175	30	ol cpx liq
#1044b	MFSH2	1250	31	ol cpx (liq)
#1047b [%]	MFSH2	1325	25,5	ol cpx liq
#1050b	MFSH2	1400	29,5	ol cpx liq

* Aucun fluide libre n'a été observé après ouverture de la capsule.

[#] Les parenthèses indiquent que du liquide a été observé mais n'a pas été analysé car inaccessible ou arraché lors du polissage.

[%] L'échantillon #1047b a été totalement détruit. Seuls les pyroxènes ont été analysés à l'infrarouge. Par manque de temps, cet échantillon n'a pas été synthétisé à nouveau.

Tableau III-2. Compositions de départ dans le système MFASH, conditions expérimentales et assemblages observés. Les poudres de départ sont détaillées dans le tableau II-1, chapitre II.

Echantillon	Composition de départ	T (°C)	Durée (h)	Assemblage [#]
- 2,5 GPa -				
#922	MFASH5	1175	32	ol opx sp liq
#923	MFASH5	1250	27,5	ol opx sp liq
#957	MFASH2	1325	47	ol opx sp (liq)
#954	MFASH2	1400	19	ol opx sp (liq)
- 5 GPa -				
#893a	MFASH2	1175	22,5	ol opx gt (liq)
#895a	MFASH2	1250	18	ol opx gt (liq)
#1032a	MFASH5	1325	16	ol opx gt liq
#1045	MFASH1	1400	27	ol opx gt liq
- 7,5 GPa -				
#909	MFASH2	1175	18,5	ol cpx gt liq
#964	MFASH2(2)	1250	42,5	ol cpx gt liq
#965	MFASH2(2)	1325	31	ol cpx gt liq
#1049	MFASH2(2)	1400	29,5	ol cpx gt liq
- 9 GPa -				
#1051	MFASH2	1175	50,5	ol cpx gt liq
#1044a	MFASH2	1250	31	ol cpx gt (liq)
#1047a	MFASH2	1325	25,5	cpx gt liq
#1050a	MFASH2	1400	29,5	ol cpx gt liq

Les parenthèses indiquent que du liquide a été observé mais n'a pas été analysé car inaccessible ou arraché lors du polissage.

Les figures III-2 et III-3 présentent les photographies BSE acquises au MEB d'échantillons caractéristiques, synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH.

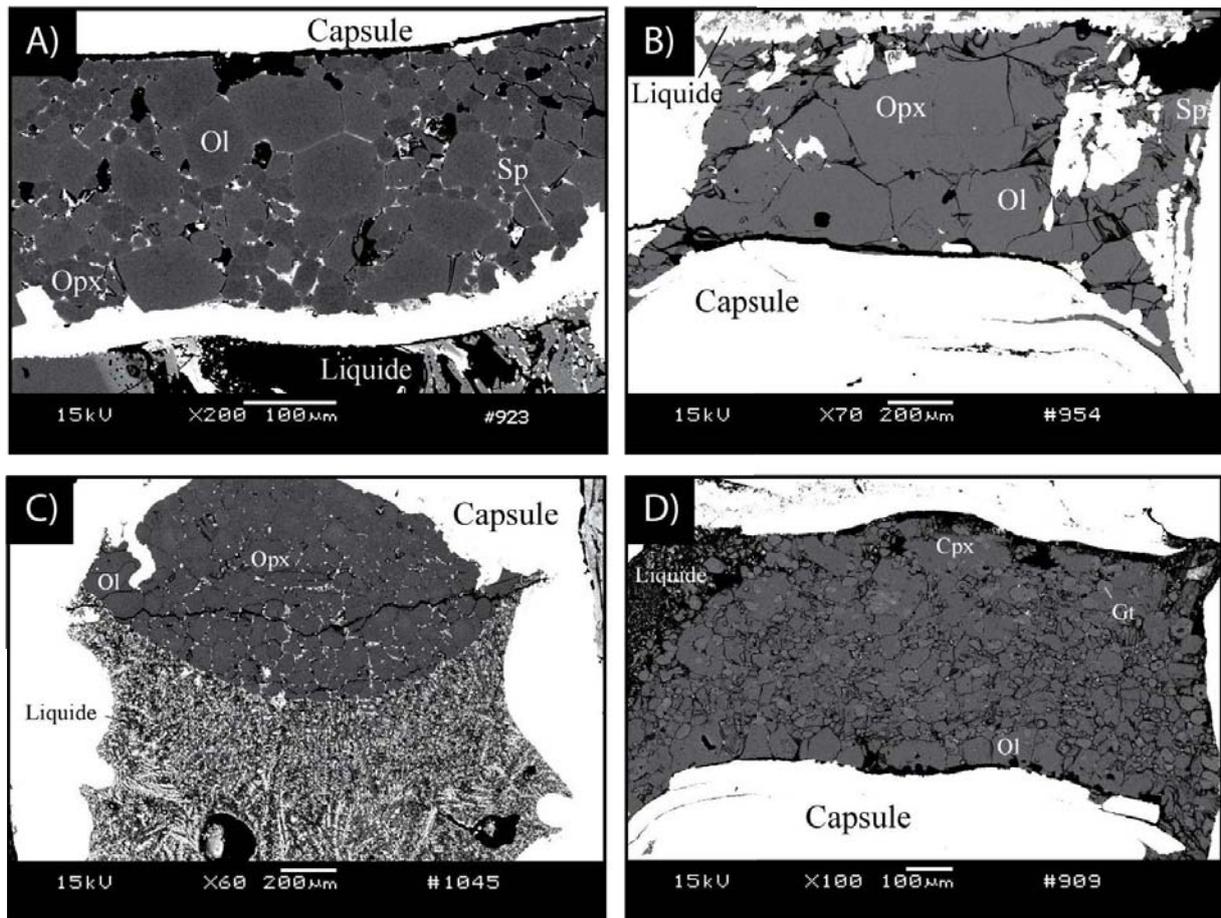


Figure III-2. Photographies BSE acquises au MEB des échantillons synthétisés dans le système MFASH. (A) #923, 2,5 GPa, 1250°C, (B) #954, 2,5 GPa, 1400°C, (C) #1045, 5 GPa, 1400°C, (D) #909, 7,5 GPa, 1175°C. Ol : olivine ; Opx : orthopyroxène, Cpx : clinopyroxène, Sp : spinelle ; Gt : grenat.

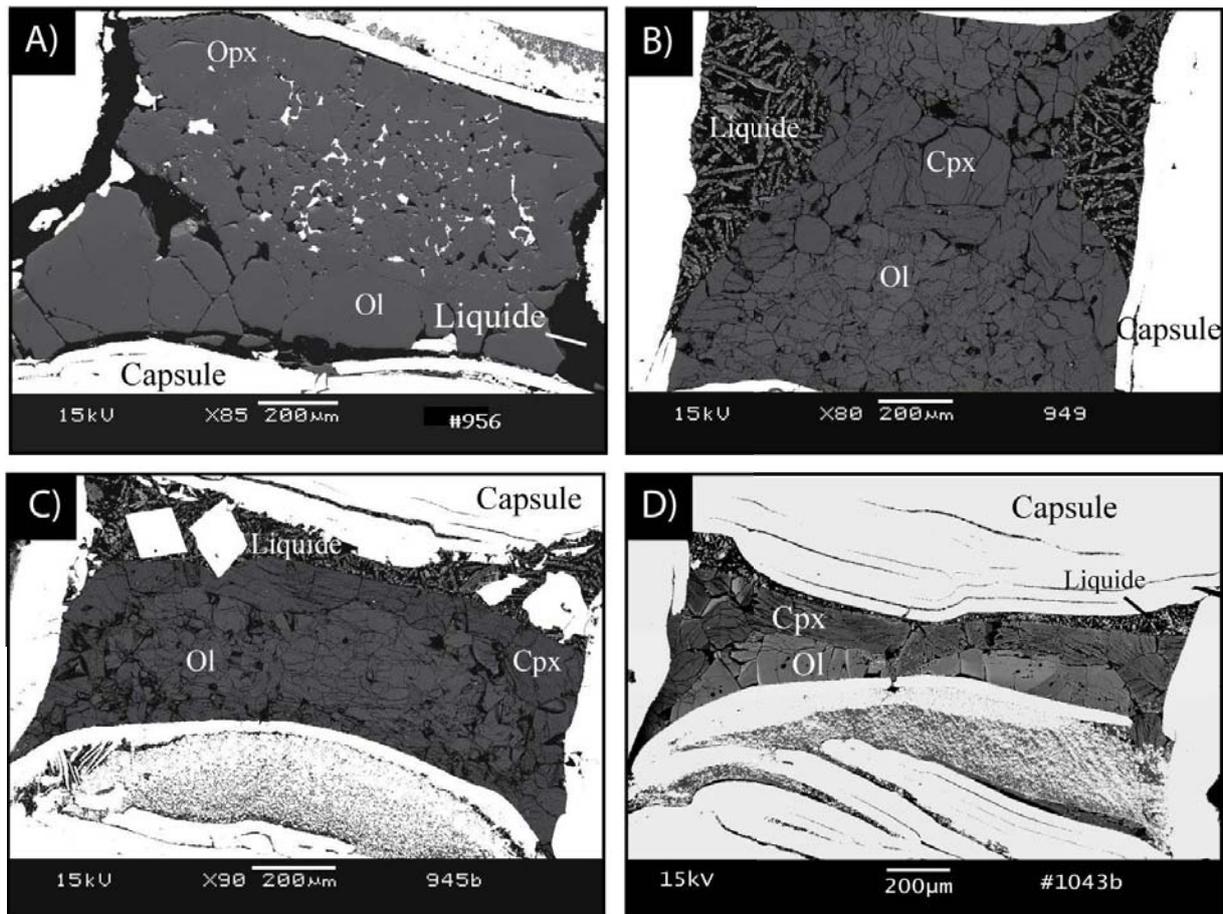


Figure III-3. Photographies BSE acquises au MEB des échantillons synthétisés dans le système MFASH. (A) #956, 2,5 GPa, 1325°C, (B) #949, 7,5 GPa, 1175°C, (C) #945b, 7,5 GPa, 1250°C, (D) #1043b, 9 GPa, 1175°C. Ol : olivine ; Opx : orthopyroxène ; Cpx : clinopyroxène.

III-I-1. Diagrammes de phases et modalités des phases

Les échantillons utilisés dans cette thèse présentent des cristaux d'olivine à l'équilibre avec des cristaux d'orthopyroxène jusqu'à 5 GPa, et de clinopyroxène à plus haute pression (figures III-2 et III-3). Dans le système MFASH, pyroxène et olivine coexistent avec une phase alumineuse, attestant de la saturation en aluminium du système (figure III-3). La nature de cette phase alumineuse dépend des conditions de pression et température définissant les champs de stabilité du spinelle et du grenat dans le manteau supérieur terrestre, comme illustré par la compilation des données expérimentales obtenues sur la transition spinelle-grenat dans le manteau terrestre, basées sur le système CMAS (Gasparik et Newton 1984 ; Klemme et O'Neill, 2000 ; et Walter et al., 2002) ou sur des échantillons naturels (Robinson et Wood, 1998 ; figure III-4).

Les analyses chimiques des phases alumineuses obtenues dans cette étude indiquent que les échantillons synthétisés à 2,5 GPa possèdent du spinelle et au-delà de 5 GPa, du grenat (figure III-4, tableau III-3).

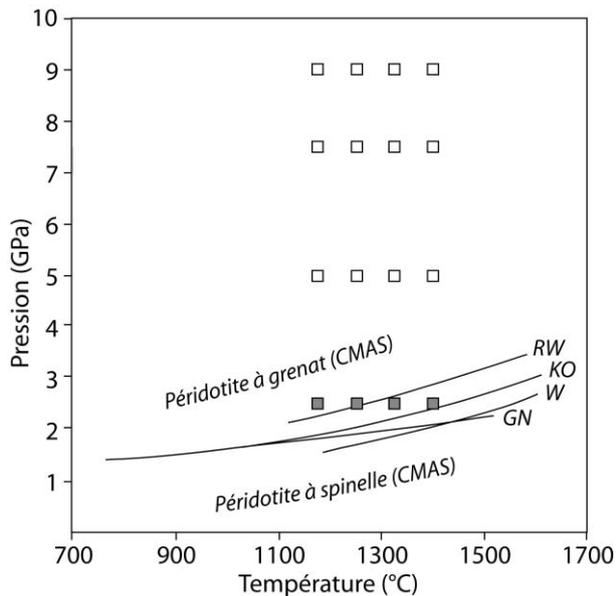


Figure III-4. Diagramme pression-température définissant les champs de stabilité du spinelle et du grenat dans le manteau supérieur terrestre. Les carrés gris et blancs représentent respectivement les assemblages olivine + orthopyroxène + spinelle et olivine + orthopyroxène/clinopyroxène + grenat, obtenus dans le système MFASH. Les courbes représentent les données expérimentales obtenues sur la transition spinelle-grenat dans le manteau terrestre : GN : Gasparik et Newton (1894), KO : Klemme et O'Neill (2000) et W : Walter et al. (2002), basées sur le système CMAS. RW : Robinson et Wood (1998), basées sur des échantillons naturels. D'après Su (2008).

Les grenats de cette étude montrent une proportion de pyrope qui diminue avec la pression, de 91 à environ 86%, une proportion d'almandin qui augmente avec la pression, de 9 à environ 15% et enfin la composante majoritaire apparaît avec la pression pour atteindre en moyenne 5% à 9 GPa. Les analyses microsonde fournissent des teneurs en fer total. Les teneurs en Fe^{3+} des spinelles et des grenats ont été estimées à l'aide des compositions chimiques en atomes par unité de formule, par remplissage des sites accueillant les cations divalents et trivalents (*cf.* Annexe 1).

Les échantillons présentent également une phase constituée de cristaux dendritiques, typique des liquides trempés à haute pression. Cette phase trempée atteste de conditions supersolidus. Observée à 7,5 GPa et 1175°C, elle indique que la présence d'eau dans le système entraîne une chute de la température du solidus d'environ 800°C, si l'on compare avec la température de fusion obtenue dans le système KLB-1 sec, qui atteint 1950°C à 7,4 GPa (Zhang et Herzberg, 1994).

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-3. Composition chimique moyenne (en %pds d'oxydes et pfu) des spinelles (2,5 GPa) et grenats (5 à 9 GPa) synthétisés dans le système MFASH.

Ech	n ¹	Oxydes normalisés à 100 (%pds)												Pfu							
		MgO	2 σ	SiO ₂	2 σ	FeO	2 σ	Al ₂ O ₃	2 σ	Mg	2 σ	Si	2 σ	Fe	2 σ	Al	2 σ	Fe ²⁺ *	2 σ	Fe ³⁺ *	2 σ
- 2,5 GPa -																					
												$X^{2+}Y^{3+}O_4^{2-}$									
#922	3	22,70	(0,10)	0,20	(0,01)	14,52	(0,38)	62,54	(0,48)	0,862	(0,011)	0,005	(0,007)	0,309	(0,005)	1,879	(0,008)	0,138	(0,011)	0,121	(0,008)
#923	1	21,71	-	0,35	-	16,64	-	61,30	-	0,833	-	0,009	-	0,358	-	1,861	-	0,167	-	0,139	-
#957	3	20,36	(0,61)	0,42	(0,01)	18,11	(1,66)	61,11	(1,25)	0,786	(0,027)	0,011	(0,000)	0,392	(0,037)	1,866	(0,051)	0,214	(0,027)	0,134	(0,051)
#954	5	23,57	(0,47)	0,56	(0,05)	12,04	(1,19)	63,83	(0,87)	0,883	(0,021)	0,014	(0,001)	0,253	(0,025)	1,891	(0,035)	0,117	(0,021)	0,109	(0,035)
- 5 GPa -																					
												$X_3^{2+}Y_3^{3+}(SiO_4)_4^{4-}$									
#893a	6	27,21	(0,37)	43,48	(0,30)	4,94	(0,16)	24,29	(0,40)	2,787	(0,042)	2,988	(0,028)	0,284	(0,009)	1,968	(0,0314)	0,213	(0,042)	0,032	(0,034)
#895a	12	26,27	(0,51)	43,77	(0,39)	5,92	(0,83)	23,97	(0,29)	2,700	(0,057)	3,018	(0,036)	0,341	(0,048)	1,949	(0,028)	0,300	(0,057)	0,051	(0,028)
#1032a	9	26,31	(0,74)	43,77	(0,42)	6,07	(1,03)	23,84	(0,30)	2,705	(0,081)	3,019	(0,041)	0,350	(0,060)	1,939	(0,031)	0,295	(0,081)	0,061	(0,031)
#1045	2	26,92	(0,57)	43,62	(0,05)	5,57	(0,97)	23,89	(0,45)	2,763	(0,063)	3,004	(0,025)	0,321	(0,056)	1,940	(0,040)	0,237	(0,063)	0,060	(0,040)
- 7,5 GPa -																					
#909	15	26,74	(3,30)	43,38	(1,63)	6,74	(2,95)	23,09	(1,64)	2,763	(0,359)	3,008	(0,166)	0,391	(0,172)	1,887	(0,154)	0,237	(0,359)	0,113	(0,154)
#964	22	25,44	(1,36)	43,95	(1,02)	9,28	(1,10)	21,33	(1,80)	2,656	(0,158)	3,079	(0,106)	0,544	(0,066)	1,761	(0,155)	0,344	(0,158)	0,239	(0,155)
#965	7	25,54	(0,23)	44,04	(0,85)	9,67	(1,94)	20,75	(2,40)	2,672	(0,080)	3,092	(0,106)	0,568	(0,115)	1,717	(0,204)	0,328	(0,080)	0,283	(0,204)
#1049	9	27,60	(0,49)	45,54	(0,55)	7,76	(0,31)	19,11	(0,95)	2,861	(0,062)	3,168	(0,055)	0,451	(0,019)	1,567	(0,080)	0,139	(0,062)	0,433	(0,080)
- 9GPa -																					
#1051	7	24,94	(0,35)	43,54	(0,69)	9,08	(0,38)	22,44	(1,11)	2,601	(0,052)	3,046	(0,066)	0,531	(0,023)	1,851	(0,096)	0,399	(0,052)	0,149	(0,096)
#1044a	6	25,72	(1,12)	44,75	(1,52)	10,33	(1,27)	19,20	(2,28)	2,699	(0,145)	3,151	(0,147)	0,608	(0,077)	1,594	(0,196)	0,301	(0,145)	0,406	(0,196)
#1047a	6	27,70	(0,28)	46,26	(0,40)	7,96	(0,33)	18,07	(0,43)	2,873	(0,036)	3,220	(0,036)	0,464	(0,020)	1,483	(0,037)	0,127	(0,036)	0,517	(0,037)
#1050a	6	26,74	(0,44)	44,53	(0,53)	6,99	(0,51)	21,74	(0,93)	2,761	(0,057)	3,085	(0,053)	0,405	(0,030)	1,776	(0,079)	0,239	(0,057)	0,224	(0,079)

¹ n représente le nombre d'analyses effectuées à la microsonde électronique, moyennées pour obtenir la composition chimique des spinelles et des grenats.

Les compositions chimiques ont été normalisées à 4 oxygènes dans le cas des spinelles, et à 12 oxygènes pour les grenats, selon la formule structurale de ces deux phases.

Les proportions de phases dans chaque échantillon ont été calculées à l'aide du programme Excel « *Calcul de mélange v.2* » conçu par Pierre Boivin (communication personnelle), qui calcule à partir de la composition initiale du système et de la composition des phases, en éléments majeurs, le pourcentage volumique de chacune des phases. Les figures III-5 (2,5 GPa, MFASH), III-6 (5 GPa, MFASH), III-7 (7,5 GPa, MFASH), III-8 (7,5 GPa, MFSH), III-9 (9 GPa, MFASH) et III-10 (9 GPa, MFSH) illustrent la variation de la proportion de phases dans les échantillons, en fonction de la température, pour chaque pression (*cf.* Annexe 2). Comme indiqué dans les tableaux III-1 et III-2, certains liquides n'ont pu être analysés car ils étaient soit inaccessibles (le liquide était en très faible proportion et a percolé entre les grains du tampon de fugacité), soit présent en trop faible quantité, soit arraché au cours du polissage. Il faut noter que toutes les phases (olivine, orthopyroxène /clinopyroxène, spinelle/grenat et liquide) sont identifiées, même si les proportions de ces différentes phases n'ont pu être quantifiées dans ces échantillons. Dans ce cas là, la présence des phases est symbolisée par des barres verticales sur les figures III-5 à III-10.

❖ 2,5 GPa

Dans le système MFASH et à 2,5 GPa, l'assemblage supersolidus est composé d'olivine, d'orthopyroxène, de spinelle et de liquide (figure III-5). L'orthopyroxène disparaît à 1325°C. La proportion d'olivine diminue avec l'augmentation de la température de 41% à 1175°C, à 33% à 1250°C et 17% à 1325°C, pour disparaître totalement à 1400°C. A 1325°C, seule l'olivine est observée, indiquant qu'à 2,5 GPa et 1325°C dans le système MFASH, l'olivine est la phase au liquidus. Un à trois grains de spinelle ont été observés dans les échantillons synthétisés à 1175°C (#922) et 1250°C (#923). La proportion de liquide dans les échantillons augmente avec la température ; de 54% à 1175°C, à 60% à 1250°C à 83% à 1325°C pour atteindre 100% à 1400°C. Les charges à 1325 et 1400°C ont été de nouveau synthétisées, en diminuant cette fois la teneur en eau initiale de la poudre de départ de 5%pds à 2%pds, dans le but de limiter la fusion et d'observer in fine toutes les phases cristallines. Les échantillons #957 (1325°C) et #954 (1400°C), synthétisés avec 2%pds d'eau initiale, sont constitués d'olivine, d'orthopyroxène, de spinelle et de liquide (non analysé).

Dans le système MFSH, les échantillons sont constitués d'olivine, d'orthopyroxène et de liquide. Ce dernier n'a pu être analysé car il a été arraché au cours du polissage ou est inaccessible. Ainsi, la proportion des phases de ces échantillons n'ont pu être quantifiées pour ces quatre échantillons.

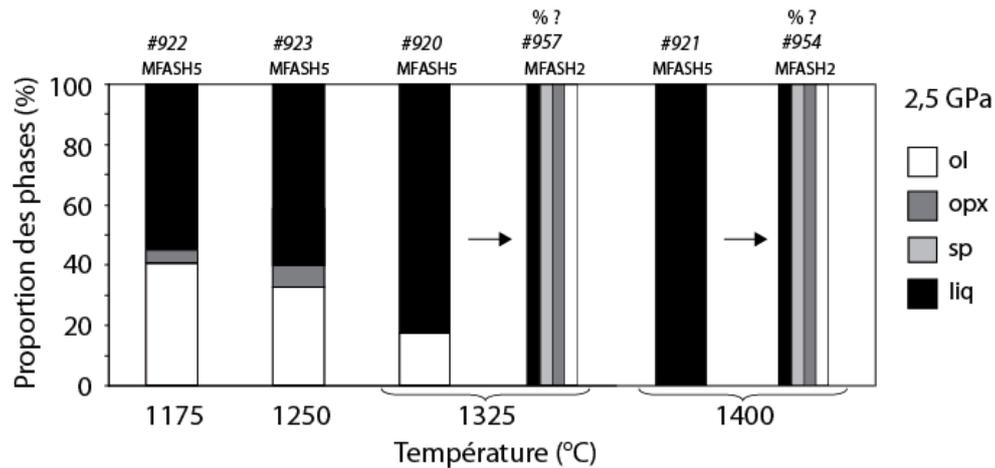


Figure III-5. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 2,5 GPa, en fonction de la température, dans le système MFASH. Les échantillons à 1325°C et 1400°C ont été de nouveau synthétisés mais avec 2 % d'eau initiale. La proportion des phases des échantillons #957 et #954 n'a pu être déterminée car le liquide n'a pu être analysé. Toutefois, les phases en présence sont indiquées sur le schéma. ol : olivine ; opx : orthopyroxène ; sp : spinelle ; liq : liquide.

❖ 5 GPa

Dans le système MFASH, les échantillons synthétisés à 5 GPa sont constitués d'olivine, d'orthopyroxène et de grenat (figure III-6). L'échantillon à 1175°C (#893a) présente une fraction de liquide mais celui-ci a été détruit lors du polissage de l'échantillon. Le liquide de l'échantillon à 1250°C (#895a) a ségrégré dans le tampon de fugacité. L'échantillon à 1325°C (#897a) ne montre pas de liquide. En augmentant la teneur en eau initiale de 2 à 5 %pds - afin d'augmenter la fraction de liquide - il a été possible d'analyser une portion de liquide à 1325°C (#1032a). Avec 2%pds d'eau initiale, la charge synthétisée à 1400°C a totalement fondu. Cette expérience a été répétée deux fois et donne le même résultat, ce qui semble indiquer que la fusion intégrale de la charge ne provient pas d'un problème expérimental. A cette température, 1%pds d'eau initiale a été nécessaire afin de cristalliser olivine et orthopyroxène coexistant avec une phase liquide (#1045). La proportion de grenat diminue avec l'augmentation de la température entre 1325 (1175 ?) et 1400°C, passant de 10 à moins de 1% et n'apparaît donc pas sur le diagramme à 1400°C. Entre 1325 et 1400°C, la proportion de liquide augmente légèrement de 22 à 33% et la proportion d'olivine et d'orthopyroxène reste constante. Ces observations suggèrent que dans ces conditions le grenat est la première phase à disparaître.

Dans le système MFSH, seul l'échantillon synthétisé à 1400°C présente une fraction de liquide analysable : l'échantillon #907 se compose de 34% d'olivine, de 22% d'orthopyroxène et de 45% de liquide.

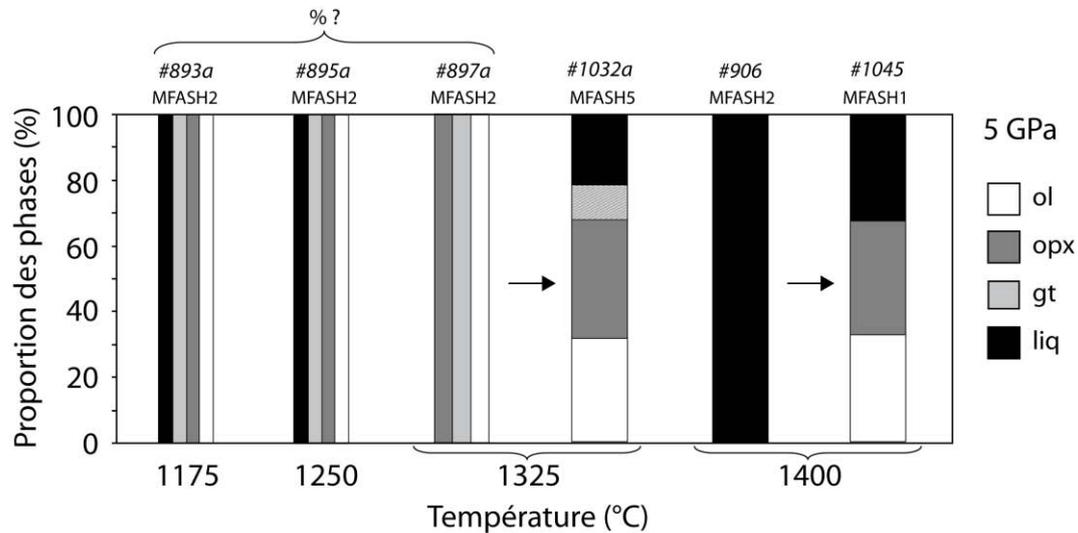


Figure III-6. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 5 GPa, en fonction de la température, dans le système MFASH. La proportion des phases des échantillons #893a, #895a et #897a n'a pu être déterminée. Toutefois, les phases en présence sont indiquées sur le schéma. Les échantillons à 1325°C et 1400°C ont été synthétisés de nouveau avec respectivement 5 %pds et 1 %pds d'eau initiale. ol : olivine ; opx : orthopyroxène ; gt : grenat ; liq : liquide.

❖ 7,5 GPa

Dans le système MFASH et à 7,5 GPa, l'assemblage supersolidus est composé d'olivine, de clinopyroxène, de grenat et de liquide (figure III-7). La transition orthopyroxène / clinopyroxène a été déterminée par l'apparition de nouvelles bandes d'absorption des spectres infrarouges à haute fréquence, caractéristiques du clinopyroxène. Ces observations sont discutées dans la partie III-III-2-a) signature spectrale de l'eau dans le pyroxène. Avec 2 %pds d'eau initiale, la proportion de liquide dans les échantillons augmente avec la température et représente 7% à 1175°C, 14% à 1250°C, 16% à 1325°C et 20% à 1400°C. La proportion de grenat reste à peu près constante de 1175 à 1400°C (~30%) et la proportion de clinopyroxène augmente de 1175 à 1250°C, passant de 32% à plus de 50%. Cependant, l'olivine disparaît à partir de 1250°C alors que le clinopyroxène et le grenat sont présents sur tout l'intervalle de température étudié, ce qui suggère que l'olivine dans ces conditions est la première phase à disparaître. La proportion d'olivine dans la poudre de départ a donc été augmentée de 50 à 60% à partir de 1250°C afin d'observer toutes les phases in fine (système

MFASH2(2)), la teneur en eau initiale reste quant à elle inchangée. Les échantillons à 1250°C (#964), à 1325°C (#965) et à 1400°C (#1049) ne montrent pas de variation notable de leurs proportions des phases avec la température, et sont composés en moyenne de 45% d'olivine, 19% de clinopyroxène, de 30% de grenat et d'environ 6% de liquide.

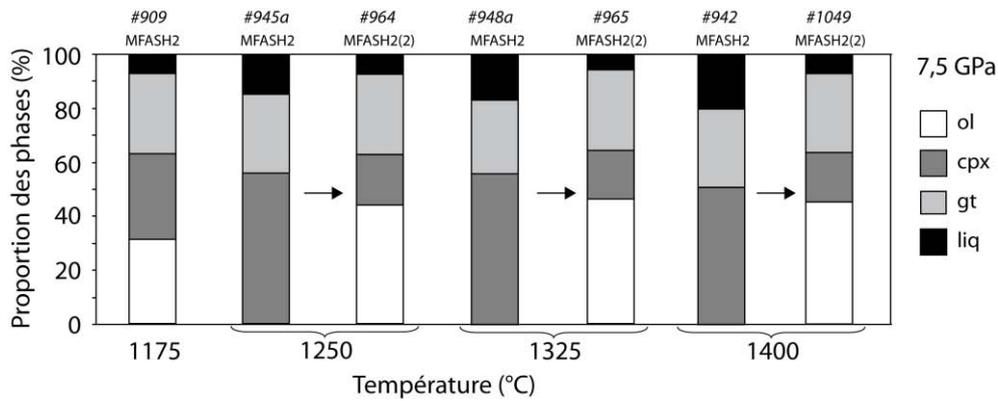


Figure III-7. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 7,5 GPa, en fonction de la température, dans le système MFASH. Les échantillons à 1250, 1325°C et 1400°C ont été synthétisés de nouveau en augmentant la proportion initiale d'olivine. Tous les échantillons ont été synthétisés avec 2 %pds d'eau initiale. ol : olivine ; cpx : clinopyroxène ; gt : grenat ; liq : liquide.

Dans le système MFSH et à 7,5 GPa, l'assemblage supersolidus se compose d'olivine, de clinopyroxène et de liquide (figure III-8). La proportion de liquide dans les échantillons augmente progressivement avec la température et représente 5% à 1175°C, 6% à 1250°C, 9% à 1325°C et 8% à 1400°C. L'olivine est présente de 1175 à 1325°C et disparaît à 1400°C, alors que le clinopyroxène est présent sur tout l'intervalle de température étudié, indiquant que dans ces conditions, le clinopyroxène est la phase au liquidus. Cette phase est présente dans la charge à hauteur de 38% jusqu'à 1325°C et représente 76% à 1400°C. Afin d'observer de l'olivine coexistant avec liquide et clinopyroxène à 1400°C, la proportion initiale d'olivine a été augmentée de 60 à 70% (système de départ MFASH2(2)).

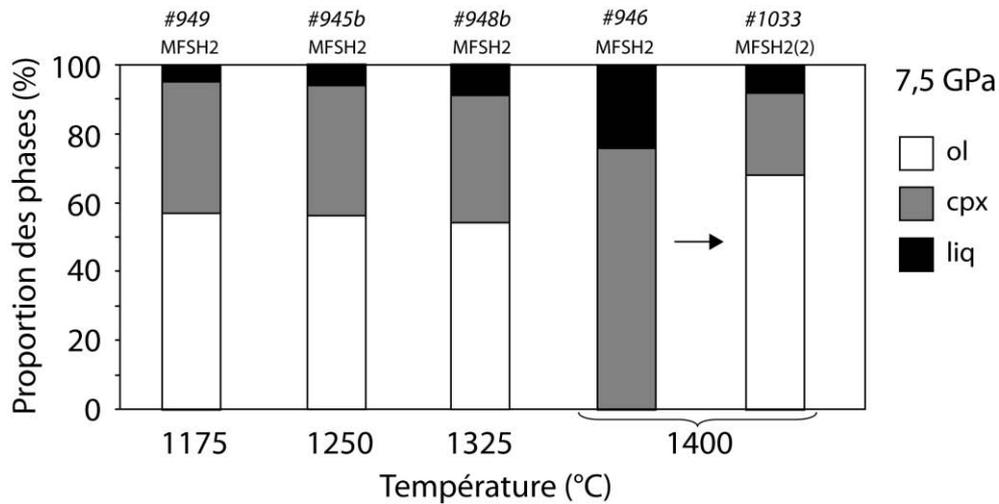


Figure III-8. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 7,5 GPa, en fonction de la température, dans le système MFSH. L'échantillon à 1400°C a été synthétisé de nouveau en augmentant la proportion initiale d'olivine. Tous les échantillons ont été synthétisés avec 2 %pds d'eau initiale. ol : olivine ; cpx : clinopyroxène ; liq : liquide.

❖ 9 GPa

Dans le système MFASH et à 9 GPa, l'assemblage supersolidus est composé d'olivine, de clinopyroxène, de grenat et de liquide (figure III-9). La fraction de liquide augmente avec la température ; passant de 7% à 1175°C (#1051) à 15% à 1400°C (#1050a). La proportion de clinopyroxène ne varie quasiment pas avec la température et représente environ 28%. La fraction de grenat représente environ 28% de la charge totale à 1175°C et 1400°C. A 1325°C, le grenat représente 35% de la charge. Toutefois, à cette température, l'olivine a disparu alors qu'elle est présente à hauteur de 36% à 1175°C et de 30% à 1400°C. Par manque de temps, l'expérience #1047a n'a pu être synthétisée de nouveau en augmentant la proportion d'olivine.

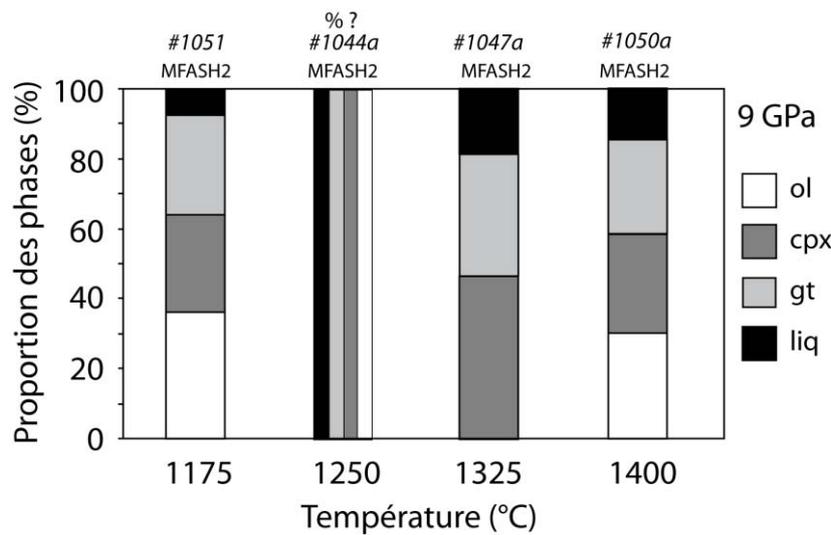


Figure III-9. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 9 GPa, en fonction de la température, dans le système MFASH. Tous les échantillons ont été synthétisés avec 2 %pds d'eau initiale. ol : olivine ; cpx : clinopyroxène ; gt : grenat ; liq : liquide

A 9 GPa, l'assemblage supersolidus dans le système MFSH est composé d'olivine, de clinopyroxène et de liquide (figure III-10). Les deux phases cristallines sont présentes sur tout l'intervalle de température étudié en proportions à peu près constantes (olivine ~ 50%, clinopyroxène ~ 40%). Aucun liquide n'a été observé dans la charge à 1250°C (#1044b). Toutefois, une partie de cet échantillon a été arrachée lors du polissage. L'échantillon à 1325°C (#1047b) a été totalement détruit lors du polissage.

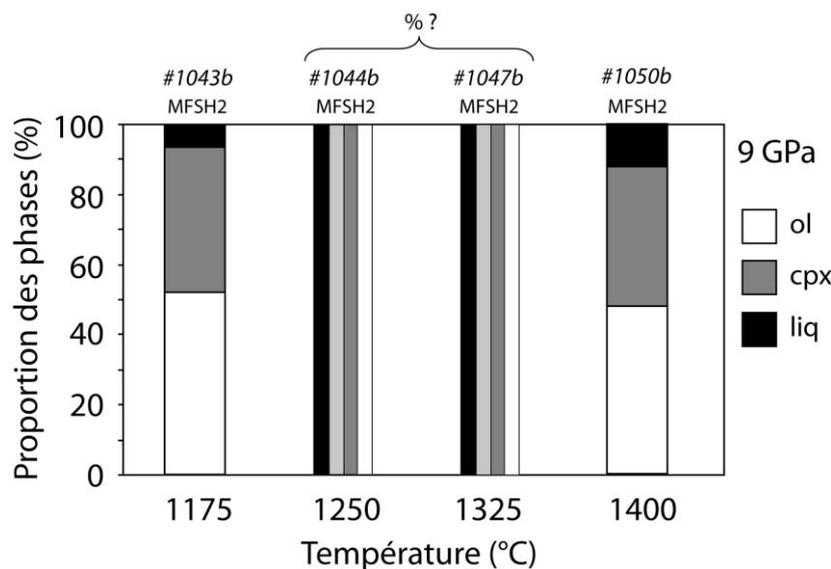


Figure III-10. Evolution de la proportion des phases des échantillons synthétisés à 9 GPa, en fonction de la température, dans le système MFSH. Tous les échantillons ont été synthétisés avec 2 %pds d'eau initiale. L'échantillon #1047b a été détruit. ol : olivine ; cpx : clinopyroxène ; liq : liquide.

Synthèse

✓ Les échantillons synthétisés dans le système MFASH sont toujours à l'équilibre avec une phase alumineuse, certifiant ainsi de la saturation en aluminium au cours de l'expérience. La nature de cette phase dépend des conditions expérimentales : à 2,5 GPa, olivines et pyroxènes sont à l'équilibre avec spinelle et à partir de 5 GPa, avec du grenat. Ceci est en accord avec les données de la littérature concernant la transition spinelle-grenat dans le manteau supérieur terrestre.

✓ La proportion de phase alumineuse (spinelle ou grenat) augmente avec la pression, de moins de 1% à 2,5 GPa, à 10% à 5 GPa, à 30% à 7,5 GPa et ~28% à 9 GPa. Comme détaillé dans la partie III-II. *Evolution chimique des échantillons*), la teneur en aluminium des pyroxènes, des olivines et des liquides diminue avec l'augmentation de la pression. Cette diminution avec la pression est compensée par l'augmentation de la proportion de phase alumineuse au sein de la charge expérimentale.

✓ La fraction de liquide augmente avec la température dans les systèmes MFSH et MFASH à chaque pression, indiquant une augmentation du degré de fusion avec T.

✓ A 2,5 GPa, dans le système MFASH, l'orthopyroxène est la première phase à disparaître alors qu'à 7,5 GPa c'est l'olivine qui disparaît à 1400°C dans le système MFSH et à partir de 1250°C dans le système MFASH (figure III-11). Nous verrons par la suite que les liquides deviennent de plus en plus mafiques à mesure que la pression augmente, avec un rapport (Mg+Fe)/Si proche de 1 à 2,5 GPa (soit de composition correspondant à du pyroxène) et un rapport supérieur à 1 à partir de 5 GPa (soit de composition se rapprochant de l'olivine). Cette variation de chimie du liquide peut expliquer le changement de phase au liquidus avec la pression.

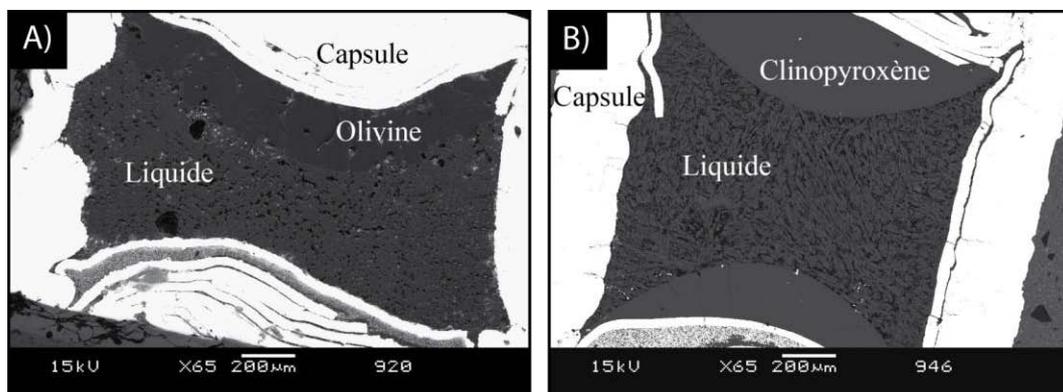


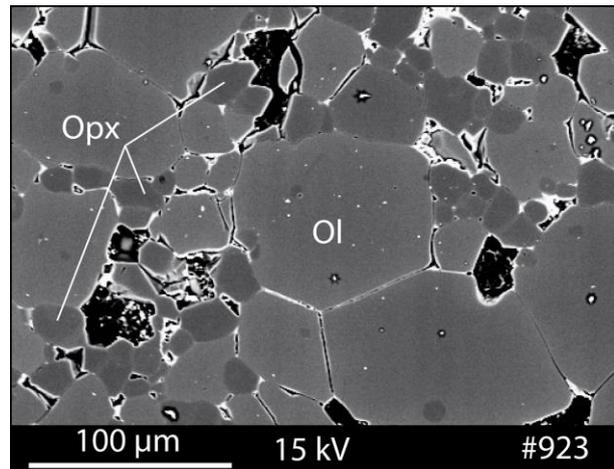
Figure III-11. Variation de la phase au liquidus en fonction de la pression (A) dans le système MFASH (#920, 2,5 GPa, 1325°C) et (B) dans le système MFSH (#946, 7,5 GPa, 1400°C).

III-I-2. Textures et structures des phases solides

La taille des grains dans les produits finaux augmente avec la température à 2,5 GPa et avec la pression. L'échantillon #954 (2,5 GPa, 1400°C, MFASH) présente des grains d'olivine et d'orthopyroxène de plus de 100 µm de diamètre alors que l'échantillon #923 (2,5 GPa – 1250°C, MFASH) présente des grains d'environ 50 µm de diamètre, en périphérie, et une population de plus petits grains d'environ 10 µm de diamètre au cœur de la charge (figure III-2). L'augmentation de la taille des grains avec la température pourrait être expliquée par le fait que le fluide coexistant – se chargeant de plus en plus en silicates avec la température – facilite le transport des éléments et donc la croissance des cristaux.

La forme des grains varie également en fonction des échantillons, allant de la forme globuleuse à la forme polyédrique (figures III-2 et III-3). Les olivines présentent dans certains cas une texture plus équilibrée que les orthopyroxènes, notamment à basse pression. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'olivine, cristallisant en premier, a plus de temps et d'espace pour croître, les orthopyroxènes se développant dans les espaces interstitiels (figure III-12).

Figure III-12. Photographie BSE réalisée à la microsonde électronique de l'échantillon #923 (2,5 GPa - 1250°C, MFASH), illustrant la différence de texture entre les grains d'olivine et d'orthopyroxène. L'olivine cristallise en premier et présente une texture automorphe (forme polyédrique, jonctions triples) alors que l'orthopyroxène cristallise en dernier et présente une texture sub-automorphe.



La distribution des grains au sein de la capsule dépend de la pression. A 2,5 et 5 GPa, les phases cristallines sont dispersées de manière uniforme à l'intérieur de la charge. A partir de 7,5 GPa, il est possible d'observer une ségrégation des différentes phases cristallines, comme illustré par la figure III-13. L'olivine est, dans les systèmes MFSH et MFASH, la plus éloignée du liquide, alors que le pyroxène (dans le système MFSH) et le grenat (dans le système MFASH) sont au contact du liquide. Ces observations indiquent que dans le système MFASH l'olivine est la phase au liquidus à 2,5 GPa, alors que le grenat est la phase au liquidus à partir de 7,5 GPa, et que le clinopyroxène est la phase au liquidus dans le système MFSH à haute pression.

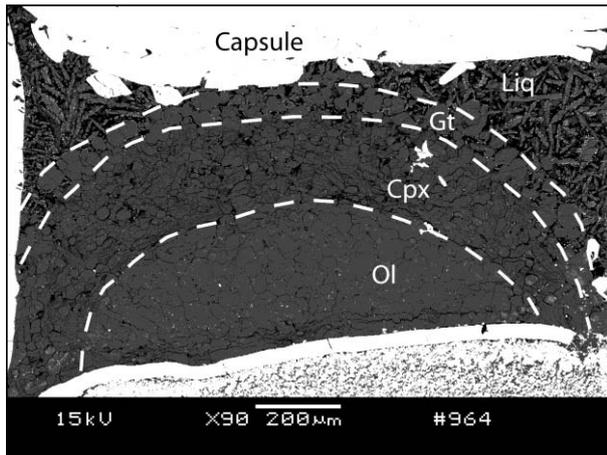


Figure III-13. Photographie BSE de l'échantillon #964 (7,5 GPa – 1250°C, MFASH), acquise au MEB. Sur cette photo, l'effet du gradient thermique sur la ségrégation des phases est visible : l'olivine (Ol) cristallise en premier au point le plus froid, puis le clinopyroxène (Cpx), et enfin le grenat (Gt), qui est localisé au contact des poches de liquide (liq), elles-mêmes situées aux points les plus chauds de la capsule.

Schmidt et Ulmer (2004) pose le problème de la ségrégation chimique lors d'expériences saturées en fluide et réalisées à haute pression, comme dans le cas des échantillons réalisés à haute pression dans notre étude. Ces auteurs déterminent que cette configuration peut entraîner des problèmes d'équilibre chimique et de stabilité des phases, notamment de la cristallisation de phases « super hydratées » normalement métastables dans les conditions de l'expérience. La distribution des phases suivant les isothermes à l'intérieur de la capsule serait provoquée par l'effet Soret. Ce phénomène entraîne la formation d'un liquide « stratifié » au sein de la capsule et provoque un zonage chimique qui dépend de la température. Schmidt et Ulmer (2004) utilisent une presse multi-enclumes pivotante pour résoudre ce problème de ségrégation en permettant au fluide de bouger au cours de l'expérience, favorisant ainsi la vitesse de réaction en comparaison au système statique. Dans le chapitre II, il a été démontré que le gradient thermique n'influençait pas la composition chimique des phases solides (*cf.* figure II-14), les compositions des phases minérales étant homogènes quelque soit la position dans la charge, par rapport au liquide. De plus, les K_D (coefficient mesurant l'échange du fer et du magnésium entre l'olivine et le liquide, Toplis 2005) calculés entre les olivines et les liquides coexistant dans les charges, présentent des valeurs raisonnables (comprises entre 0,27 et 0,35) et confirment ainsi que les olivines, alors les plus éloignées du point chaud, sont tout de même proche de l'équilibre avec le liquide silicaté. Les valeurs de K_D ainsi que le calcul sont détaillés dans la partie *III-II Composition chimique des liquides*.

III-I-3. Textures et structures des liquides

La distribution du liquide dans la capsule dépend beaucoup du taux de fusion et de la pression. Dans tous les cas, il n'a jamais été observé de cristaux baignant dans du liquide. Dans les expériences à très faible degré de fusion, le liquide est interstitiel, à peine identifiable, et forme un film d'une dizaine de microns d'épaisseur qui percole entre la charge et la capsule. C'est le cas par exemple de l'échantillon #958 synthétisé à 2,5 GPa et 1400°C dans le système MFSH (figure III-14A). Il est possible de distinguer des vésicules (ou vides) qui ont été remplis par de la résine au moment du polissage de l'échantillon, et des poches de liquide constituées de dendrites de l'ordre du micron. (*N.B. Une observation de ce liquide a été réalisée au MEB mais il n'a pu être analysé suite à sa destruction : après analyse au MEB, l'échantillon a été placé dans l'acétone ce qui a provoqué la dissolution de la résine. En se dissolvant, la résine s'est dilatée, entraînant la destruction des petites poches de liquide*). Les expériences présentant des degrés de fusion plus élevés, comme c'est le cas à plus haute pression, sont affectées par un processus de migration thermique qui aboutit à la séparation du liquide et des cristaux, comme illustré par la figure III-14B. Ces liquides ségrégent vers les points chauds, en raison du gradient thermique présent dans la capsule. Celui-ci est plus important à mesure que la taille de l'assemblage diminue. Watson et al. (1990), Mibe et al. (1999) et Yoshino et al. (2007) déterminent que les angles dièdres, formés entre les cristaux, diminuent avec la pression, ce qui va avoir tendance à favoriser la mobilité des liquides.

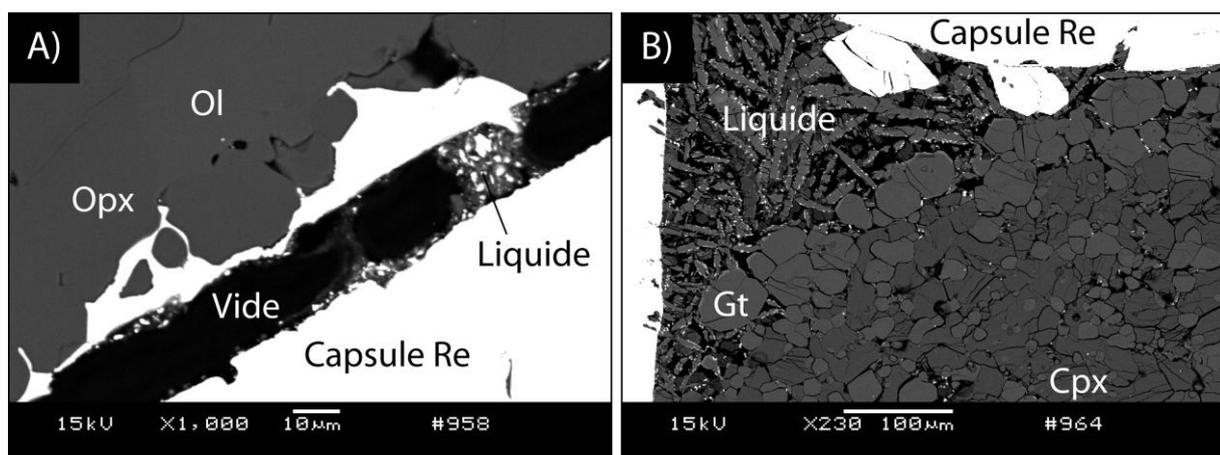


Figure III-14. Photographies BSE acquises au MEB centrées sur les poches de liquides des échantillons #958 (2,5 GPa – 1400°C, MFSH) et #964 (7,5 GPa – 1250°C, MFASH). (A) à 2,5 GPa, le liquide forme un film interstitiel entre la charge et la capsule. Le vide est rempli par de la résine et pourrait être dû à la présence de fluide ; (B) le liquide est nettement séparé de la charge et a migré au point le plus chaud de la capsule. Ol : Olivine ; Cpx : Clinopyroxène ; Gt : Grenat ; Re : Rhénium.

Tous les liquides possèdent une texture dendritique, caractéristique des liquides de trempe. Cette texture montre toutefois une variation avec la pression. La taille des cristaux de trempe est variable et leur croissance semble être favorisée à haute pression (figure III-15) :

✓ A 2,5 GPa, les dendrites sont de taille micrométrique (entre 1 et 50 μm de long) et sont incluses dans une matrice constituée de verre et de bulles dont la taille varie de 1 à 10 μm (figure III-15A).

✓ A 5 GPa et 1400°C, le nombre et la taille de bulles augmentent. Il est possible d’observer quelques bulles d’environ 50 μm de diamètre. D’autres bulles plus petites sont connectées par un réseau de fractures. La matrice est constituée d’une population dense de micro dendrites, plus fines et plus nombreuses. Il n’est pas possible de distinguer la matrice vitreuse des dendrites (figure III-15B).

✓ A 7,5 et 9 GPa, les liquides sont formés exclusivement de dendrites dont la taille dépasse la centaine de microns (figures III-15C et D).

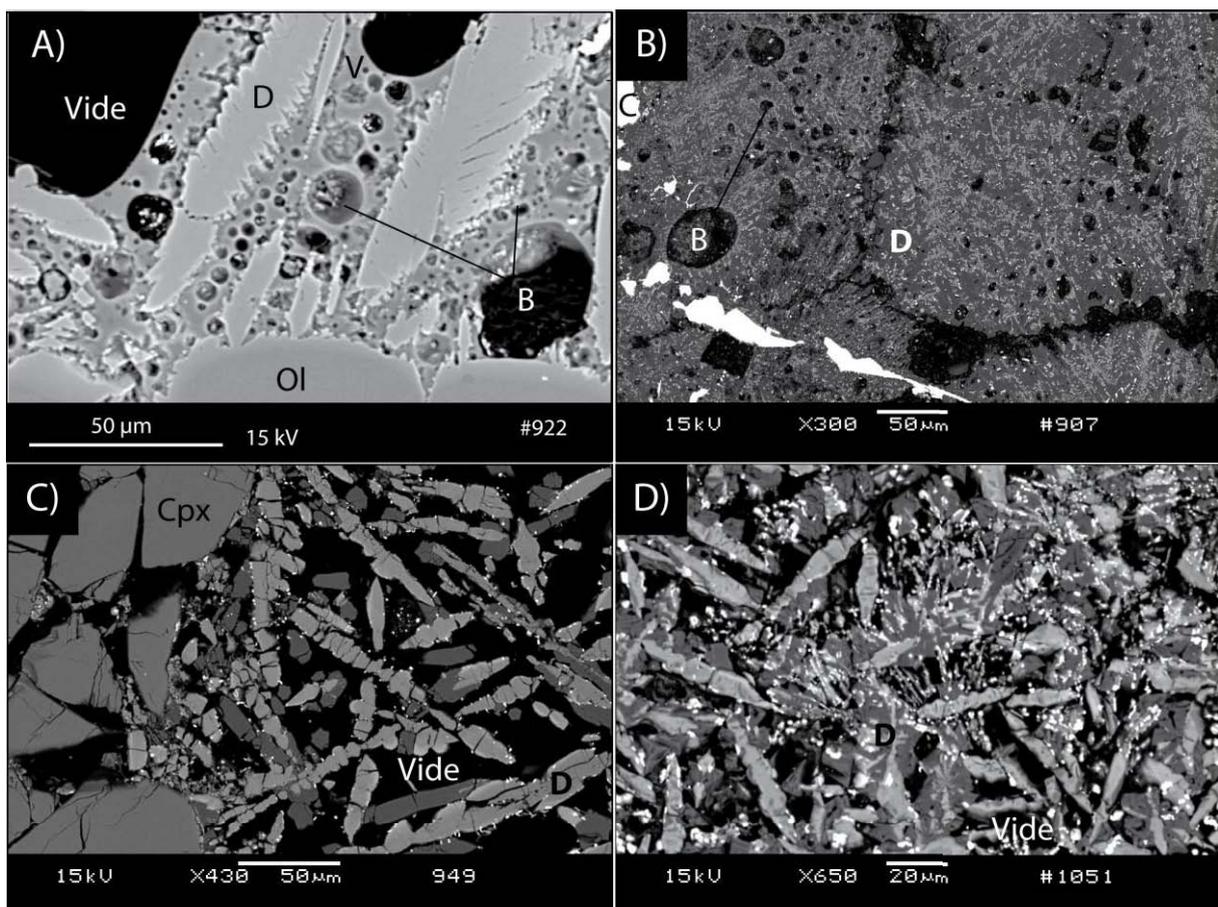


Figure III-15. Photographies BSE acquises au MEB des poches de liquide présents dans les échantillons. (A) #922 2,5 GPa, 1175°C – MFASH, (B) #907 5 GPa, 1400°C – MFSH, (C) #949 7,5 GPa, 1175°C, MFSH et (D) #1051 9GPa, 1175°C, MFASH. Ol : olivine ; Cpx : clinopyroxène ; D : dendrites ; B : bulles. Le vide est rempli par de la résine et serait dû à la présence de fluide.

Les zones noires sur les photos MEB sont reliées à de la porosité remplie par de la résine ou de la colle au moment du polissage de l'échantillon. Dans le cas de l'échantillon #922 (figure III-15A), le vide apparaît de manière ponctuelle et présente des contours bien définis, ce qui suggère qu'il n'ait pas été causé par de l'arrachement. A 5 GPa, le vide semble former des chenaux (figure III-15B). Enfin, à 7,5 et 9 GPa, il englobe de manière homogène les cristaux de trempe (figures III-15C et D).

En conclusion, il existe une remarquable modification de la texture des liquides hydratés trempés entre 5 et 7,5 GPa, suggérant une modification des propriétés physico-chimiques du produit qui trempe avec l'augmentation de la pression. Les compositions chimiques des liquides sont détaillées dans la partie III-2-1. *Composition chimique des liquides.*

Synthèse

✓ Les échantillons synthétisés à 2,5 et 5 GPa présentent des cristaux d'orthopyroxène, d'olivine et de spinelle ou grenat répartis de manière uniforme au sein de l'échantillon. Avec l'augmentation de la pression, la ségrégation des liquides vers les points chauds est de plus en plus notable, et la distribution des phases cristallines semblent être contrôlée par le gradient thermique. Ces variations peuvent s'expliquer par :

- Une diminution de la taille des assemblages utilisés dans la synthèse des échantillons entre 5 et 7,5 GPa. L'assemblage 18M présente un gradient thermique au sein du four plus important que le 25M.

- Une diminution des angles dièdres entre les cristaux avec l'augmentation de la pression et de la température, ce qui va favoriser la mobilité des fluides (Watson et al., 1990 ; Mibe et al., 1999 et Yoshino et al., 2007).

- Une distribution des phases au sein de la capsule contrôlée par la variation avec la pression de la composition du liquide à l'équilibre avec le résidu solide. Ainsi, la phase au liquidus (celle qui disparaît en dernier) est au contact du liquide et la phase qui disparaît en premier cristallise au point le plus froid. Cette configuration ne pose pas de problème d'équilibre chimique puisque la composition des phases est homogène en tout point de la capsule.

✓ La texture des liquides de trempe varie fortement avec la pression. A 2,5 GPa, des micro-dendrites sont englobées dans une matrice de verre et de bulles. A 5 GPa, le nombre et la taille des bulles augmentent et à 7,5 et 9 GPa, le liquide est constitué de dendrites dont la taille a fortement augmenté et sont entourées de porosité. Cet important changement dans la texture des liquides suggère une modification du produit qui trempe :

- Les bulles présentes dans le liquide trempé à 2,5 GPa se présentent sous la forme de deux population de tailles différentes (environ $< 5 \mu\text{m}$ et $> 5 \mu\text{m}$), suggérant deux origines différentes. Les bulles de grandes tailles ont eu le temps de croître et reflèteraient ainsi la présence d'un fluide coexistant avec le liquide silicaté avant la trempe. Les bulles inférieures à $5 \mu\text{m}$ n'ont pas eu le temps de se développer et pourraient ainsi être l'expression d'un fluide s'exsolvant du liquide silicaté lors de la trempe. La matrice de verre et les micro-dendrites, quant à elles, représentent le produit de trempe d'un liquide silicaté. A 2,5 GPa, il est donc possible de distinguer la présence à la fois d'un fluide aqueux et d'un liquide silicaté hydraté, suggérant ainsi l'immiscibilité de ces deux phases dans ces conditions.

Il en va de même pour les liquides observés à 5 GPa et 1400°C (échantillons #907 et #1049) qui présentent une augmentation du nombre et de la taille des bulles, qui peut être expliquée par une augmentation de la fraction d'eau dans le liquide.

- A 7,5 et 9 GPa, les liquides ne présentent plus qu'un seul faciès lié à la trempe d'un liquide silicaté hydraté. La porosité entre les dendrites est due à l'exsolution d'une phase aqueuse lors de la trempe, mais aucun signe ne montre la présence d'une phase fluide durant l'expérience. Dans ces conditions, fluide aqueux et liquide silicaté hydraté ne sont plus distinguables dans les produits de trempe, ce qui suggère la miscibilité des deux phases.

- Nous verrons par la suite que la teneur en eau des liquides silicatés augmente avec la pression. Ceci va avoir pour effet de diminuer leur viscosité, favorisant ainsi la croissance des dendrites.

Le liquide subit un changement notable entre 5 et 7,5 GPa en terme de texture, et donc de composition. Ceci est confirmé par les résultats détaillés dans la partie *III-II-1. Composition chimique des liquides* de ce manuscrit, qui indiquent une augmentation avec la pression de la teneur en eau des liquides silicatés hydratés et du rapport (Mg+Fe)/Si des liquides. Ces deux comportements traduisent une augmentation avec la pression de la dissolution de l'eau dans le liquide silicaté et de la dissolution des silicates dans le fluide aqueux (Stalder et al., 2001 ; Mibe et al., 2002 ; Mibe et al., 2007). Les variations des textures observées dans les liquides de cette étude reflètent également ce comportement. Ainsi, liquide silicaté et fluide aqueux ne forment plus qu'une seule phase, appelée fluide supercritique, et ne sont plus distinguables au-delà d'un point appelé second point critique (Mibe et al. 2007). Ces auteurs localisent ce point à 3,8 GPa et 1000°C dans le système péridotitique, tandis que Yoshino et al. (2007) le situent à 4 GPa et 1100°C dans le système forstérite + H₂O. Bali et al. (2008), quant à eux, déterminent que les liquides formés à 6 et 9 GPa dans le système MSH représentent un fluide supercritique. Au vue de la chimie et de la texture des liquides, le second point critique pourrait se situer entre 5 et 7,5 GPa dans les systèmes MFSH et MFASH.

III-II. Evolution chimique des échantillons

Ce chapitre présente l'évolution de la composition chimique des liquides, des pyroxènes et des olivines, synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, en fonction de la pression et de la température. Les analyses microsonde sont effectuées sur chaque échantillon afin de contrôler l'homogénéité chimique de chacune des phases cristallines et couvrent l'intégralité de la surface de la charge. La sélection des analyses en éléments majeurs obtenues à l'aide de la microsonde électronique respecte les règles suivantes :

- ✓ Le total en pourcentage poids d'oxydes de chaque analyse est égal à $100 \pm 1\%$ pds,
- ✓ Les formules structurales des olivines et des pyroxènes sont vérifiées en calculant les atomes par unité de formule (pfu).

La sélection des analyses concernant les spinelles et les grenats est moins stricte. Ces phases, de taille fréquemment réduite, présentent souvent un zonage de leurs compositions entre le cœur et la bordure, et fournissent dans la plupart des cas, des analyses microsonde bouclant à $100 \pm 2\%$ pds. Chaque concentration est normalisée afin que la somme des oxydes soit égale à 100 %pds. Cette opération est effectuée afin de pouvoir comparer les compositions des différents échantillons entre elles. Le nombre d'analyses est optimisé pour chaque phase afin d'obtenir une bonne statistique. Dans certains cas, le nombre d'analyses utilisées pour calculer la composition chimique est toutefois inférieur à dix, en raison d'un mauvais bouclage des analyses. Ce mauvais bouclage se rencontre le plus souvent dans le cas des échantillons présentant un mauvais état de surface, probablement lié à l'importante porosité qu'ils pouvaient présenter.

III-II-1. Composition chimique des liquides

La composition chimique des liquides silicatés hydratés à l'équilibre avec olivine et pyroxène (et spinelle/grenat dans le système MFASH) a été obtenue à l'aide de la microsonde électronique par cartographie quantitative ou spot défocalisé. Les deux méthodes sont détaillées dans le chapitre II (*cf. II-III-3. Microsonde électronique*). La corrélation 1:1 observée entre les valeurs issues des deux méthodes d'analyse (*cf. figure II-24 chapitre II*) démontre que l'utilisation d'un mode d'acquisition plutôt que l'autre interfère peu sur les résultats finaux. Les échantillons #948b et #965 montrent néanmoins une légère déviation par

rapport à la tendance 1 :1, avec une teneur en SiO₂ plus élevée dans le cas de #948b, et une teneur en eau plus élevée pour #965 (cf. tableau III-4 et III-5). Les compositions chimiques des liquides de ces deux échantillons, utilisées dans notre étude, dérivent des mesures effectuées à l'aide du spot défocalisé. Les liquides présents dans les échantillons #922, #923 et #1045 n'ont seulement été analysés que par spot défocalisé.

Les teneurs en eau des liquides sont calculées comme étant la différence entre 100 %pds et le total des analyses effectuées à la microsonde électronique (Stalder et al., 2001). Les compositions chimiques ainsi que les teneurs en eau des liquides sont résumées dans les tableaux III-4 (système MFSH) et III-5 (système MFASH).

III-II-1-a) Teneur en fer dans les liquides

La composition des liquides silicatés de cette étude varie en fer avec un Mg#, (i.e. $100 \times Mg / (Mg + Fe)$), compris entre 68 et 90 (tableaux III-4 et III-5). Alors que dans le système MFSH le Mg# diminue progressivement avec la pression d'environ 86 à 2,5 GPa à 78 à 9 GPa, le Mg# des liquides obtenus dans le système MFASH ne montre aucune variation avec la pression et présente une valeur moyenne d'environ 75. Les $K_{D^{Fe/Mg}^{Ol/Liq}}$, qui mesurent le partage Fe-Mg entre olivine résiduelle et liquide (Toplis, 2005), ont été calculés afin de déterminer si le liquide était à l'équilibre avec le résidu solide selon l'équation :



$$K_{D^{Fe/Mg}^{Ol/Liq}} = \frac{(FeO^* / MgO)_{Ol}}{(FeO^* / MgO)_{Liq}} \quad [III-2]$$

Où MgO et FeO* (i.e. fer total) sont les teneurs en oxydes (en %pds) mesurées dans l'olivine et le liquide. Pour les besoins de ce calcul, la teneur en fer dans l'olivine et le liquide est supposée comme étant 100% Fe²⁺. Les valeurs de $K_{D^{Fe/Mg}^{Ol/Liq}}$ sont en moyenne égales à $0,30 \pm 0,05$ et ne montrent aucune variation significative avec la pression ou la température. Afin de confirmer l'équilibre entre le liquide et le résidu solide, la valeur doit être égale à $0,30 \pm 0,03$. Le liquide présent dans l'échantillon #1032a présente un K_D de 0,13. Le Mg# de ce liquide est également très bas avec une valeur de 57,4. Ces valeurs sont sûrement dues à une surestimation de la teneur en fer de ce liquide, bien plus importante comparée à la teneur moyenne des liquides des autres échantillons (cf. tableau III-5).

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-4. Conditions expérimentales, assemblages minéralogiques et compositions chimiques des liquides obtenus dans le système MFSH. Les valeurs entre parenthèses représentent 1σ . ol : olivine ; opx : orthopyroxène ; liq : liquide partiel ; n : nombre d'analyses effectuées par spot défocalisé. Les valeurs annotées d'un astérisque dérivent de mesures effectuées par spot défocalisé à la microsonde.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Phases	n	Spot (μ m)	Spot défocalisé (%pds)						Cartographie quantitative (%pds)						
						SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Mg#	(Mg+Fe)/Si	K _D
-2,5 GPa-																		
#955	1175	5	ol opx (liq)															
#962	1250	5	ol opx (liq)															
#956	1325	5	ol opx (liq)															
#958	1400	2	ol opx (liq)															
-5 GPa-																		
#893b	1175	2	ol opx															
#895b	1250	2	ol opx															
#897b	1325	2	ol opx															
#907	1400	2	ol opx liq	17	50	41,58 (0,66)	37,13 (1,13)	10,27 (0,32)	-	10,90 (1,65)	39,94 (0,82)	36,04 (1,03)	10,51 (0,37)	-	13,50 (2,22)	85,90	1,57 (0,04)	0,27 (0,02)
-7,5 GPa-																		
#949	1175	2	ol cpx liq	12	50	15,26 (2,23)	26,30 (2,32)	11,67 (0,95)	-	46,78 (4,34)	16,85 (0,17)	24,41 (1,35)	11,20 (0,17)	-	47,54 (1,27)	79,49	2,72 (0,08)	0,31 (0,02)
#945b	1250	2	ol cpx liq	7	50	17,62 (1,91)	29,12 (2,67)	15,22 (4,68)	-	38,04 (3,54)	16,65 (0,01)	29,62 (0,15)	12,42 (0,06)	-	41,33 (0,03)	80,92	3,28 (0,01)	0,35 (0,01)
#948b	1325	2	ol cpx liq	9	50	21,02 (1,71)	30,49 (1,08)	12,11 (0,95)	-	36,38 (2,13)	25,54	29,77	12,83	-	31,86	81,70*	2,65* (0,18)	0,32* (0,01)
#1033	1400	2	ol cpx liq								23,57	29,08	13,03	-	34,32	79,88	2,30	0,31
-9 GPa-																		
#1043b	1175	2	ol cpx liq								13,76	34,38	15,89	-	35,97	79,36	4,69	0,34
#1044b	1250	2	ol cpx liq															
#1047b	1325	2	cpx liq															
#1050b	1400	2	ol cpx liq								24,69	35,20	16,12	-	23,99	79,51	2,67	0,29

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-5. Conditions expérimentales, assemblages minéralogiques et compositions chimiques des liquides obtenus dans le système MFASH. Les valeurs entre parenthèses représentent 1σ : ol : olivine ; opx : orthopyroxène ; sp : spinelle ; gt : grenat ; liq : liquide partiel ; n : nombre d'analyses effectuées par spot défocalisé. Les valeurs annotées d'un astérisque dérivent de mesures effectuées par spot défocalisé à la microsonde.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Phases	n	Spot (μ m)	Spot défocalisé (%pds)						Cartographie quantitative (%pds)						Mg#	(Mg+Fe)/Si	K _D
						SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Mg#	(Mg+Fe)/Si			
-2,5 GPa-																				
#922	1175	5	ol opx sp liq	10	30	41,42 (1,55)	23,84 (3,22)	12,05 (1,04)	13,67 (1,45)	9,02 (2,84)										
#923	1250	5	ol opx sp liq	6	30	38,77 (1,83)	25,84 (1,54)	13,93 (1,70)	14,96 (0,15)	6,50 (3,50)										
#957	1325	2	ol opx sp (liq)																	
#954	1400	2	ol opx sp (liq)																	
-5 GPa-																				
#893a	1175	2	ol opx gt (liq)																	
#895a	1250	2	ol opx gt																	
#1032a	1325	2	ol opx gt liq																	
#1045	1400	1	ol opx liq	9	50	38,76 (2,00)	30,87 (2,99)	10,84 (1,21)	6,70 (0,60)	12,83 (3,78)										
-7,5 GPa-																				
#909	1175	2	ol cpx gt liq																	
#964	1250	2	ol cpx gt liq	15	50	20,69 (1,24)	27,69 (2,13)	14,78 (1,03)	1,54 (0,39)	35,30 (3,72)										
#965	1325	2	ol cpx gt liq	9	50	19,91 (1,57)	27,85 (2,38)	15,48 (0,86)	1,14 (0,47)	35,62 (3,39)										
#1049	1400	2	ol cpx gt liq																	
-9 GPa-																				
#1051	1175	2	ol cpx gt liq																	
#1044a	1250	2	ol cpx gt																	
#1047a	1325	2	cpx gt liq																	
#1050a	1400	2	ol cpx gt liq																	

III-II-1-b) Evolution du rapport molaire (Mg+Fe)/Si dans les liquides

Les liquides silicatés hydratés montrent des variations importantes en SiO₂ (entre 17 et 40 %pds), en Al₂O₃ (entre 1 et 15 %pds), et en H₂O (entre 5 et 45 %pds). Les liquides partiels hydratés montrent une augmentation de leurs teneurs en MgO et FeO* parallèlement à une diminution de leurs teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ avec la pression et à une température donnée. Un même comportement de la chimie des liquides avec la pression a été observé par Kawamoto et Holloway (1997) dans le cas de liquides hydratés issus de la fusion partielle de KLB-1 hydraté entre 5 et 10 GPa et 1100°C (KLB-1 : lherzolite à spinelle - Takahashi, 1986).

La figure III-16 montre la composition des liquides obtenus dans les systèmes MFSH et MFASH qui présentent une augmentation progressive de leur rapport molaire (Mg+Fe)/Si avec l'augmentation de la pression. A 1175°C dans le système MFASH, ce rapport est proche de l'unité à 2,5 GPa et atteint 2,4 à 9 GPa. A 1400°C dans le système MFSH, la valeur du rapport est proche de 1,6 à 5 GPa, est égal à 2,3 à 7,5 GPa et atteint 2,7 à 9 GPa. L'augmentation du rapport (Mg+Fe)/Si avec la pression indique que la capacité du liquide à dissoudre SiO₂ est plus importante à basse pression alors que la dissolution de MgO devient plus importante à mesure que la pression augmente. Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature qui observent à 1100°C une augmentation du rapport (Mg+Fe)/Si de 0,4, à 1 GPa (Hirose et Kawamoto, 1995), à 1, à 5 GPa, pour atteindre 2, à 10 GPa (Kawamoto et Holloway, 1997). Mibe et al. (2002) et Bali et al. (2008) déterminent également une augmentation du rapport (Mg+Fe)/Si avec la pression, dans les liquides silicatés hydratés coexistants avec forstérite et enstatite obtenus dans le système MgO-SiO₂-H₂O à 1100°C, 1325°C et 1400°C. La comparaison entre ces différentes études et les résultats de cette thèse permettent de déterminer que les liquides partiels silicatés et hydratés possèdent le même comportement : ils deviennent de plus en plus mafique avec la pression, et ce quel que soit le système concerné. La tendance des liquides à devenir plus mafiques avec la pression peut expliquer la disparition de l'orthopyroxène à haute température et basse pression et la disparition de l'olivine à haute température et haute pression dans les échantillons de cette étude (*cf. chapitre III-I-1. Diagrammes de phases et proportions modales*).

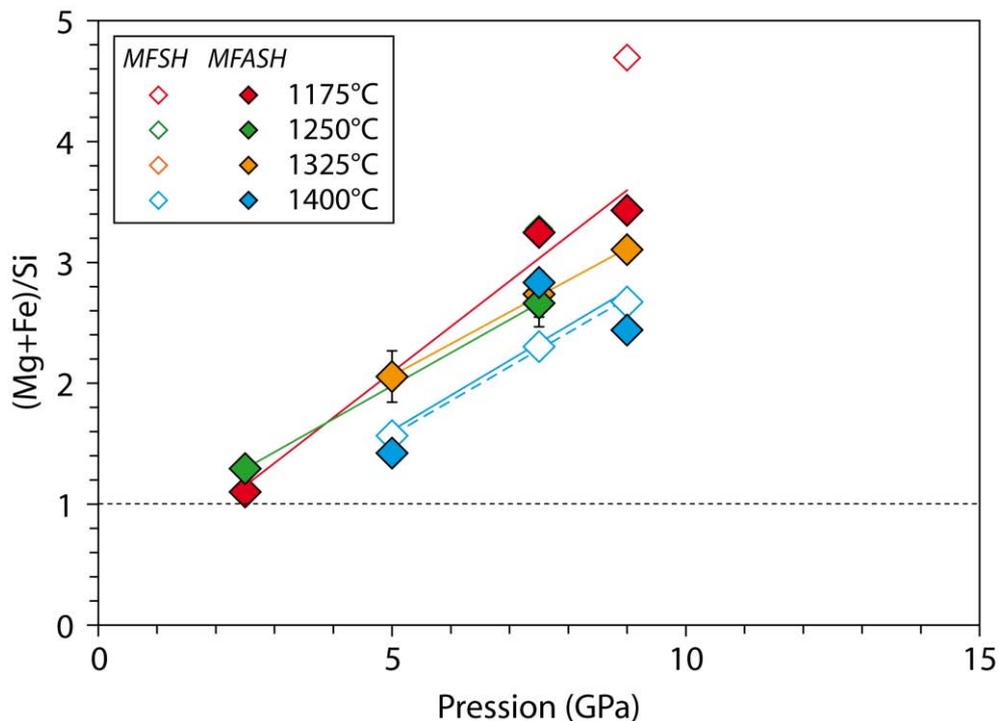


Figure III-16. Evolution des rapports molaires $(Mg+Fe)/Si$ des liquides silicatés saturés en eau obtenus dans les systèmes MFSH (losanges vides) et MFASH (losanges pleins), en fonction de la pression (en GPa) à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les barres d'erreurs représentent 1σ . Les droites représentent les régressions linéaires entre chaque jeu de données.

La figure III-17 présente l'évolution du rapport molaire $(Mg+Fe)/Si$ en fonction de la température dans les liquides silicatés hydratés coexistants avec olivine et pyroxène dans les systèmes MFSH et MFASH. Alors qu'à 2,5 GPa, le rapport augmente légèrement avec la température de 1,1 à 1175°C jusqu'à 1,3 à 1250°C, à partir de 5 GPa elle diminue avec la température, dans les systèmes MFSH et MFASH. Nos résultats sont en accord avec Kawamoto (2004) qui observe une augmentation du rapport $(Mg+Fe)/Si$ avec la température jusqu'à 10 GPa, puis une diminution de ce rapport avec la température au-delà de cette pression. Mibe et al. (2002), quant à eux, ont déterminé qu'à 5 GPa, le liquide coexistant avec forstérite et enstatite devient de plus en plus riche en silice avec l'augmentation de la température, allant de 1100 à 1250°C.

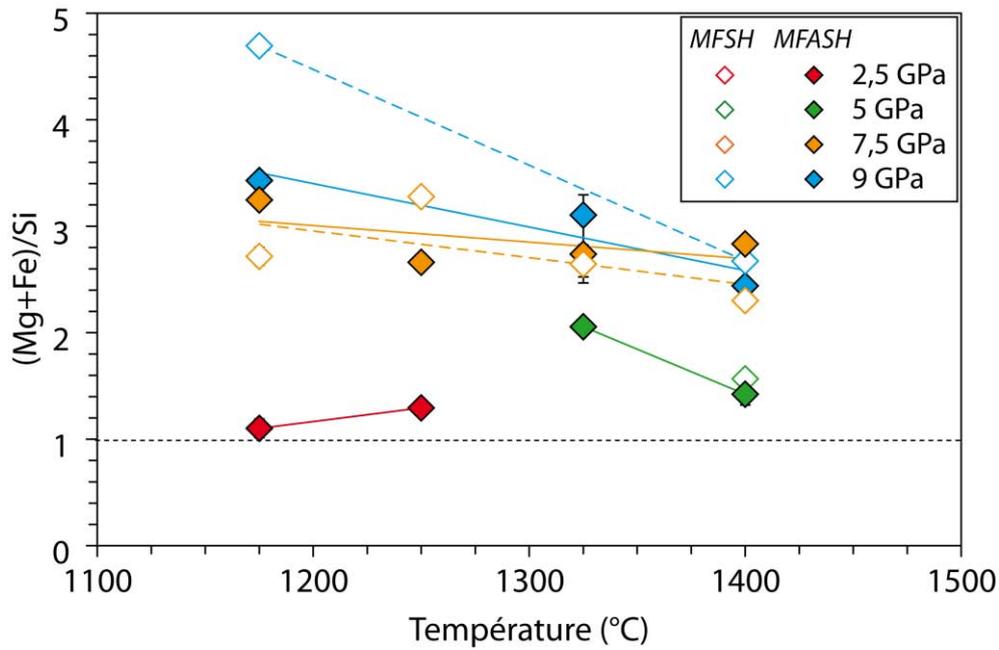


Figure III-17. Résultats expérimentaux montrant la diminution du rapport molaire $(Mg+Fe)/Si$ en fonction de la température des liquides coexistants avec olivine et orthopyroxène, dans les systèmes MFSH et MFASH à 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 9 et 12 GPa. A partir de 5 GPa, les rapports $(Mg+Fe)/Si$ diminuent avec la température.

III-II-1-c) Teneur en aluminium dans les liquides

La figure III-18 présente l'évolution de la teneur en Al_2O_3 dans les liquides à l'équilibre avec olivine, spinelle/grenat et pyroxènes, en fonction de la pression, à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Nous pouvons très clairement observer une diminution progressive de la teneur en Al_2O_3 des liquides avec la pression, allant d'environ 14 %pds à 2,5 GPa pour atteindre environ 3 %pds à 9 GPa, ce qui est en accord avec les observations effectuées par Kawamoto et Holloway (1997) dans les liquides issus de la fusion partielle de KLB-1 hydraté. Ce comportement est attendu dans notre étude étant donné que la proportion de phase alumineuse dans les charges augmente à mesure que la pression augmente, comme détaillé dans la partie III-I de ce chapitre. Il n'est pas possible de distinguer un quelconque effet de la température sur la teneur en Al_2O_3 dans les liquides.

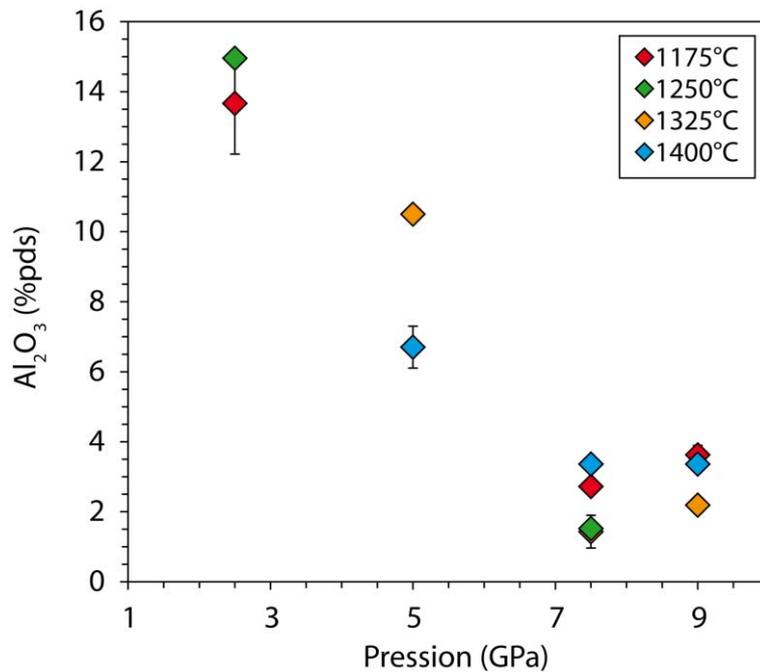


Figure III-18. Evolution de la teneur en Al_2O_3 dans les liquides, à l'équilibre avec olivine, pyroxène et spinelle/grenat, avec la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les barres d'erreurs représentent 1σ .

III-II-1-d) Evolution de la teneur en eau des liquides silicatés

La figure III-19 présente l'évolution de la teneur en eau dans les liquides silicatés en fonction de la pression, dans les systèmes MFSH et MFASH. Les expériences réalisées dans cette étude montrent que la teneur en eau des liquides silicatés augmente progressivement avec la pression. A 1175°C dans le système MFASH, elles augmentent d'environ 10 %pds à 2,5 GPa à environ 33 %pds à 9 GPa. Cette augmentation de la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés est en accord avec Stalder et al. (2001) qui déterminent, après avoir comparé les produits de fusion d'une grande variété de systèmes, que les liquides silicatés peuvent assimiler au maximum 35%pds d'eau (Inoue, 1994 dans un système forstérite-eau à 7,7 GPa, 1150°C). Toutefois, un maximum de 47%pds d'eau est observé dans le liquide silicaté obtenu dans le système MFSH à 1175°C et 7,5 GPa. Kawamoto et al. (1996) mesurent un maximum d'environ 42%pds d'eau dans les liquides issus de la fusion partielle d'une péridotite KLB-1 hydratée à 16,5 GPa et 1400°C, à l'équilibre avec wadsleyite, stishovite, grenat et phase E.

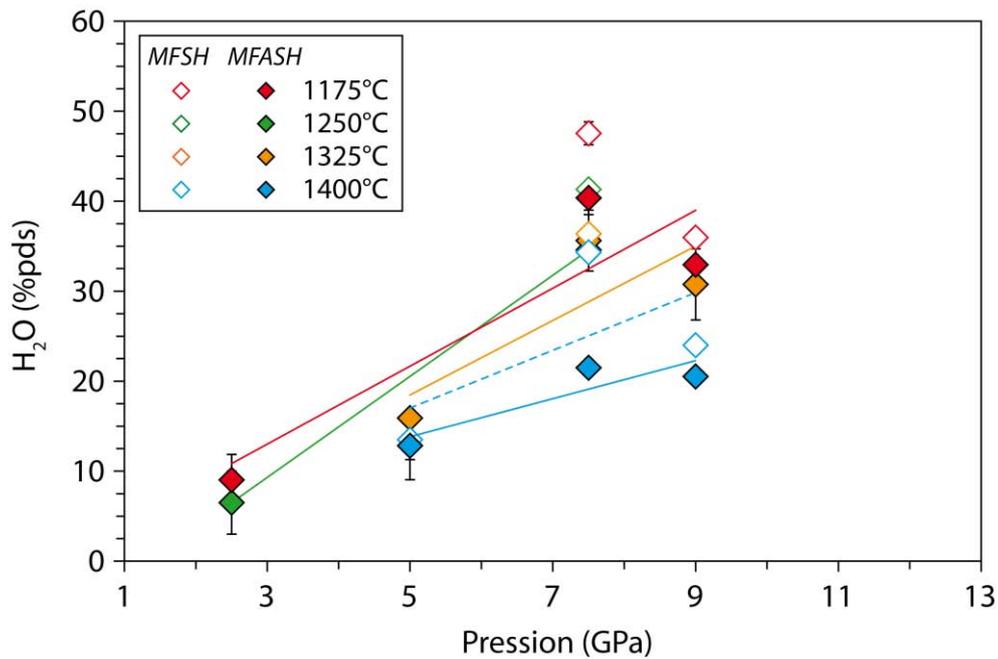


Figure III-19. Evolution de la teneur en eau (en %pds) dans les liquides silicatés hydratés en fonction de la pression (en GPa) et de la température (en °C) dans les systèmes MFSH et MFASH. Les liquides silicatés deviennent de plus en plus hydratés avec la pression. Les symboles pleins et creux représentent respectivement les données expérimentales acquises dans les systèmes MFASH et MFSH. Les barres d'erreur représentent 1σ . Les droites représentent les régressions linéaires entre chaque jeu de données.

La figure III-20 présente l'évolution de la teneur en eau des liquides partiels en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa des systèmes MFSH et MFASH. A chaque pression, et peu importe le système concerné, les liquides silicatés hydratés montrent une diminution nette de leurs teneurs en eau avec l'augmentation de la température. Ceci est en accord avec le fait que l'eau est un composé incompatible dans les structures silicatées, et donc se retrouve diluée à mesure que le taux de fusion augmente. A 2,5 GPa dans le système MFASH, la teneur en eau des liquides diminue de 9 %pds à 1175°C à 6,5 %pds à 1250°C. A 1325°C seule l'olivine coexiste avec le liquide (échantillon #920), et à 1400°C, la charge a totalement fondu (#921, cf. III-I-1. Diagramme de phases et modalités des phases). Néanmoins, la diminution progressive de la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés à 2,5 GPa continue de s'observer dans ces conditions. Cette diminution de la solubilité de l'eau dans les liquides silicatés est également observée par Litasov et Ohtani (2002) qui ont expérimenté la fusion partielle dans un système CMAS hydraté synthétique entre 13,5 et 14 GPa.

Les liquides obtenus à 7,5 GPa, dans les systèmes MFSH et MFASH, présentent des teneurs en eau légèrement plus importantes que les liquides obtenus à 9 GPa dans les deux

systèmes. A 1400°C et 7,5 GPa dans le système MFSH, les teneurs en eau des liquides silicatés coexistant avec olivine et orthopyroxène (#1049) et orthopyroxène seul (#946, triangle rempli de jaune sur la figure III-20) sont quasiment identiques montrant que la présence simultanée des deux phases ou non ne modifie pas les teneurs en eau des liquides.

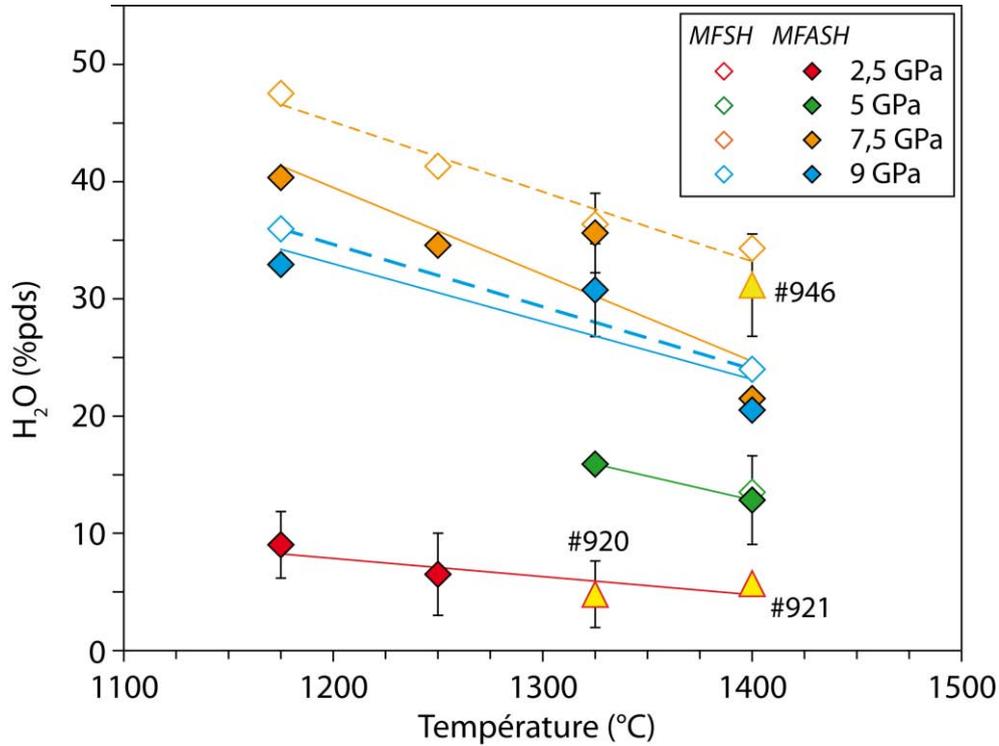


Figure III-20. Evolution de la teneur en eau dans les liquides silicatés hydratés en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa dans les systèmes MFSH et MFASH. Les barres d'erreur représentent 1σ . Les droites représentent les régressions linéaires entre chaque jeu de données. Les triangles remplis de jaune représentent les échantillons qui ne présentent pas d'olivine à l'équilibre avec du pyroxène, ou qui ont totalement fondu : l'échantillon #920 se constitue d'olivine + liquide, le #921 a totalement fondu, et le #946 se compose de pyroxène et de liquide.

Synthèse

✓ Les liquides silicatés hydratés coexistant avec olivine et pyroxène présentent une évolution de leurs compositions chimiques à la fois avec l'augmentation de la pression et de la température :

- Les liquides silicatés ont tendance à devenir plus mafique à mesure que la pression augmente. Cela se traduit par une augmentation progressive du rapport molaire (Mg+Fe)/Si des liquides partiels avec la pression : il est environ égal à 1 à 2,5 GPa et supérieur à 1 au-delà de cette pression. Ce comportement est similaire peu importe le système envisagé.

- La teneur en eau des liquides augmente avec la pression et peut atteindre plus de 45 %pds à 7,5 GPa et 1175°C. L'évolution de la texture des liquides avec la pression (*cf. III-I-3 Textures et structures des liquides*), allant de micro dendrites à des dendrites d'une centaine de microns pourrait être expliquée par cette augmentation de la teneur en eau des liquides silicatés, abaissant ainsi leur viscosité et de fait, favorisant la croissance des dendrites.

- La teneur en eau des liquides diminue avec la température. Autrement dit, l'activité de l'eau des liquides silicatés diminue avec la température, caractéristique préalablement envisagée par Bali et al. (2008).

- A 2,5 GPa, la dissolution des silicates augmente légèrement avec la température. A partir de 5 GPa, le rapport molaire (Mg+Fe)/Si diminue avec la température.

✓ L'augmentation de la dissolution de l'eau dans les liquides silicatés et l'augmentation de la dissolution des silicates dans le fluide aqueux détermine l'apparition d'un point appelé second point critique, définissant la miscibilité des deux phases, i.e. il n'est plus possible de distinguer fluide aqueux et liquide silicaté hydraté (Mibe et al., 2007). Ces auteurs localisent ce point à 3,8 GPa et 1000°C dans le système peridotite-H₂O. Au-delà de ce point, le liquide est appelé fluide supercritique. Les expériences de cette thèse ne peuvent définir précisément la localisation de ce point dans le système MF(A)SH. Toutefois, le changement de textures observé préalablement entre 5 et 7,5 GPa et le changement de comportement de la chimie des liquides vers 5 GPa indiqueraient qu'à haute pression, le liquide correspondrait à un fluide supercritique, impliquant une réduction de l'activité du liquide à l'équilibre avec le résidu solide.

III-II-2. Evolution chimique des pyroxènes en fonction de la température et de la pression

Les analyses en éléments majeurs des pyroxènes synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH sont compilées dans les tableaux III-6 et III-7. Ils présentent des valeurs de Mg# comprises entre 91 et 96. L'erreur associée au calcul du Mg# a été déterminée à partir de l'équation de propagation des erreurs (*cf.* Annexe 3, équation [A3-1]). L'évolution des teneurs en Al₂O₃ et en FeO* (fer total) des pyroxènes en fonction de la pression et de la température sont détaillées ci-dessous.

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-6. Composition chimique moyenne (en %pds d'oxydes et pfu) des pyroxènes synthétisés dans le système MFSH.

Ech	n ¹	Oxydes normalisés à 100 (%pds)						Pfu (normalisés à 3 O)						Mg# ²		
		MgO	SiO ₂	2 σ	FeO*	2 σ	Al ₂ O ₃	2 σ	Mg	2 σ	Si	2 σ	Fe		2 σ	Al
#955	8	36,50	58,93	(0,14)	4,57	(0,11)	-	0,927	(0,004)	1,004	(0,003)	0,065	(0,002)	-	-	93,5 (0,1)
#962	8	36,53	58,99	(0,17)	4,48	(0,28)	-	0,927	(0,005)	1,005	(0,005)	0,064	(0,004)	-	-	93,6 (0,4)
#956	12	37,75	59,24	(0,54)	3,01	(0,56)	-	0,952	(0,015)	1,003	(0,007)	0,043	(0,008)	-	-	95,7 (0,8)
#958	18	36,20	58,60	(0,49)	5,20	(0,66)	-	0,922	(0,014)	1,002	(0,008)	0,074	(0,009)	-	-	92,5 (0,9)
#893b	32	37,22	58,46	(0,42)	4,26	(0,15)	-	0,946	(0,012)	0,997	(0,009)	0,061	(0,002)	-	-	94,0 (0,2)
#895b	17	36,67	58,42	(0,39)	4,85	(0,35)	-	0,934	(0,011)	0,998	(0,007)	0,069	(0,005)	-	-	93,1 (0,5)
#897b	18	35,93	58,36	(0,13)	5,72	(0,23)	-	0,918	(0,004)	1,000	(0,002)	0,082	(0,003)	-	-	93,9 (0,3)
#907	45	37,98	59,49	(0,46)	2,48	(0,28)	-	0,956	(0,013)	1,005	(0,009)	0,035	(0,004)	-	-	96,5 (0,4)
#949	25	36,96	58,96	(0,28)	4,07	(0,16)	-	0,937	(0,008)	1,003	(0,005)	0,058	(0,002)	-	-	94,2 (0,2)
#945b	18	36,70	59,02	(0,21)	4,22	(0,25)	-	0,931	(0,006)	1,005	(0,005)	0,060	(0,004)	-	-	93,9 (0,3)
#948b	15	37,00	59,23	(0,21)	3,77	(0,13)	-	0,936	(0,006)	1,006	(0,005)	0,054	(0,002)	-	-	94,6 (0,2)
#1033	20	36,91	58,85	(0,42)	4,24	(0,46)	-	0,936	(0,012)	1,002	(0,007)	0,060	(0,007)	-	-	93,9 (0,6)
#1043b	15	36,96	58,58	(0,26)	4,45	(0,21)	-	0,940	(0,008)	1,000	(0,006)	0,064	(0,003)	-	-	93,7 (0,3)
#1044b	6	36,61	58,78	(0,33)	4,62	(0,49)	-	0,930	(0,010)	1,002	(0,008)	0,066	(0,007)	-	-	93,4 (0,7)
#1047b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
#1050b	14	37,18	58,88	(0,49)	3,94	(0,61)	-	0,942	(0,014)	1,001	(0,008)	0,056	(0,009)	-	-	94,4 (0,8)

¹ n représente le nombre d'analyses effectuées à la microsonde électronique, moyennées pour obtenir la composition chimique des pyroxènes.

² les erreurs entre parenthèses représentent 2 σ.

Les compositions en atome par unité de formule ont été obtenues en normalisant les compositions chimiques à 3 O, selon la formule structurale du pyroxène $X^{2+}SiO_3$.

* Compositions en fer total

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-7. Composition chimique moyenne (en %pds d'oxydes et pfu) des pyroxènes synthésés dans le système MFASH.

Ech	n ¹	Oxydes normalisés à 100 (%pds)						Pfu (normalisés à 3 O)											
		MgO	2 σ	SiO ₂	2 σ	FeO*	2 σ	Al ₂ O ₃	2 σ	Mg	2 σ	Si	2 σ	Fe	2 σ	Al	2 σ	Mg# ²	
#922	8	33,92	(0,51)	54,69	(0,21)	5,81	(0,32)	5,54	(0,49)	0,869	(0,014)	0,940	(0,008)	0,084	(0,005)	0,112	(0,010)	91,2	(0,5)
#923	8	34,92	(0,27)	55,89	(0,39)	5,09	(0,26)	4,07	(0,35)	0,891	(0,009)	0,957	(0,009)	0,073	(0,004)	0,082	(0,007)	92,4	(0,4)
#957	12	33,81	(1,68)	54,82	(2,15)	6,05	(1,31)	5,71	(1,45)	0,863	(0,051)	0,939	(0,048)	0,087	(0,019)	0,115	(0,030)	90,9	(1,9)
#954	18	34,48	(3,14)	55,43	(3,92)	4,58	(1,49)	5,51	(2,30)	0,877	(0,094)	0,946	(0,086)	0,065	(0,022)	0,111	(0,047)	93,1	(2,2)
#893a	32	36,64	(0,43)	57,20	(0,65)	3,74	(0,20)	2,35	(0,69)	0,930	(0,015)	0,974	(0,015)	0,053	(0,003)	0,047	(0,014)	94,6	(0,3)
#895a	19	35,38	(0,45)	57,20	(0,36)	4,66	(0,19)	2,73	(0,49)	0,900	(0,013)	0,976	(0,010)	0,066	(0,003)	0,055	(0,010)	93,1	(0,3)
#1032a	11	35,15	(0,59)	56,45	(0,48)	4,93	(0,81)	3,48	(0,56)	0,895	(0,018)	0,965	(0,013)	0,070	(0,012)	0,070	(0,011)	92,7	(1,1)
#1045	45	35,61	(0,62)	56,29	(0,80)	4,03	(0,58)	4,07	(0,94)	0,904	(0,020)	0,958	(0,019)	0,057	(0,008)	0,082	(0,019)	94,0	(0,8)
#909	25	36,91	(0,72)	58,44	(0,98)	3,97	(0,23)	0,67	(0,28)	0,936	(0,022)	0,994	(0,021)	0,056	(0,003)	0,014	(0,006)	94,3	(0,3)
#964	18	36,39	(0,38)	58,28	(0,27)	5,04	(0,29)	0,30	(0,02)	0,927	(0,011)	0,997	(0,007)	0,072	(0,004)	0,006	(0,000)	92,8	(0,4)
#965	15	35,85	(0,38)	58,05	(0,46)	5,81	(0,79)	0,29	(0,03)	0,917	(0,012)	0,996	(0,011)	0,083	(0,011)	0,006	(0,001)	91,7	(1,0)
#1049	20	35,13	(0,19)	57,53	(0,25)	6,27	(0,25)	1,07	(0,22)	0,900	(0,006)	0,989	(0,006)	0,090	(0,004)	0,022	(0,004)	90,9	(0,3)
#1051	10	35,79	(0,35)	58,38	(0,40)	5,43	(0,57)	0,40	(0,04)	0,913	(0,011)	0,999	(0,009)	0,078	(0,008)	0,008	(0,001)	92,2	(0,8)
#1044a	8	36,77	(0,32)	58,62	(0,22)	4,41	(0,25)	0,20	(0,02)	0,934	(0,009)	0,999	(0,005)	0,063	(0,004)	0,004	(0,000)	93,7	(0,3)
#1047a	7	36,98	(0,36)	59,02	(0,26)	3,76	(0,25)	0,24	(0,03)	0,936	(0,010)	1,002	(0,006)	0,053	(0,004)	0,005	(0,001)	94,6	(0,3)
#1050a	14	36,37	(0,67)	58,22	(0,32)	4,54	(0,81)	0,86	(0,15)	0,924	(0,018)	0,993	(0,010)	0,065	(0,012)	0,017	(0,003)	93,4	(1,1)

¹ n représente le nombre d'analyses effectuées à la microsonde électronique, moyennées pour obtenir la composition chimique des pyroxènes.

² Les erreurs entre parenthèses représentent 2 σ.

Les compositions en atome par unité de formule ont été obtenues en normalisant les compositions chimiques à 3 O, selon la formule structurale du pyroxène $X^{2+}_2SiO_3$.

* Compositions en fer total.

❖ *Aluminium*

La figure III-21 présente l'évolution de la teneur en Al_2O_3 dans les pyroxènes à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat, en fonction de la pression, à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Dans les conditions de saturation en aluminium, les pyroxènes montrent une nette diminution de leurs teneurs en aluminium avec l'augmentation de la pression – quelle que soit la température – allant de 5,5 %pds à 2,5 GPa et 1400°C à 1 %pds à 9 GPa et 1400°C. Cette tendance est en accord avec celle de Tenner et al. (2009, et références incluses dans leur article) qui déterminent que les pyroxènes sont les plus alumineux vers 3 GPa et que leurs concentrations en Al_2O_3 chute au-delà de cette pression.

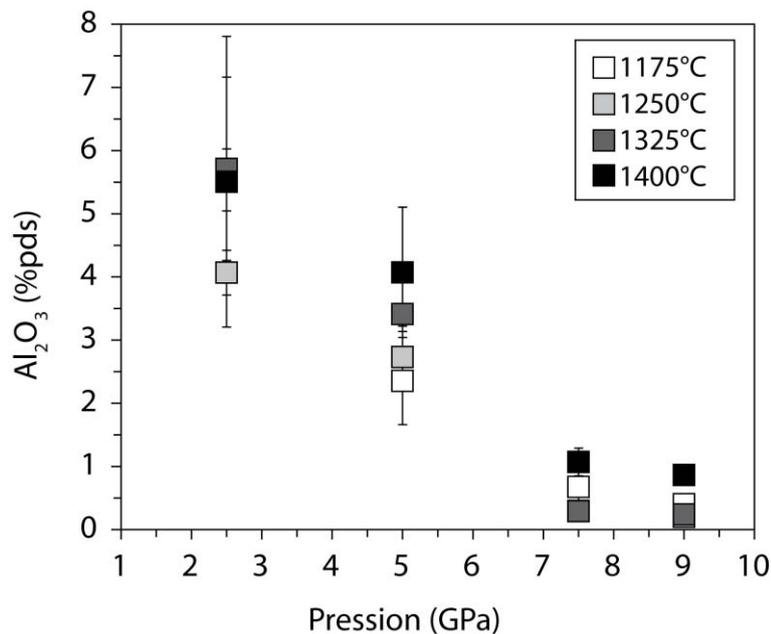


Figure III-21. Evolution de la teneur en aluminium (en %pds) en fonction de la pression (en GPa) dans le pyroxène à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les barres d'erreur représentent 2 σ .

La solubilité de l'aluminium dans le pyroxène à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat augmente avec la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa (figure III-22). A 2,5 GPa, les teneurs varient peu, entre 4 et 5,5 %pds. A 5 GPa, les orthopyroxènes montrent une augmentation très nette de la teneur en aluminium, de 2,3 %pds à 1175°C à 4,2 %pds à 1400°C. A 7,5 GPa et 9 GPa, les teneurs en Al_2O_3 sont inférieures à 1 %pds et sont minimales à 1325°C. Ces valeurs sont en accord avec Mierdel et al. (2007) qui observent une diminution de la teneur en Al_2O_3 dans les orthopyroxènes à l'équilibre avec olivine et une phase alumineuse (spinelle ou pyrope), d'environ 9 %pds à 1,5 GPa et 1100°C, à environ 2 %pds à 3,5 GPa et 1100°C.

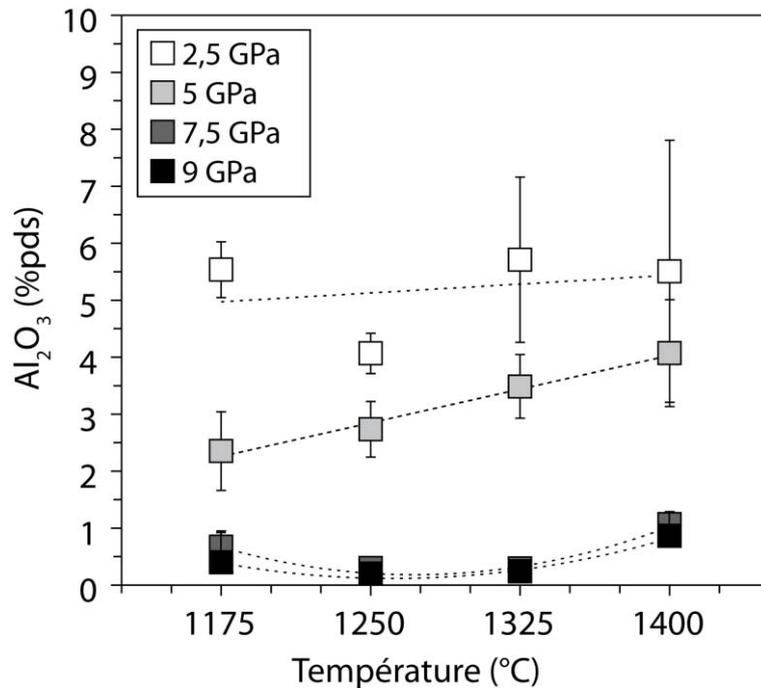


Figure III-22. Evolution de la teneur en aluminium (en %pds) en fonction de la température (en °C) dans les pyroxènes à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. Les lignes en pointillés représentent les droites et polynômes de régression. Les barres d'erreur représentent 2σ .

❖ Fer

Les analyses microsonde fournissent des teneurs en FeO* dans le pyroxène comprises entre 2,5 %pds et 5,7 %pds dans le système MFSH et entre 3,7 %pds et 6,3 %pds dans le système MFASH. L'effet de la température sur la teneur en fer des pyroxènes à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa est illustré par la figure III-23.

A 2,5 GPa, Les pyroxènes présentent des teneurs en fer total comprises entre 3 et 5,2 %pds dans le système MFSH et entre 4,6 et 6 %pds dans le système MFASH. Les teneurs en fer des pyroxènes synthétisés dans le système MFSH sont donc légèrement plus faibles que celles obtenues dans le système MFASH. L'écart entre les deux systèmes tend à augmenter avec la température jusqu'à 1325°C, température à partir de laquelle les pyroxènes des deux systèmes montrent des teneurs en fer équivalentes.

A 5 GPa, la concentration en fer total des pyroxènes évolue entre 2,5 et 5,7 %pds dans le système MFSH et entre 3,7 et 4,9 %pds dans le système MFASH. Les teneurs en FeO des pyroxènes synthétisés dans le système MFASH suivent une courbe en cloche avec un maximum localisé à 1325°C. Les pyroxènes synthétisés dans le système MFSH montrent également une augmentation de leur teneur en fer avec la température jusqu'à 1325°C, puis une diminution jusqu'à 1400°C.

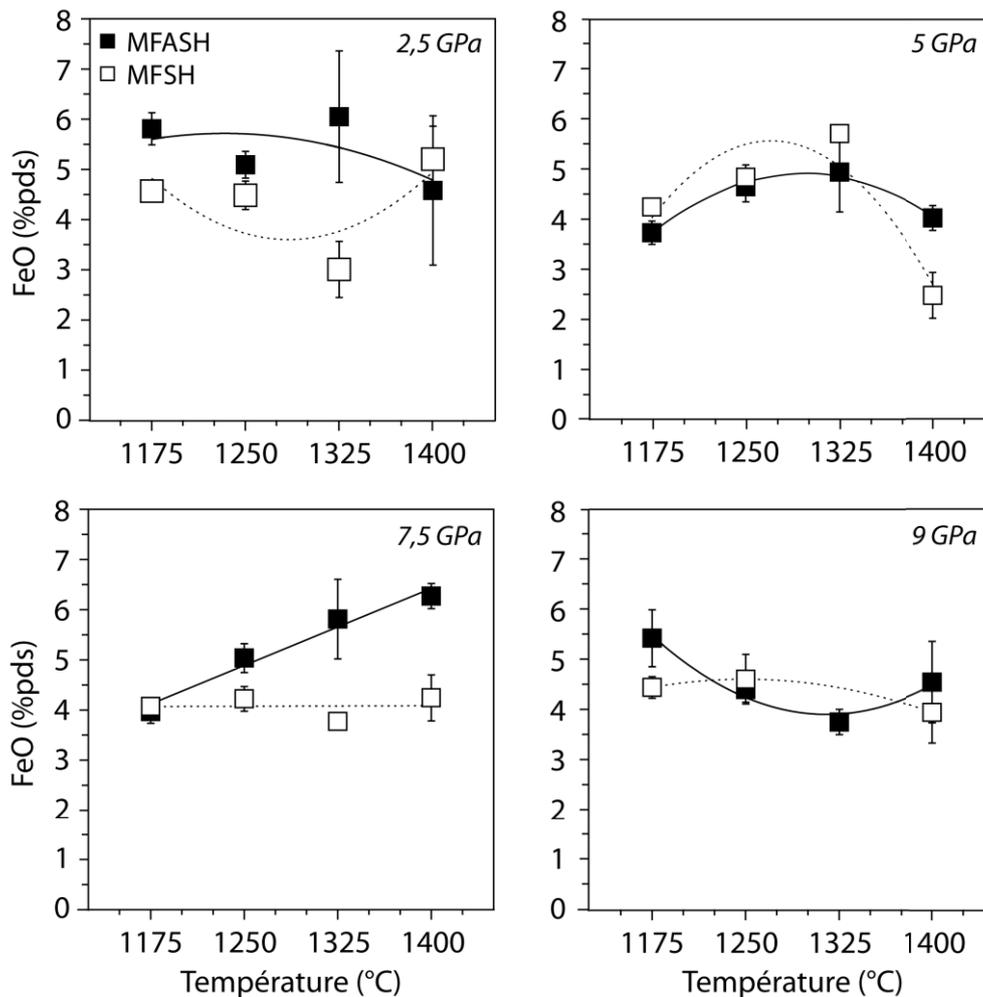


Figure III-23. Evolution de la teneur en fer total (%pds) dans le pyroxène à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat, en fonction de la température (en °C), dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins) à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. Les barres d'erreur représentent 2σ . Les courbes et droites en pointillés représentent les polynômes ou droites de régression entre les analyses obtenues dans le système MFSH, celles en traits plein, dans le système MFASH.

A 7,5 GPa, la teneur en fer total des pyroxènes est comprise entre 3,8 et 4,2 %pds dans le système MFSH et entre 4 et 6,3 %pds dans le système MFASH. Alors que la teneur en fer des pyroxènes synthétisés dans le système MFSH reste constante avec la température, la teneur en FeO* des pyroxènes synthétisés dans le système MFASH augmente de manière progressive avec la température, augmentant l'écart entre les deux concentrations.

Enfin, à 9 GPa, les pyroxènes synthétisés dans le système MFSH présentent des teneurs en fer total comprises entre 3,9 et 4,6 %pds et ceux synthétisés dans le système MFASH montrent des teneurs variant entre 3,8 et 5,4 %pds. Les deux systèmes présentent des teneurs en fer quasiment identiques.

Contrairement à l'aluminium, le fer ne varie pas de façon significative et systématique avec la pression ou la température dans le pyroxène, que ce soit dans le système MFSH ou MFASH comme illustré par la figure III-23. Alors qu'à 5 GPa, les teneurs en fer des pyroxènes dans les deux systèmes suivent une courbe en forme de cloche – avec un maximum situé à 1325°C – la teneur en FeO des orthopyroxènes synthétisés à 7,5 GPa dans le système MFASH augmente de façon progressive avec la température pour atteindre un maximum à 1400°C. Dans ces mêmes conditions, les pyroxènes synthétisés dans le système MFSH présentent des teneurs en fer constantes entre 1175 et 1400°C. A 9 GPa, les teneurs en fer diminuent légèrement avec la température. A 2,5 GPa, il est difficile de conclure sur une quelconque tendance suivie par les points, étant donné les barres d'erreur importantes des analyses effectuées à 1325 et 1400°C. L'aluminium est tamponné par la cristallisation de grenat ou de spinelle. Le fer, quant à lui, doit se partager entre liquide, olivine et pyroxènes et donc des variations du taux de liquide et du taux d'olivine peuvent induire des variations du taux de fer.

La figure III-24 présente l'évolution de la teneur en fer total des pyroxènes en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH.

A 1175°C et dans le système MFASH, les teneurs en fer dans le pyroxène diminuent avec la pression de 5,8 %pds à 2,5 GPa jusqu'à 3,7 %pds à 5 GPa. A partir de cette pression, la teneur en fer augmente pour atteindre 5,4 %pds à 9 GPa. Les pyroxènes synthétisés dans le système MFSH ne montrent aucune évolution de leurs teneurs en fer avec la pression. A partir de 1250°C, les deux systèmes présentent des teneurs en FeO similaires qui restent quasiment invariantes si on tient compte des barres d'erreurs.

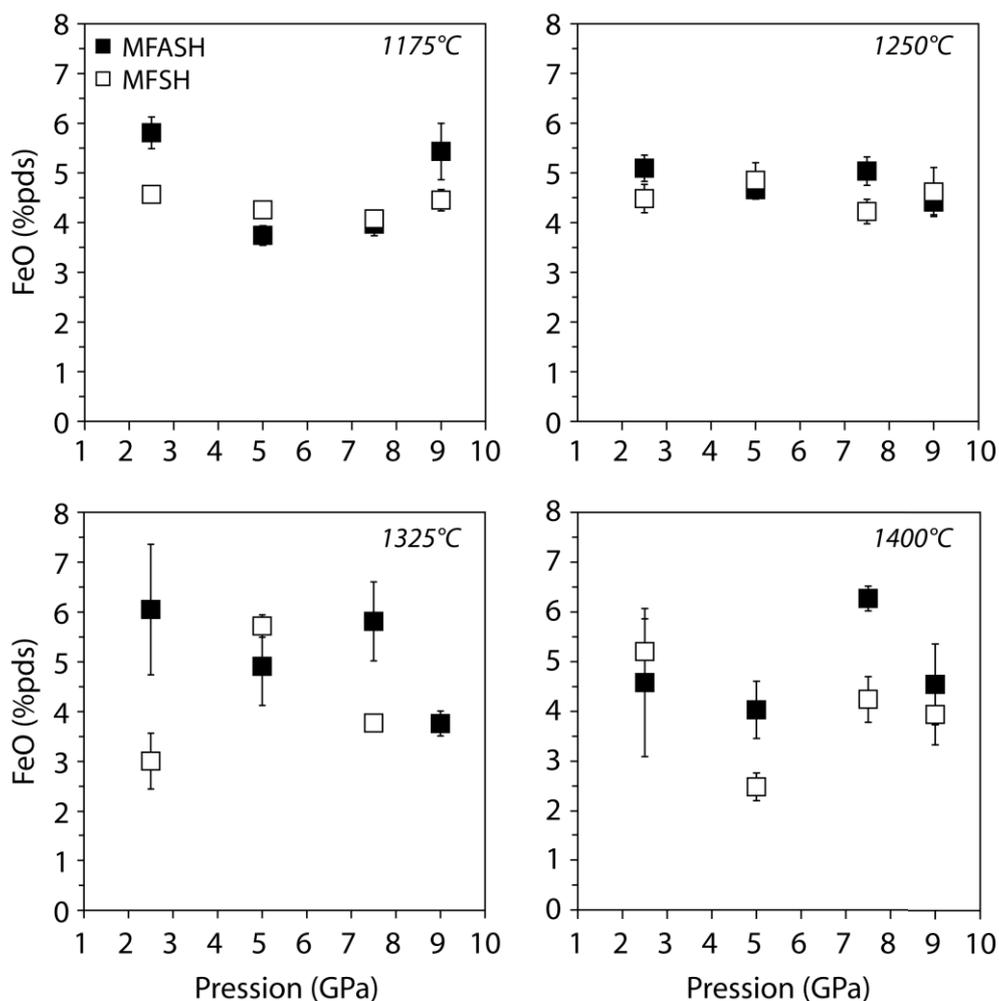


Figure III-24. Evolution de la teneur en fer total (%pds) dans le pyroxène à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat, en fonction de la pression (en GPa), dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins) à 1175 ; 1250 ; 1325 et 1400°C. Les barres d'erreur représentent 2σ .

Synthèse

✓ La teneur en Al dans le pyroxène diminue fortement avec la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Cette diminution peut être expliquée par une réduction avec la pression de la taille des sites accueillant les cations - notamment les sites tétraédriques qui sont plus petits - dans lesquels vont se loger les atomes d'aluminium. La structure des pyroxènes est ainsi de moins en moins capable d'incorporer des cations trivalents dont le rayon ionique est supérieur à celui du silicium et inférieur à celui du magnésium ou du fer divalent (Shannon, 1976).

✓ La teneur en Al dans le pyroxène augmente avec la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. Ce comportement peut être attribué à la dilatation thermique du système provoquée par l'augmentation de la température, et qui est favorable à l'incorporation d' Al^{3+} dans le site du silicium. Gasparik, (2003) prédit également une augmentation de la teneur en Al dans l'orthopyroxène en conditions anhydres. Cette tendance est, toutefois, contraire à celle observée par Mierdel et al. (2007) qui mesurent une diminution de la teneur en aluminium dans l'orthopyroxène en condition hydratée avec la température à 1,5 GPa (figure III-25). Enfin, les teneurs en Al mesurées dans le cadre de cette thèse sont inférieures aux valeurs prédites par le modèle anhydre et par les données expérimentales obtenues par Mierdel et al. (2007). Les mécanismes d'incorporation de Al^{3+} dans cette phase sont détaillées dans la partie III-IV.

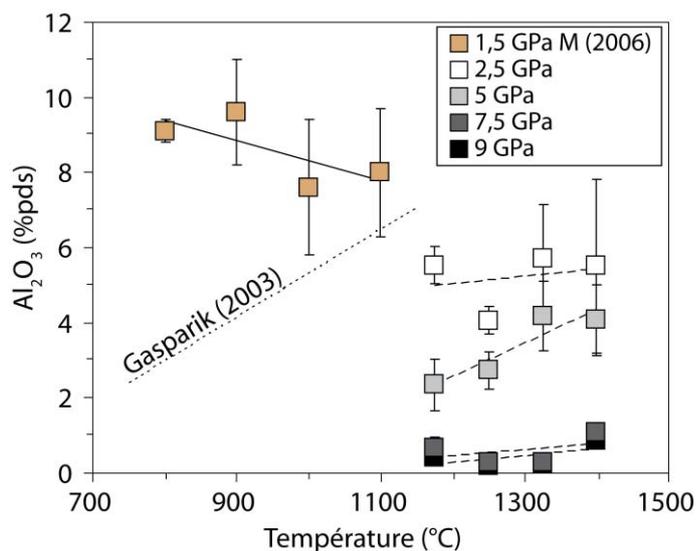


Figure III-25. Evolution de la teneur en Al des pyroxènes à l'équilibre avec olivine et spinelle ou grenat. Pour comparaison, les données obtenues à 1,5 GPa par Mierdel et al. (2007) dans un système hydraté sont indiquées sur ce graphique. Le modèle de Gasparik (2003) reflète la solubilité de l'Al dans un système anhydre. Les droites en trait plein et pointillés représentent les régressions linéaires et polynomiales entre chaque jeu de données.

✓ L'évolution de la teneur en fer total dans l'orthopyroxène en fonction de la température et de la pression est beaucoup plus complexe et non systématique, au contraire de l'Al. Elle pourrait probablement être contrôlée par le liquide. L'interaction entre les deux cations est également difficile à déterminer car non systématique.

III-II-3. Evolution chimique des olivines en fonction de la température et de la pression

Les tableaux III-8 et III-9 présentent les analyses en éléments majeurs, obtenues à l'aide de la microsonde électronique, des olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH. Les olivines de cette étude possèdent des valeurs de forstérite comprises entre 87 et 96. L'évolution des teneurs en Al_2O_3 et en FeO^* des olivines en fonction de la pression et de la température sont détaillées ci-dessous.

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-8. Composition chimique moyenne (en %pds d'oxydes et pfu) des olivines synthétisées dans le système MFSH.

Ech	n ¹	Oxydes normalisés à 100 (%pds)						Pfu (normalisés à 4 O)										
		MgO	2 σ	SiO ₂	2 σ	FeO*	2 σ ³	Al ₂ O ₃	2 σ	Mg	2 σ	Si	2 σ	Fe	2 σ	Al	2 σ	Fe ²⁺
#955	11	51,00	(0,25)	41,69	(0,22)	7,31	(0,21)	-	-	1,837	(0,011)	1,008	(0,007)	0,148	(0,004)	-	-	92,6 (0,2)
#962	29	51,51	(0,25)	41,14	(0,24)	7,35	(0,23)	-	-	1,859	(0,012)	0,996	(0,008)	0,149	(0,005)	-	-	92,6 (0,2)
#956	19	52,12	(1,10)	41,27	(0,39)	6,61	(1,43)	-	-	1,875	(0,047)	0,996	(0,016)	0,133	(0,029)	-	-	93,2 (1,4)
#958	15	49,74	(0,58)	41,17	(0,33)	9,09	(0,73)	-	-	1,807	(0,025)	1,004	(0,011)	0,185	(0,015)	-	-	90,7 (0,7)
#893b	33	51,73	(0,28)	41,13	(0,29)	7,06	(0,19)	-	-	1,866	(0,013)	0,996	(0,008)	0,143	(0,004)	-	-	92,9 (0,2)
#895b	60	51,15	(0,46)	41,13	(0,35)	7,66	(0,29)	-	-	1,850	(0,020)	0,998	(0,010)	0,155	(0,006)	-	-	92,2 (0,3)
#897b	48	51,06	(0,31)	41,47	(0,28)	7,39	(0,28)	-	-	1,842	(0,014)	1,004	(0,008)	0,150	(0,006)	-	-	92,5 (0,3)
#907	19	53,58	(0,30)	42,09	(0,34)	4,26	(0,17)	-	-	1,906	(0,014)	1,005	(0,010)	0,085	(0,003)	-	-	95,7 (0,2)
#949	18	51,32	(0,28)	41,45	(0,25)	7,22	(0,25)	-	-	1,854	(0,013)	1,005	(0,007)	0,146	(0,005)	-	-	92,7 (0,2)
#945b	16	50,94	(0,33)	41,50	(0,28)	7,55	(0,19)	-	-	1,841	(0,014)	1,006	(0,008)	0,153	(0,004)	-	-	92,3 (0,2)
#948b	13	51,66	(0,20)	41,81	(0,15)	6,53	(0,16)	-	-	1,857	(0,009)	1,008	(0,004)	0,132	(0,003)	-	-	93,4 (0,2)
#1033	10	51,19	(0,29)	41,60	(0,27)	7,21	(0,23)	-	-	1,847	(0,013)	1,007	(0,008)	0,146	(0,005)	-	-	92,7 (0,2)
#1043b	16	50,97	(0,24)	40,92	(0,21)	8,11	(0,28)	-	-	1,858	(0,011)	1,001	(0,006)	0,166	(0,006)	-	-	91,8 (0,3)
#1044b	7	50,46	(0,31)	41,39	(0,38)	8,15	(0,44)	-	-	1,832	(0,016)	1,008	(0,011)	0,166	(0,009)	-	-	91,7 (0,4)
#1047b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
#1050b	14	51,62	(0,56)	41,64	(0,34)	6,74	(0,60)	-	-	1,856	(0,024)	1,004	(0,011)	0,136	(0,012)	-	-	93,2 (0,6)

¹ n représente le nombre d'analyses effectuées à la microsonde électronique, moyennées pour obtenir la composition chimique des olivines.

² Les erreurs entre parenthèses représentent 2 σ.

Les compositions en atome par unité de formule ont été obtenues en normalisant les compositions chimiques à 4 O, selon la formule structurale de l'olivine $X_2^{2+}SiO_4$.

* Compositions en fer total.

III – Résultats expérimentaux

Tableau III-9. Composition chimique moyenne (en %opds d'oxydes et pfu) des olivines synthétisées dans le système MFASH.

Ech	n ¹	Oxydes normalisés à 100 (%opds)										Pfu (normalisés à 4 O)							
		MgO	2 σ	SiO ₂	2 σ	FeO*	2 σ	Al ₂ O ₃	2 σ	Mg	2 σ	Si	2 σ	Fe	2 σ	Al	2 σ	Fo ²	
#922	11	50,54	(0,42)	41,17	(0,26)	8,17	(0,46)	0,07	(0,03)	1,831	(0,018)	1,001	(0,008)	0,166	(0,009)	0,002	(0,001)	91,7	(0,4)
#923	24	50,65	(0,61)	41,31	(0,29)	7,91	(0,56)	0,09	(0,03)	1,832	(0,026)	1,002	(0,010)	0,161	(0,012)	0,003	(0,001)	91,9	(0,5)
#957	17	48,63	(1,33)	40,46	(0,33)	10,81	(1,58)	0,10	(0,04)	1,783	(0,056)	0,995	(0,017)	0,222	(0,033)	0,003	(0,001)	88,8	(1,5)
#954	14	51,99	(0,71)	41,84	(0,19)	6,03	(0,77)	0,14	(0,05)	1,862	(0,029)	1,005	(0,009)	0,121	(0,016)	0,004	(0,001)	93,9	(0,7)
#893a	3	52,77	(0,24)	41,30	(0,06)	5,73	(0,06)	0,05	(0,06)	1,894	(0,010)	0,994	(0,003)	0,115	(0,001)	0,001	(0,002)	94,2	(0,1)
#895a	29	50,44	(0,30)	41,59	(0,34)	7,83	(0,22)	0,07	(0,02)	1,823	(0,014)	1,009	(0,010)	0,159	(0,004)	0,002	(0,001)	92	(0,2)
#1032a	10	49,81	(0,44)	41,29	(0,20)	8,77	(0,54)	0,13	(0,05)	1,806	(0,019)	1,005	(0,007)	0,178	(0,011)	0,004	(0,001)	91,0	(0,5)
#1045	4	52,71	(0,21)	41,78	(0,23)	5,32	(0,17)	0,18	(0,00)	1,884	(0,010)	1,002	(0,006)	0,107	(0,003)	0,005	(0,000)	94,7	(0,2)
#909	48	52,36	(0,54)	41,54	(0,44)	5,97	(0,19)	0,02	(0,02)	1,880	(0,024)	1,001	(0,013)	0,120	(0,004)	0,000	(0,001)	94,0	(0,2)
#964	10	50,15	(0,23)	41,26	(0,27)	8,57	(0,15)	0,02	(0,02)	1,820	(0,011)	1,005	(0,008)	0,175	(0,003)	0,001	(0,000)	91,3	(0,1)
#965	9	49,48	(0,31)	40,97	(0,41)	9,53	(0,17)	0,02	(0,01)	1,803	(0,016)	1,002	(0,012)	0,195	(0,004)	0,001	(0,000)	90,3	(0,2)
#1049	20	47,10	(0,62)	40,44	(0,25)	12,38	(0,55)	0,08	(0,14)	1,738	(0,026)	1,002	(0,010)	0,256	(0,012)	0,002	(0,004)	87,2	(0,5)
#1051	10	49,57	(0,15)	41,22	(0,17)	9,19	(0,15)	0,02	(0,01)	1,802	(0,007)	1,005	(0,005)	0,187	(0,003)	0,000	(0,000)	90,6	(0,1)
#1044a	8	48,83	(0,67)	40,92	(0,27)	10,23	(0,77)	0,02	(0,02)	1,784	(0,028)	1,003	(0,010)	0,210	(0,016)	0,001	(0,001)	89,5	(0,7)
#1047a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
#1050a	6	49,82	(0,63)	41,09	(0,33)	8,95	(0,84)	0,14	(0,15)	1,809	(0,028)	1,001	(0,012)	0,182	(0,017)	0,004	(0,004)	90,9	(0,8)

¹ n représente le nombre d'analyses effectuées à la microsonde électronique, moyennées pour obtenir la composition chimique des olivines.

² les erreurs entre parenthèses représentent 2 σ .

Les compositions en atome par unité de formule ont été obtenues en normalisant les compositions chimiques à 4 O, selon la formule structurale de l'olivine $X_2^{2+}SiO_4$.

* Compositions en fer total.

❖ *Aluminium*

La figure III-26 présente l'évolution de la teneur en Al_2O_3 dans les olivines à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat – en fonction de la pression – à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les olivines présentent des teneurs en aluminium comprises entre 0,02 et 0,20 %pds dans les conditions de saturation en aluminium. La teneur en Al_2O_3 dans l'olivine diminue de façon franche et régulière avec la pression à 1175, 1250 et 1325°C. A 1400°C, il est plus difficile de déterminer une relation systématique entre pression et concentration en aluminium mesurée dans l'olivine, en raison de l'importance des barres d'erreur (2σ) liées aux analyses microsonde et ce malgré une augmentation du temps de comptage de l'Al dans cette phase (de l'ordre de 50 secondes, cf. *tableau II-4 chapitre II-III-3-b Conditions d'analyse à la microsonde électronique.*)

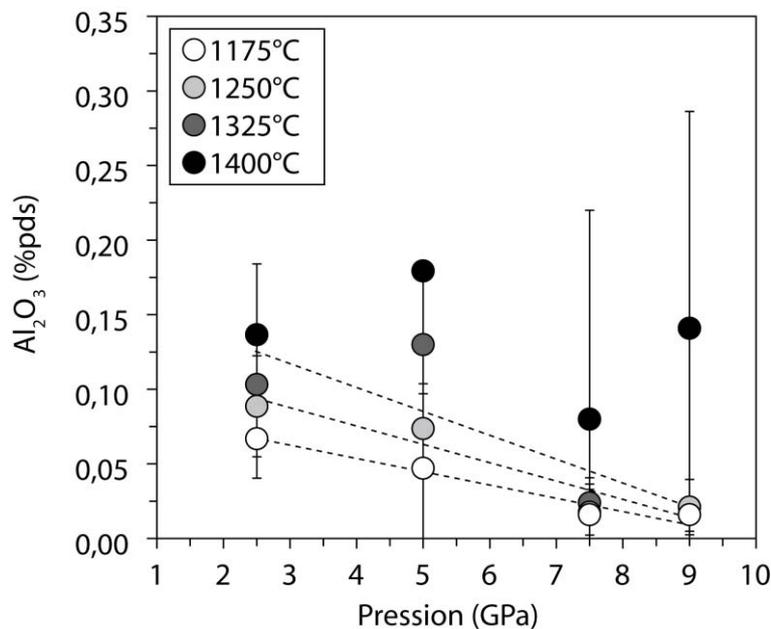


Figure III-26. Evolution de la teneur en aluminium (en %pds) en fonction de la pression (en GPa) dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les barres d'erreur représentent 2σ et les droites en pointillés représentent les régressions linéaires entre les jeux de données à 1175, 1250 et 1325°C.

La figure III-27 présente l'évolution de la teneur en Al_2O_3 dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. A 2,5 GPa, la teneur en aluminium dans l'olivine augmente de 0,07 %pds à 1175°C à 0,14 %pds à 1400°C. A 5 GPa, elle passe de 0,05 à 0,18%pds de 1175 à 1400°C. A 7,5 GPa, la teneur en Al_2O_3 augmente avec la température de 0,02 à 0,08%pds. A 9 GPa elle augmente progressivement avec la température, de 0,02 %pds à 1175°C à 0,14 %pds à 1400°C.

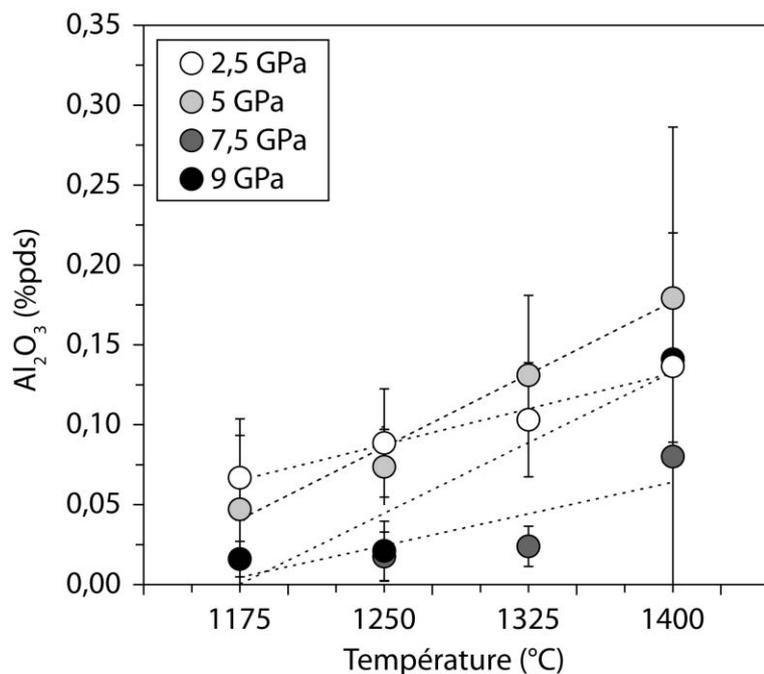


Figure III-27. Evolution de la teneur en aluminium (en %pds) en fonction de la température (en °C) dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. Les lignes en pointillés représentent les droites de régression. Les barres d'erreur représentent 2σ et les droites en pointillés représentent les régressions linéaires entre les différents jeux de données.

❖ Fer

Les analyses microsonde fournissent des teneurs en fer total dans l'olivine comprises entre 4,3 et 9,1 %pds dans le système MFSH et entre 5,3 %pds et 12,4 %pds dans le système MFASH. L'effet de la température sur la teneur en fer des olivines à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa est illustré par la figure III-28.

A 2,5 GPa, la teneur en FeO* des olivines synthétisées dans le système MFSH diminue de 7,3 %pds à 1175°C à 6,6 %pds à 1325°C puis augmente jusqu'à 9,1 %pds à 1400°C. Dans le système MFASH, les teneurs en FeO* augmentent de 1175 à 1325°C de 8,2 à 10,8 %pds, et diminuent jusqu'à 6 %pds à 1400°C. Les teneurs en fer des deux systèmes présentent des écarts plus importants à 1325 et 1400°C.

A 5 GPa, les olivines des systèmes MFSH et MFASH montrent des teneurs en fer quasiment similaires dont l'évolution avec la température est identique : quel que soit le système concerné, les teneurs en fer dans les olivines suivent une courbe en forme de cloche avec une augmentation de 1175 à 1250°C, atteignant un maximum d'environ 7,7 %pds. A partir de cette température, les teneurs en fer dans les olivines des deux systèmes diminuent pour atteindre un minimum à 1400°C de 4,3 et 5,3 %pds respectivement dans les systèmes MFSH et MFASH.

A 7,5 GPa, la teneur en fer dans l'olivine MFSH reste constante avec l'augmentation de la température et avoisine 7,1 %pds.

Dans le système MFASH, les olivines montrent un comportement nettement différent avec une augmentation linéaire de leurs teneurs en FeO* de 6 %pds à 1175°C à 12,4 %pds à 1400°C. L'écart entre les deux systèmes devient de plus en plus important à mesure que la température augmente.

A 9 GPa, les teneurs en fer dans les olivines synthétisées dans les deux systèmes augmentent avec la température à partir de 1175°C, jusqu'à atteindre un maximum à 1250°C de 10,2 et de 8,1 %pds respectivement dans les systèmes MFASH et MFSH, puis diminuent jusqu'à 1400°C. Les olivines du système MFASH présentent des teneurs en fer légèrement plus importantes que celles obtenues dans le système MFSH.

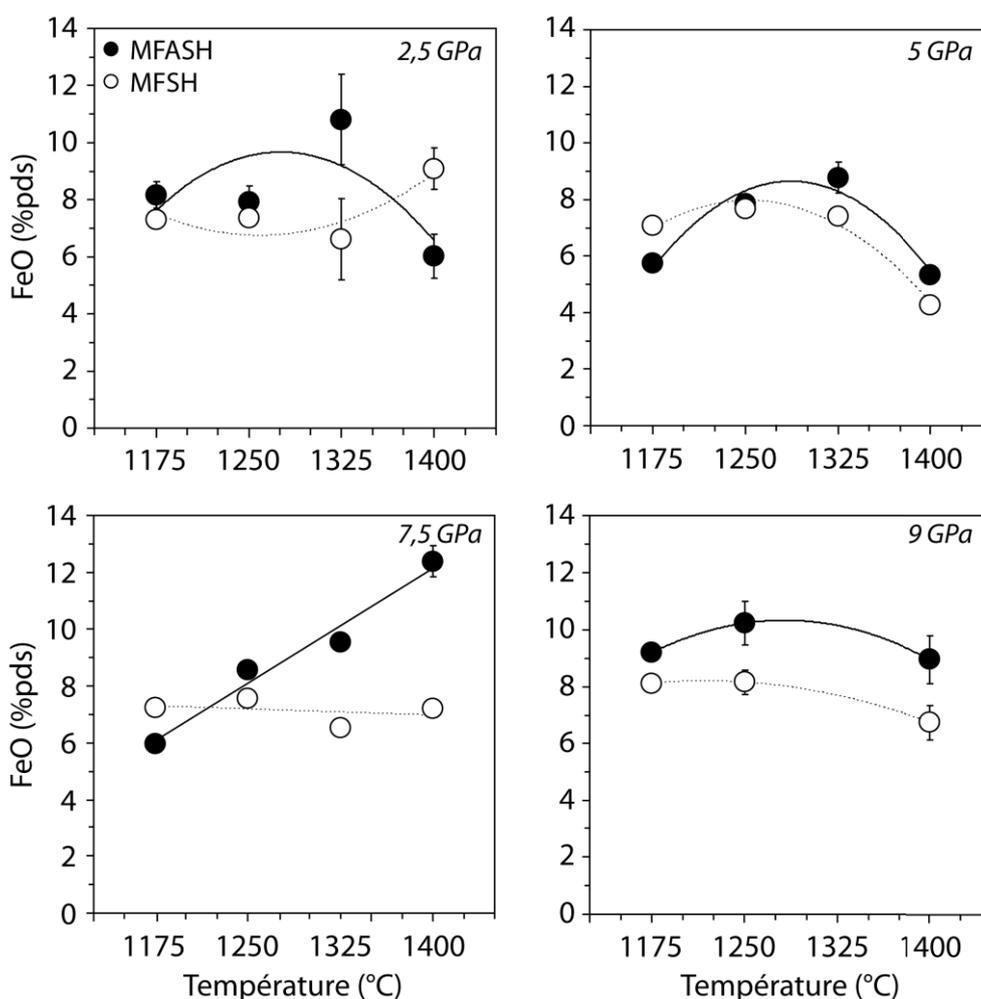


Figure III-28. Evolution de la teneur en fer total (%pds) dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat, en fonction de la température (en °C), dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins) à 2,5 GPa ; 5 GPa ; 7,5 GPa et 9 GPa. Les barres d'erreur représentent 2 σ. Les courbes et droites en pointillés représentent les polynômes ou droites de régression entre les analyses obtenues dans le système MFSH, celles en traits plein, dans le système MFASH.

La figure III-29 présente l'évolution de la teneur en fer dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C.

A 1175°C dans le système MFASH, les olivines montrent une diminution de la teneur en fer avec la pression de 8,1 à 5,7 %pds de 2,5 à 5 GPa. A partir de 7,5 GPa, la teneur en fer augmente pour atteindre un maximum de 9,2 %pds à 9 GPa. Les teneurs en fer des olivines synthétisées dans le système MFSH ne montrent pas d'évolution avec la pression et avoisinent 7,2%pds.

A 1250°C, les teneurs en fer dans les olivines synthétisées dans le système MFSH ne montrent également pas d'évolution avec la pression et sont en moyenne égales à 7,7 %pds. Dans le système MFASH, elles sont invariantes de 2,5 à 5 GPa puis augmentent de 7,8 à 10,2 %pds jusqu'à 9 GPa, creusant ainsi l'écart entre les deux systèmes.

A 1325°C, la teneur en fer des olivines synthétisées dans le système MFSH reste à peu près constante avec la température, compte tenu des barres d'erreur à 2,5 GPa. Dans le système MFASH, les teneurs en fer des olivines semblent légèrement diminuer. Celles-ci sont plus importantes que dans le système MFSH.

A 1400°C, il est plus difficile de déterminer une relation systématique entre pression et concentration en fer mesurée dans l'olivine, en raison de l'importance des barres d'erreur (2σ) liées aux analyses microsonde.

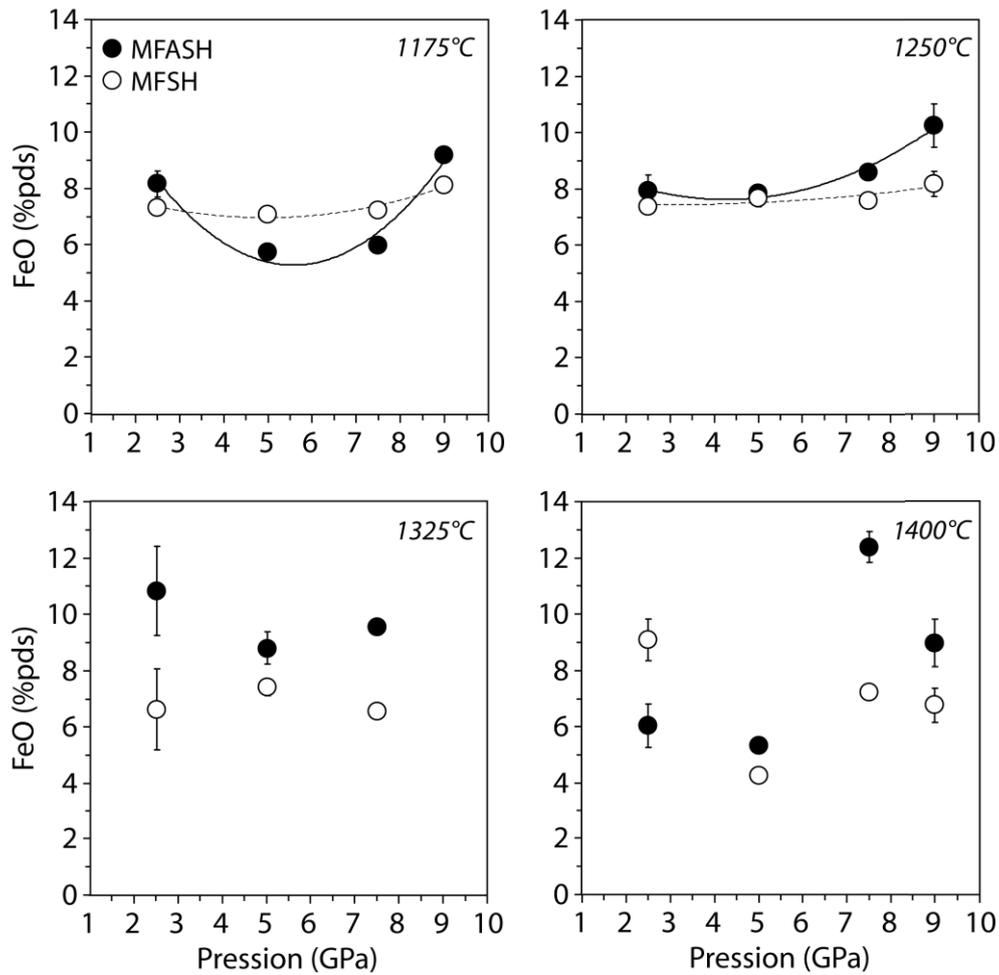


Figure III-29. Evolution de la teneur en fer total (%pds) dans l'olivine à l'équilibre avec orthopyroxène et spinelle ou grenat, en fonction de la pression dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins) à 1175°C, 1250°C, 1325°C, et 1400°C. Les barres d'erreur représentent 2σ . Les courbes et droites en pointillés représentent les polynômes ou droites de régression entre les analyses obtenues dans le système MFSH, celles en traits plein, dans le système MFASH.

Synthèse

✓ La teneur en Al_2O_3 dans l'olivine diminue avec la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. De la même manière que pour l'orthopyroxène, cette diminution est liée à la réduction de la taille des sites tétraédriques avec la pression, dans lesquels vont se loger les cations Al^{3+} au sein de la structure de l'olivine.

✓ La teneur en Al_2O_3 dans l'olivine augmente avec la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa. Comme dans le cas du pyroxène, l'augmentation de la température provoque la dilatation thermique de la structure du minéral, favorisant ainsi l'incorporation des cations Al^{3+} , dont le rayon ionique est plus gros que les cations Si^{4+} .

✓ L'effet de la température sur la teneur en fer total dans l'olivine est plus complexe et varie avec la pression. Les teneurs en fer dans l'olivine évoluent de la même manière que dans les orthopyroxènes, laissant suggérer un contrôle par le liquide.

✓ L'évolution de la teneur en fer total dans l'olivine en fonction de la température et de la pression est beaucoup plus complexe et non systématique, contrairement à l'Al. Ce comportement est similaire à celui observé dans l'orthopyroxène et confirmerait le rôle du liquide dans l'évolution des teneurs en fer observée dans les deux phases cristallines. De la même manière, l'interaction entre les deux cations est difficile à déterminer car non systématique.

✓ Les olivines de cette étude présentent des teneurs en fer plus importantes que dans les pyroxènes.

III–III. L'eau dans l'olivine et dans le pyroxène

Les spectres d'absorption infrarouges polarisés réalisés dans l'olivine et le pyroxène présentent un grand nombre de bandes bien définies dans la région de vibration des liaisons OH, comprise entre 4000 et 3000 cm^{-1} . Leurs intensités sont dépendantes des conditions expérimentales et de l'orientation cristallographique. Les teneurs en eau des deux phases ont été obtenues à l'aide de spectres IR polarisés dont l'orientation se rapprochait le plus des trois directions cristallographiques [100], [010] et [001], après comparaison avec un standard orienté. Néanmoins, certains spectres peuvent contenir la signature d'une ou de plusieurs orientations étant donné que l'acquisition a été réalisée dans des grains orientés de manière aléatoire et non sur monocristaux préalablement orientés. Toutefois, la comparaison des teneurs en eau obtenues par l'addition des absorbances de trois spectres échantillon - choisis comme étant les plus représentatifs des trois directions cristallographiques - corrèlent avec la moyenne des absorbances des spectres IR acquis en mode non polarisé (Kovacs et al., 2008). Ainsi, les teneurs en eau obtenues à partir de cette technique sont considérées comme étant représentatives des échantillons. Tous les spectres ont été normalisés à un centimètre afin de pouvoir comparer entre eux les spectres obtenus à partir d'échantillons d'épaisseurs variées. Les analyses sont dispersées sur toute la surface de l'échantillon afin de s'affranchir d'un biais pouvant être occasionné par des effets de bordure (discuté dans la partie *II-II-6-b Effet du gradient thermique sur la teneur en eau*). Enfin, le nombre d'analyses est optimisé afin d'assurer une bonne statistique. Le lecteur est renvoyé au chapitre *II-III-4-c Traitement des spectres infrarouges : de l'acquisition à la quantification* afin d'obtenir plus de détails sur l'acquisition et le traitement des spectres infrarouges.

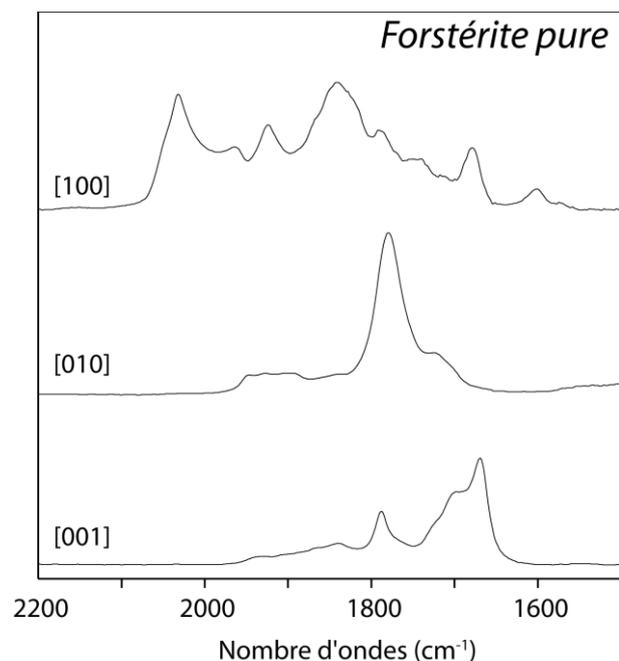
III-III-1. L'eau dans l'olivine

III-III-1-a) Signature spectrale de l'eau dans l'olivine

Les spectres IR de l'olivine sont constitués de bandes d'absorption OH très bien définies et résolues, dont le comportement est fortement pléochroïque. Pour chaque échantillon, trois spectres ont été choisis comme étant représentatifs de chacune des trois orientations cristallographiques du minéral, en comparant la signature spectrale des bandes de combinaison de la structure (SiO) d'un standard de forstérite pure orientée (N. Bolfan-Casanova, communication personnelle figure III-30 pour rappel) à celle obtenue dans les spectres échantillons.

Les figures III-31 à III-34 présentent les spectres échantillons polarisés avec le vecteur électrique parallèle ou proche de [100] ($E//[100]$), [010] et [001], acquis dans les olivines synthétisées à 1175°C, dans les systèmes MFSH et MFASH, à 2,5 ; 5, 7,5 et 9 GPa. Les spectres sont centrés sur la région entre 3000 et 4000 cm^{-1} , qui comprend les bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons OH dans l'olivine, et sur la région comprise entre 1600 et 2200 cm^{-1} , contenant les bandes de combinaison SiO de l'olivine. *N.B. : Dans ces figures, nous avons choisi de décrire la signature IR des olivines en fonction du matériel de départ, de la pression et de l'orientation cristallographique, à l'aide des olivines synthétisées à 1175°C car, à cette température, elles possèdent les teneurs en eau les plus importantes pour chaque pression. Ainsi, le signal étant plus important, les bandes OH se distinguent très bien du bruit de fond. De plus, la position des bandes OH reste invariante avec l'augmentation de la température, pour chaque pression (figure III-35).*

Figure III-30. Spectres IR polarisés acquis dans les trois directions cristallographiques du standard orienté de forstérite et centrés sur les bandes de combinaison des liaisons SiO. Les spectres échantillons acquis dans l'olivine ont pu être orientés par comparaisons de leurs bandes SiO avec le standard.



La figure III-31 présente les spectres IR polarisés acquis à 2,5 GPa et 1175°C dans les olivines des échantillons #955 (MFSH) et #922 (MFASH). A 2,5 GPa, les spectres IR des olivines synthétisées dans le système MFSH sont dominés par des bandes OH présentes entre 3100 et 3350 cm^{-1} (correspondant aux bandes du groupe II, Bai et Kohlstedt, 1993), alors que celles synthétisées dans le système MFASH présentent des bandes d'absorption comprises entre 3100 et 3500 cm^{-1} . Les bandes situées avant 3350 cm^{-1} sont plutôt larges, et deviennent plus étroites à partir de 3350 cm^{-1} . Dans les deux systèmes, les spectres sont gouvernés par une bande d'absorption très étroite, située à 3350 cm^{-1} (figures III-31 A et C).

L'intensité de la bande à 3350 cm^{-1} est maximale dans la direction [100] et minimale selon [001], dans les deux systèmes. Berry et al. (2007) associent cette bande au couplage des protons H^+ à des cations trivalents (dans le cas de cette étude Al^{3+} et Fe^{3+}). Le comportement de cette bande sera détaillé et discuté ultérieurement. Les olivines synthétisées dans le système MFSH présentent également des bandes OH de forte intensité à 3128, 3164 et 3224 cm^{-1} , la bande à 3164 cm^{-1} étant absente dans la direction [010]. Celles-ci sont moins intenses dans la direction [100] et plus intenses dans la direction [001]. Elles sont également visibles dans les olivines synthétisées dans le système MFASH, mais leurs intensités sont plus faibles et la bande à 3164 cm^{-1} est absente. Cette bande a préalablement été observée dans les systèmes de forte activité de silice à 3160 cm^{-1} à basse pression dans la forstérite pure (1,5-2 GPa Lemaire et al., 2004), dans la forstérite dopée en Al^{3+} ou en divers autres éléments (1-2,5 GPa Grant et al., 2007b ; 1,5 GPa Berry et al. (2007). Bali et al. (2008) observent ce pic entre 2,5 GPa et 9 GPa, mais ils déterminent qu'elle ne contribue à la solubilité de l'eau dans la forstérite qu'à basse pression, étant donné la diminution de son intensité avec la pression et la fugacité de l'eau. Cette bande est attribuée par de nombreux auteurs à l'hydratation de lacunes Mg (Lemaire et al., 2004 ; Berry et al., 2005). Plusieurs bandes, moins intenses, et situées à 3503, 3477, 3451, 3420 et 3387 cm^{-1} , sont visibles dans les olivines du système MFASH mais sont totalement absentes dans le système MFSH. Une large bande est observée à 3600 cm^{-1} dans les directions [100] et [001] dans les olivines du système MFASH.

Le nombre de bandes d'absorption augmentent avec la pression et la fugacité de l'eau (Bali et al., 2008). A 2,5 GPa, elles sont au nombre de 8 alors qu'à partir de 5 GPa, il est possible d'en dénombrent entre 11 et 14. La figure III-32 présente les spectres IR polarisés acquis à 5 GPa et 1175°C dans les olivines de l'échantillon #893b (MFSH) et à 1250°C dans les olivines de l'échantillon #895a (MFASH) (*bien que présentes dans l'échantillon synthétisé à 1175°C , les olivines étaient trop petites dans l'échantillon #893a pour être analysées à l'infrarouge. Les spectres obtenus à 1250°C sont donc présentés à la place*). A 5 GPa, les bandes situées à faible nombre d'ondes sont toujours présentes mais leur contribution a diminué par rapport aux spectres obtenus à 2,5 GPa. Des bandes OH apparaissent dans les spectres des olivines synthétisées dans le système MFSH entre 3613 et 3350 cm^{-1} , notamment un triplet de bandes intenses et plus étroites situées à 3613, 3596 et 3579 cm^{-1} avec un épaulement à 3567 cm^{-1} , alors qu'à 2,5 GPa, ces bandes sont absentes dans ce système. Il est difficile de déterminer si le triplet de bandes est présent dans le spectre [001] car le bruit de fond dans cette gamme de fréquence est plutôt intense à cause d'une mauvaise correction de la phase vapeur (figure III-32 A).

Les bandes à haute fréquence ne sont pas observées dans les spectres du système MFASH à la même pression, sauf une bande à 3600 cm^{-1} dans la direction [001]. Les bandes situées à 3613 , 3579 et 3567 cm^{-1} ont déjà été observées dans l'olivine San Carlos, la forstérite pure, ou la forstérite dopée par des éléments de différentes natures (Kohlstedt et al., 1996 ; Mosenfelder et al., 2006 ; Berry et al., 2007, Bali et al., 2008). Ces bandes sont attribuées à l'hydratation de lacunes Si (Matveev et al., 2001 ; Lemaire et al., 2004 ; Berry et al., 2005). Enfin, la bande à 3350 cm^{-1} , observée dans les trois directions à 2,5 GPa, est encore bien visible à 5 GPa, bien que son intensité dans les deux systèmes ait diminué.

A partir de 7,5 GPa (figures III-33 et III-34) et dans les systèmes MFSH et MFASH, les teneurs en eau sont dues aux protons vibrant à fort nombre d'ondes : les bandes situées entre 3100 et 3450 cm^{-1} disparaissent au profit de bandes d'absorption, préalablement observées à 5 GPa, présentes entre 3450 et 3650 cm^{-1} . Cette région est notamment dominée par les bandes à 3613 , 3600 , 3579 et 3567 cm^{-1} dont l'intensité augmente avec la pression. Les bandes à 3613 et 3579 cm^{-1} sont plus intenses lorsque $E // [100]$ et sont minimales lorsque $E // [010]$. La bande située à 3567 cm^{-1} est majoritaire dans la direction [010]. Les spectres présentent également un groupe de bandes beaucoup plus ténues, situées entre 3450 et 3502 cm^{-1} , plus intenses dans la direction [100] et moins intenses dans la direction [010]. Il est difficile de les distinguer dans l'échantillon #1051 (9 GPa, 1175°C – MFASH) car le bruit de fond est plus important, étant donné la très faible épaisseur traversée ($30\text{ }\mu\text{m}$). Les spectres de cet échantillon ont également dû être corrigés de franges d'interférence, là aussi causées par la finesse de l'échantillon. L'oscillation basse fréquence a pu être corrigée mais l'oscillation haute fréquence présente avant 3300 cm^{-1} , n'a pu être ôtée de la ligne de base. Quelques oscillations haute fréquence sont observées au niveau du spectre orienté selon [001], et ne sont pas prises en compte dans l'intégration du spectre. A 7,5 et 9 GPa, les spectres obtenus dans l'olivine synthétisée dans les systèmes MFSH et MFASH sont identiques. Mosenfelder et al. (2006) ont déterminé que la signature IR de l'olivine synthétisée à haute pression restait invariante, quelque soit la composition de départ (*cf. I-III-2-b) Complexité des spectres infrarouges de l'olivine, cf. figure I-12*). De légères différences entre les deux systèmes sont néanmoins observées à 7,5 GPa. La bande à 3350 cm^{-1} , dont l'intensité a diminué avec la pression, est observée dans le système MFASH alors qu'elle est difficilement distinguable dans les spectres IR du système MFSH. La bande à 3170 cm^{-1} n'est également plus observée dans le système MFSH alors qu'on la distingue à peine dans les spectres du système MFASH. Toutefois, ces bandes restent minoritaires par rapport à l'ensemble du

spectre IR et ainsi, ne contribuent pas de façon importante à la solubilité de l'eau dans l'olivine.

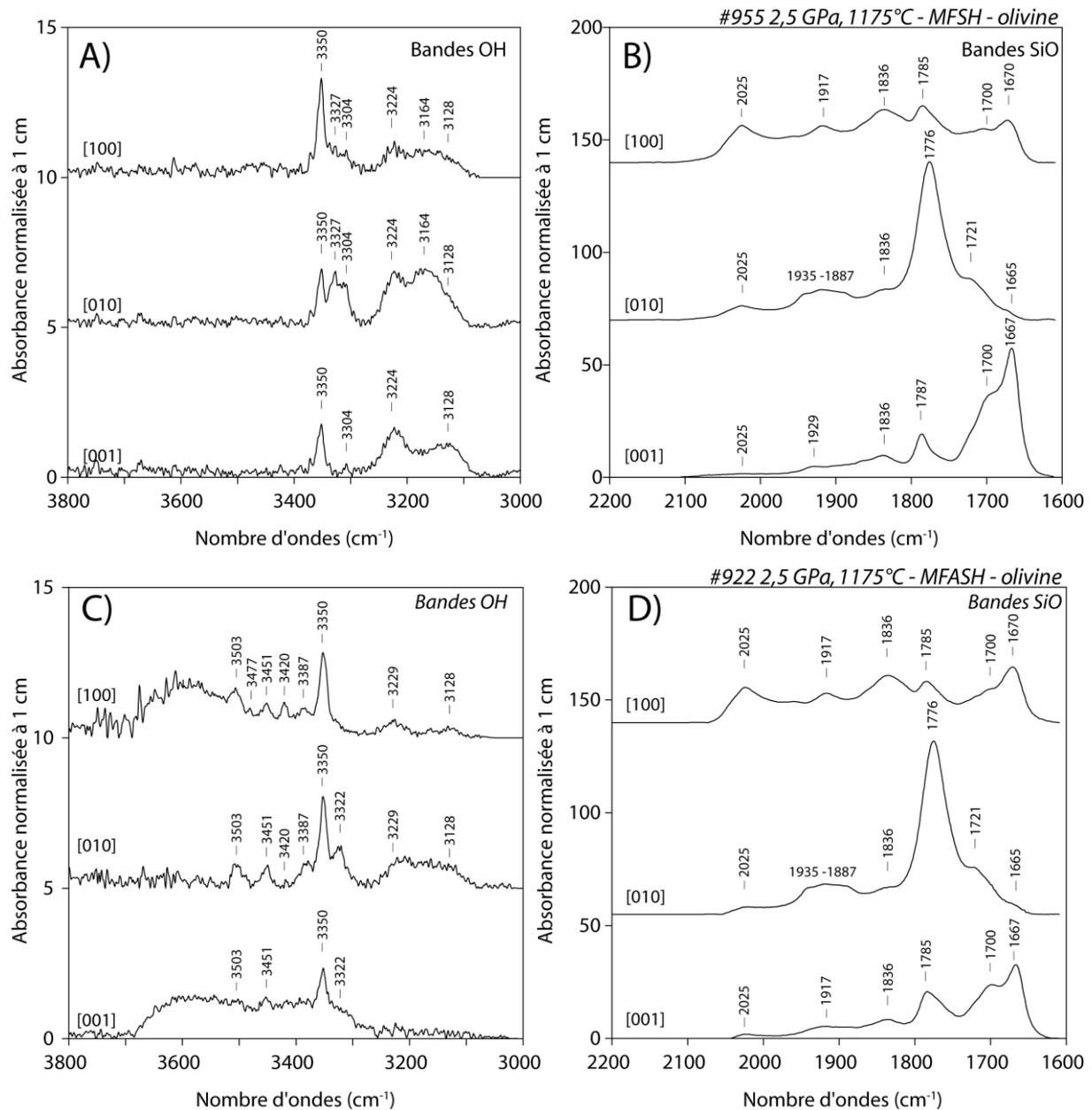


Figure III-31. Spectres infrarouges polarisés, centrés sur la région de vibration des liaisons OH, acquis dans l'olivine des échantillons (A) #955 (2,5 GPa, 1175°C – MFSH) et (C) #922 (2,5 GPa, 1175°C – MFASH) avec $E//$ à [100], [010] et [001]. (B) et (D) montrent les bandes de combinaison SiO localisées entre 1600 et 2200 cm^{-1} qui ont été utilisées afin d'orienter les spectres IR, après comparaison avec le standard de forstérite orienté.

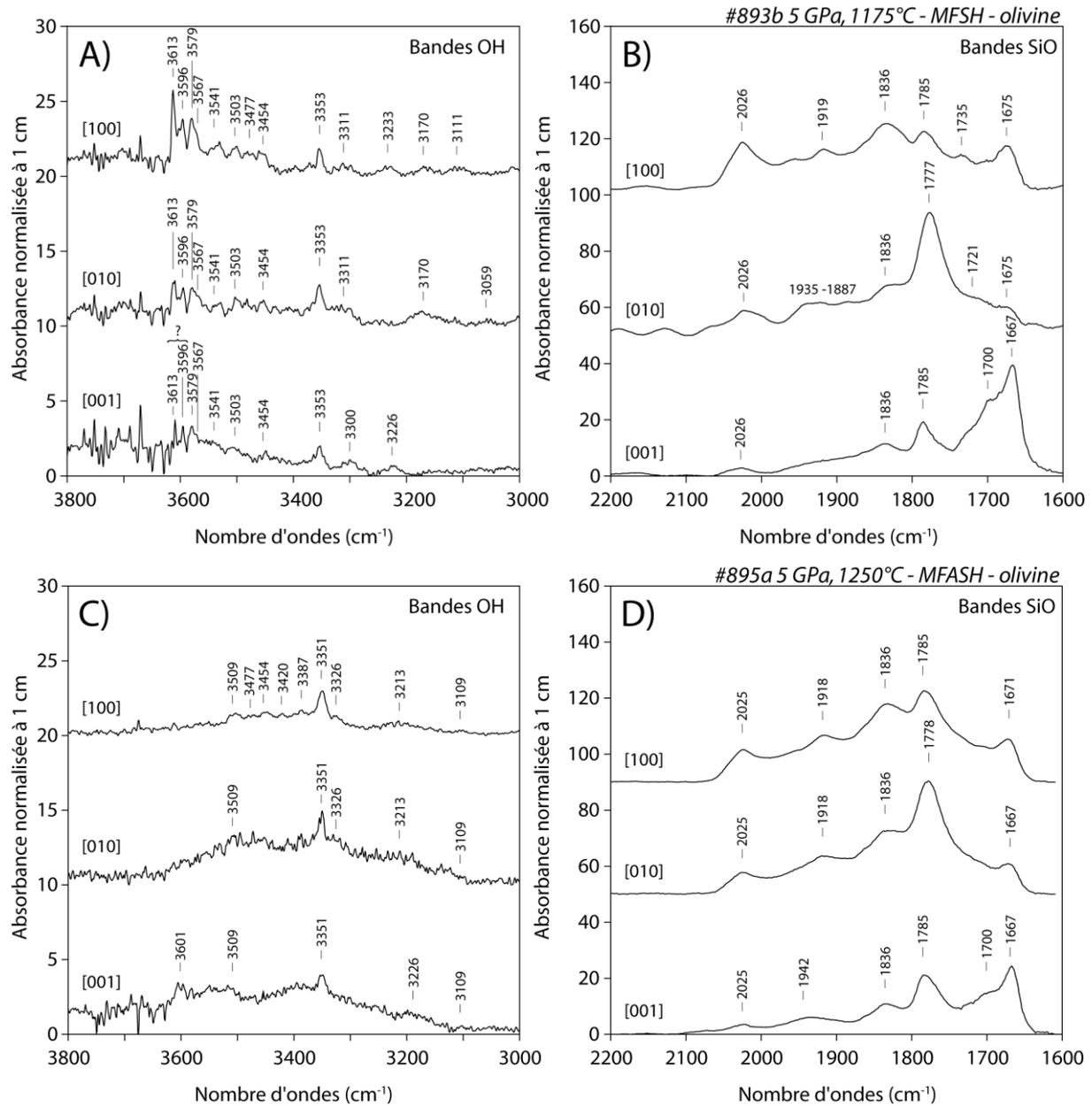


Figure III-32. Spectres infrarouges polarisés, centrés sur la région de vibration des liaisons OH, acquis dans l'olivine des échantillons (A) #893b (5 GPa, 1175°C – MFSH) et (C) #895a (5 GPa, 1250°C – MFASH) avec $E//$ à [100], [010] et [001]. (B) et (D) montrent les bandes de combinaison SiO localisées entre 1600 et 2200 cm^{-1} qui ont été utilisées afin d'orienter les spectres IR, après comparaison avec le standard de forstérite orienté.

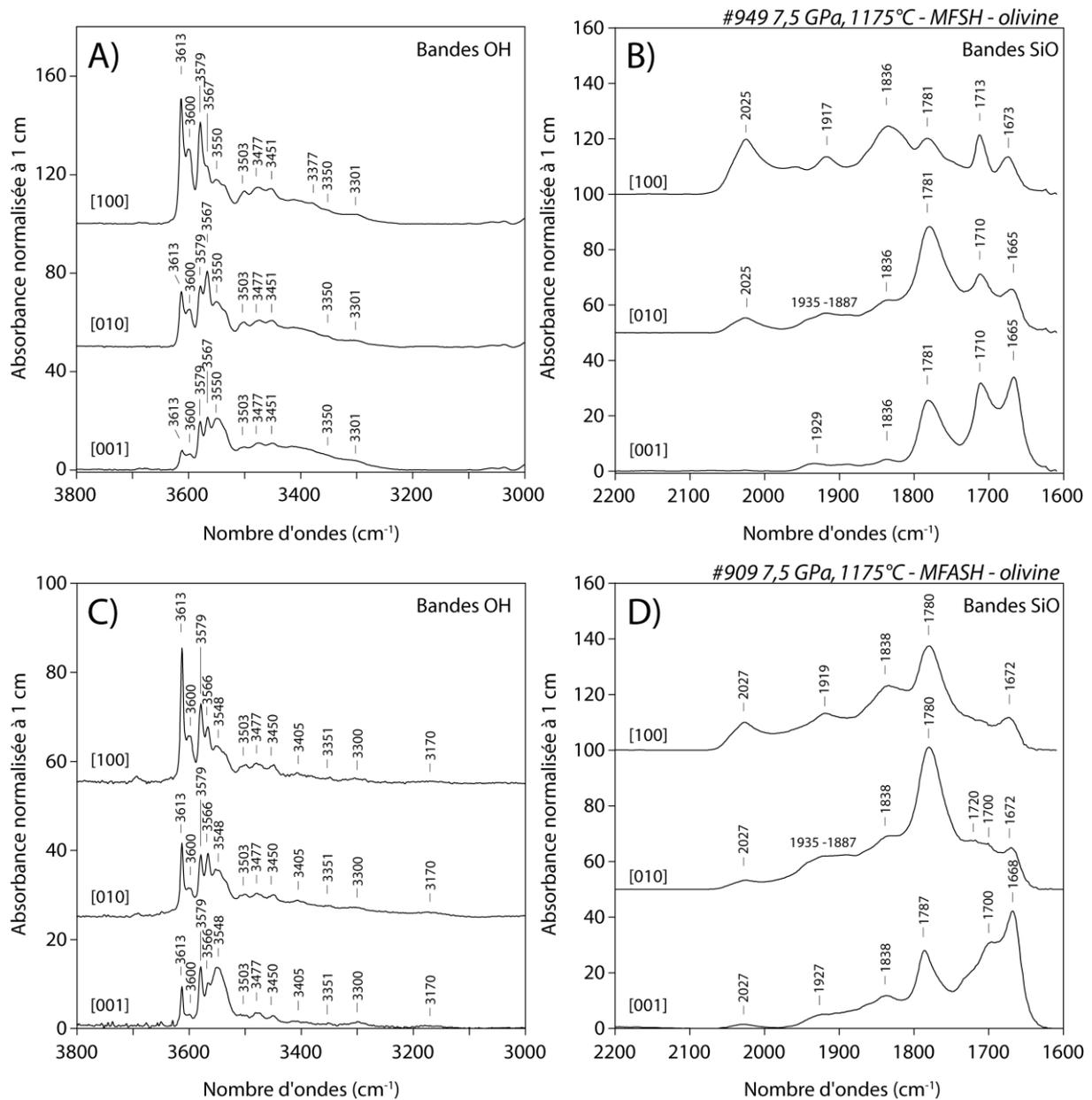


Figure III-33. Spectres infrarouges polarisés, centrés sur la région de vibration des liaisons OH, acquis dans l'olivine des échantillons (A) #949 (7,5 GPa, 1175°C – MFSH) et (C) #909 (7,5 GPa, 1175°C – MFASH) avec $E//$ à [100], [010] et [001]. (B) et (D) montrent les bandes de combinaison SiO localisées entre 1600 et 2200 cm^{-1} qui ont été utilisées afin d'orienter les spectres IR, après comparaison avec le standard de forstérite orienté. Attention, l'échelle en ordonnée n'est pas la même entre les figures (A) et (C).

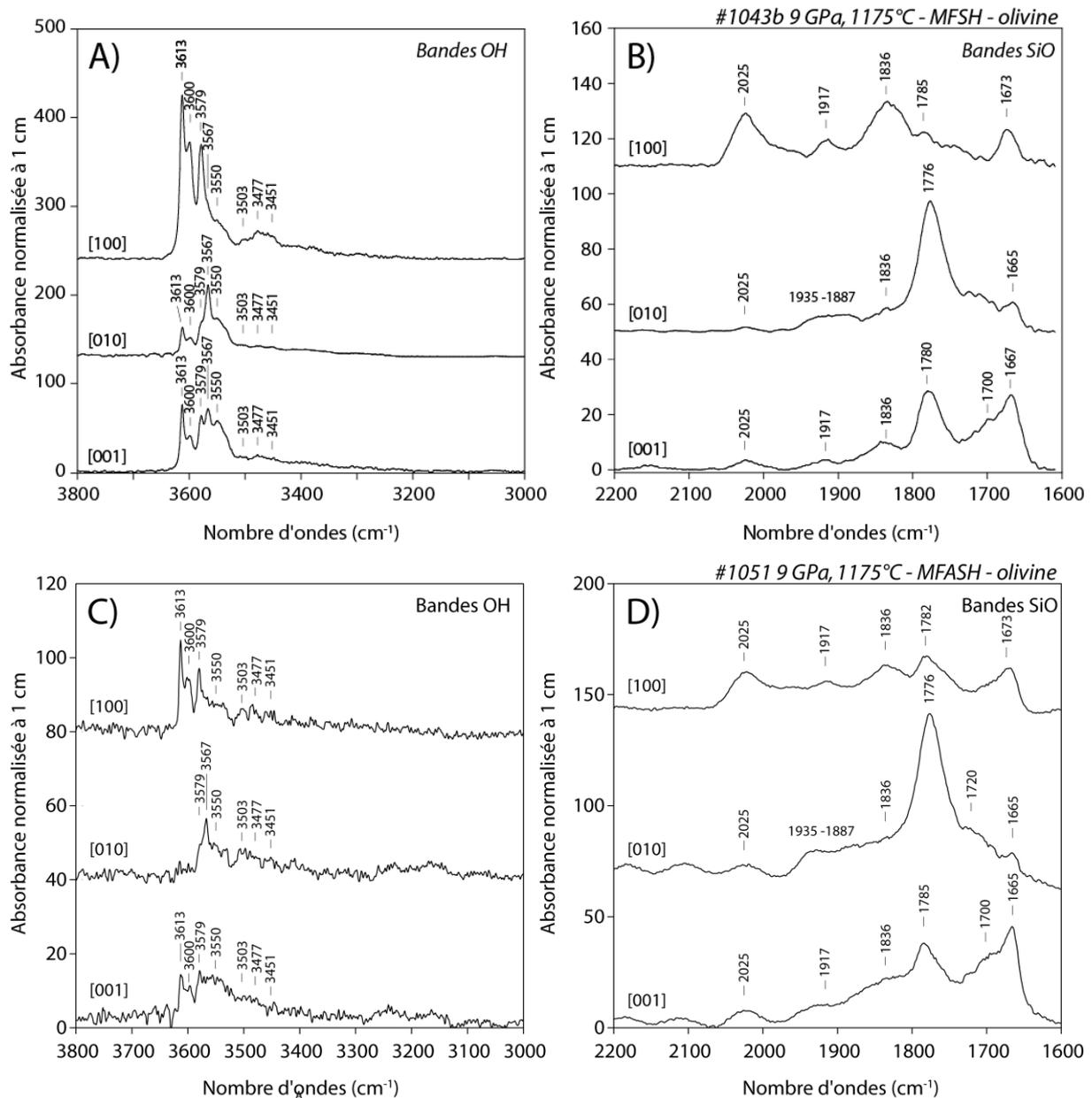


Figure III-34. Spectres infrarouges polarisés, centrés sur la région de vibration des liaisons OH, acquis dans l'olivine des échantillons (A) #1043b (9 GPa, 1175°C – MFSH) et (C) #1051 (9 GPa, 1175°C – MFASH) avec $E//$ à [100], [010] et [001]. (B) et (D) montrent les bandes de combinaison SiO localisées entre 1600 et 2200 cm^{-1} qui ont été utilisées afin d'orienter les spectres IR, après comparaison avec le standard de forstérite orienté. Attention, l'échelle en ordonnée n'est pas la même entre les figures (A) et (C).

Dans les systèmes MFSH et MFASH, pour chaque pression, l'intensité de chaque bande OH diminue avec la température (figure III-35). L'échantillon #897b (5 GPa, 1325°C, MFSH) n'était probablement pas saturé en eau au cours de l'expérience car aucun fluide n'a été observé après ouverture de la capsule, et la charge ne montre pas la présence de liquide trempé. Aucun signal IR n'a été détecté dans cet échantillon.

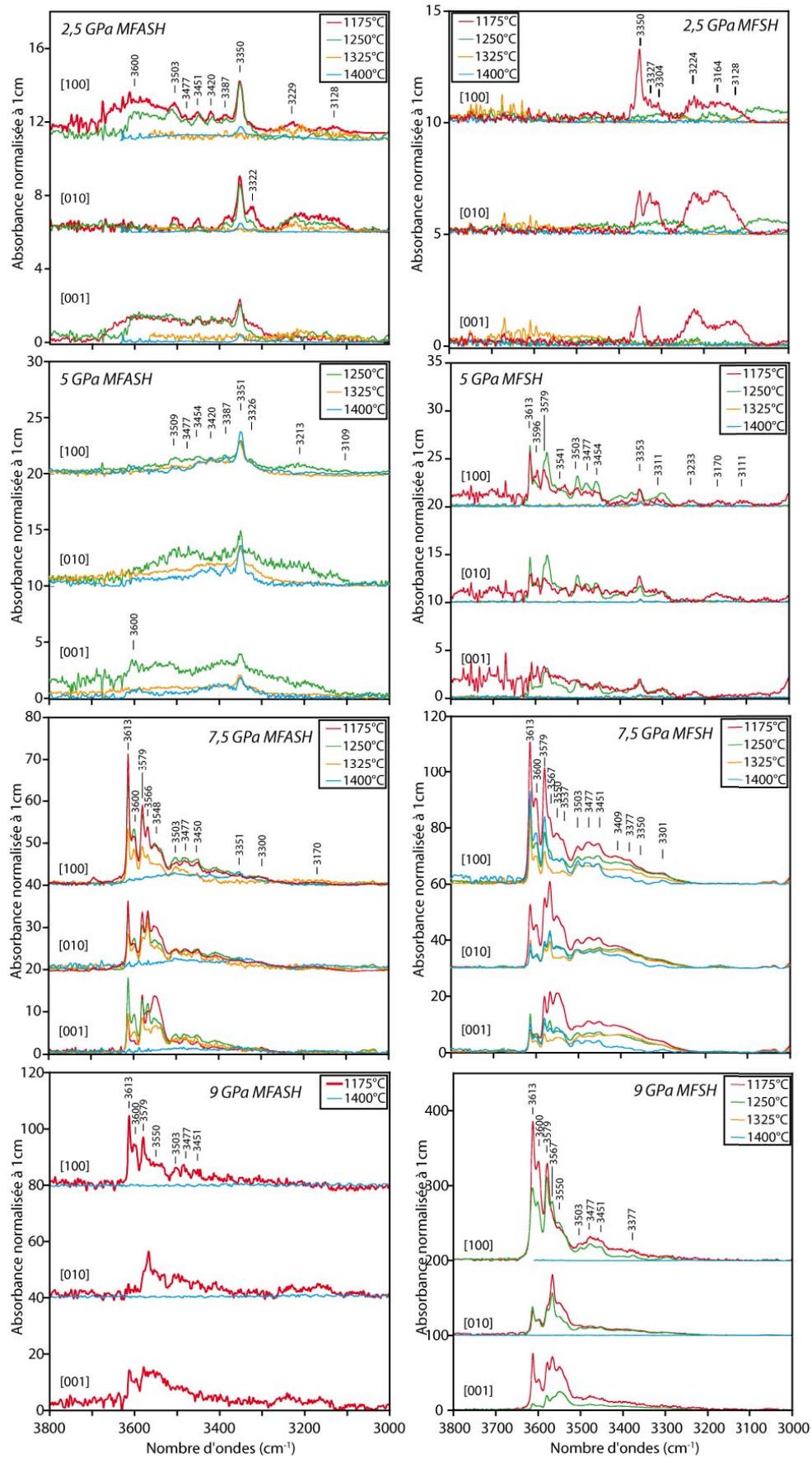


Figure III-35. Spectres infrarouges polarisés et orientés selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa de l'olivine synthétisée dans les systèmes MFSH et MFASH.

Les tableaux III-10 et III-11 compilent les teneurs en eau des olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH, calculées à l'aide de la calibration de Bell et al. (2003). Le lecteur est renvoyé au chapitre II-III-4-c *Traitement des spectres infrarouges : de l'acquisition à la quantification* pour obtenir plus de détails sur la quantification de l'eau dans l'olivine.

Tableau III-10. Tableau récapitulatif des teneurs en eau (en ppm pds) des olivines, du système MFSH, dans les trois directions cristallographiques à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa entre 1175 et 1400°C. Pour comparaison, les teneurs en eau qui ont été obtenues à l'aide des mesures non polarisées et multipliées par 3 sont présentées (Kovacs et al, 2008, cf. partie II-III-4-c *Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification*). Concentrations en eau obtenues en incluant toutes les bandes.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Epaisseur (µm)	ppm pds H ₂ O olivine ¹				
				Mesures polarisées			Non polarisées	
				a	b	c	somme	Moyenne NP*3 [#]
- 2,5 GPa -								
#955	1175	5	142	31	33	18	82 (18)	-
#962	1250	5	160	8	16	11	35 (9)	-
#956	1325	5	165	15	3	3	21 (12)	-
#958	1400	2	253	-	-	-	n.d.	-
- 5 GPa -								
#893b	1175	2	51	61	62	48	171 (21)	-
#895b	1250	2	139	75	63	48	186 (41)	-
#897b	1325	2	177	-	-	-	18	-
#907	1400	2	286	6	2	4	12 (3)	12 (1)
- 7,5 GPa -								
#949	1175	2	195	543	405	400	1348 (81)	1399 (30)
#945b	1250	2	220	340	243	238	822 (82)	675 (39)
#948b	1325	2	163	221	203	203	626 (38)	618 (37)
#1033	1400	2	139	243	180	117	540 (76)	-
- 9 GPa -								
#1043b	1175	2	73	1424	684	943	3052 (610)	-
#1044b	1250	2	93	969	522	334	1824 (547)	-
#1047b [%]	1325	2	154	-	-	-	-	-
#1050b	1400	2	109	9	13	8	30 (10)	-

¹ Les teneurs en eau en ppm pds ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (2003).

[#] Les valeurs entre parenthèses représentent 2 σ .

n.d. en dessous de la limite de détection.

[%] L'échantillon a été détruit.

Tableau III-11. Tableau récapitulatif des teneurs en eau (en ppm pds) des olivines, du système MFASH, dans les trois directions cristallographiques à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa entre 1175 et 1400°C. Pour comparaison, les teneurs en eau qui ont été obtenues à l'aide des mesures non polarisées et multipliées par 3 sont présentées (Kovacs et al, 2008, cf. partie II-III-4-c Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification). Concentrations en eau obtenues en incluant toutes les bandes.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Epaisseur (μm)	ppm pds H ₂ O olivine ¹				
				Mesures polarisées			Non polarisées	
				a	b	c	Somme [#]	Moy NP*3 [#]
- 2,5 GPa -								
#922	1175	5	67	62	35	56	153 (31)	195 (28)
#923	1250	5	87	46	25	49	121 (24)	
#957	1325	2	184	16	12	14	42 (10)	38 (8)
#954	1400	2	185	3	4	3	10 (2)	8 (1)
- 5 GPa -								
#893a [%]	1175	2	51	-	-	-	-	-
#895a	1250	2	139	82	154	123	360 (65)	
#1032a	1325	2	210	34	46	23	104 (29)	
#1045	1400	1	162	24	39	21	84 (7)	
- 7,5 GPa -								
#909	1175	2	124	229	214	145	587 (82)	540 (21)
#964	1250	2	159	222	182	166	562 (45)	754 (35)
#965	1325	2	110	116	139	131	386 (70)	412 (45)
#1049	1400	2	127	77	60	48	185 (26)	
- 9 GPa -								
#1051	1175	2	30	316	254	354	925 (185)	
#1044a ^{&}	1250	2		-	-	-	-	
#1047a ^{&}	1325	2		-	-	-	-	
#1050a	1400	2	109	-	-	-	n.d.	

¹ Les teneurs en eau en ppm pds ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (2003).

[#] Les valeurs entre parenthèses représentent 2 σ .

[%] Même si présente au sein de la charge, aucune olivine n'a pût être analysée car les grains étaient trop petits.

[&] Les échantillons présentent des grains trop petits pour être analysables par spectroscopie infrarouge.

n.d. en dessous de la limite de détection.

Les figures III-36 à III-39 présentent les spectres polarisés utilisés dans la quantification de l'eau dans l'olivine et les teneurs en eau associées.

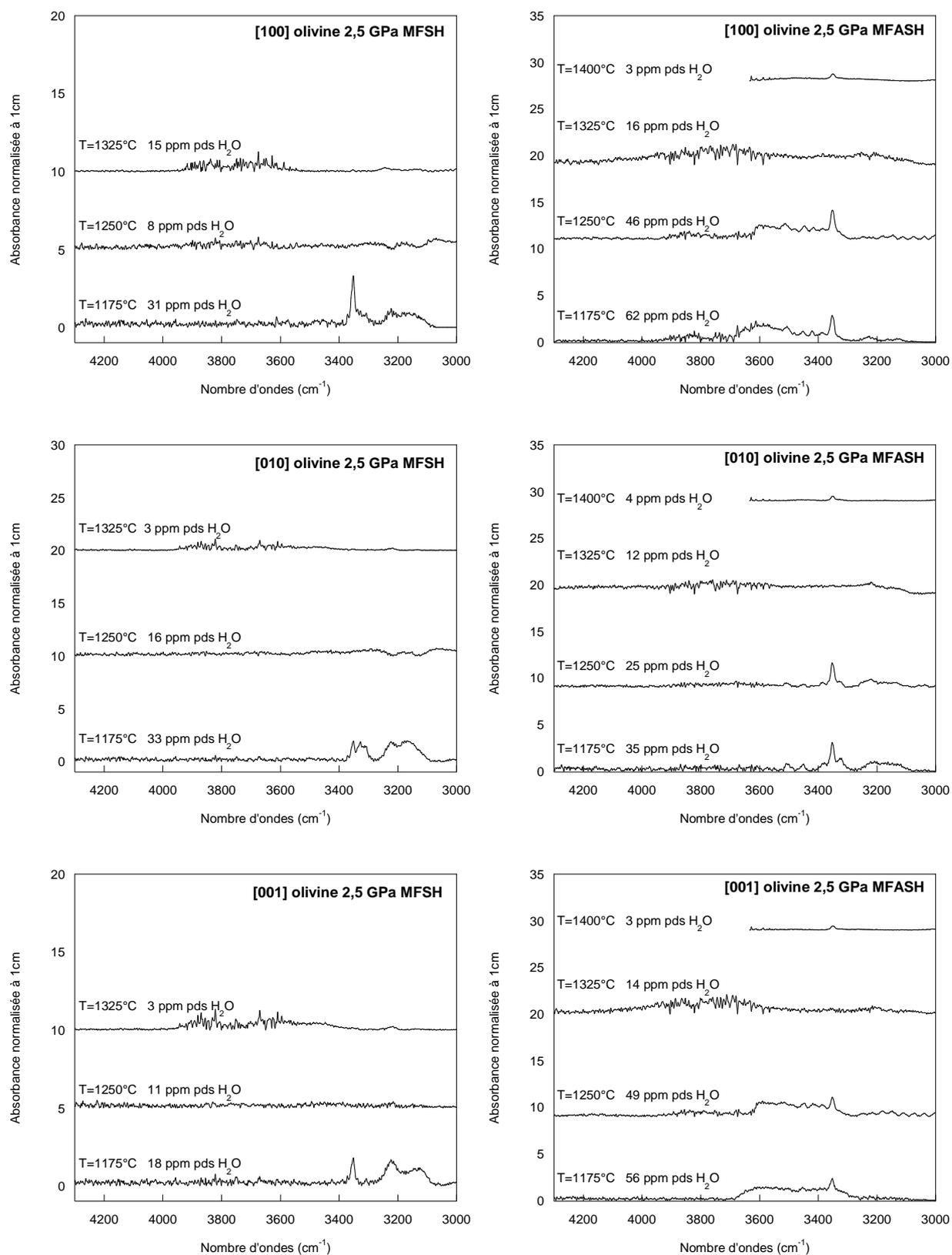


Figure III-36. Spectres polarisés de l'olivine selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C, synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH à 2,5GPa.

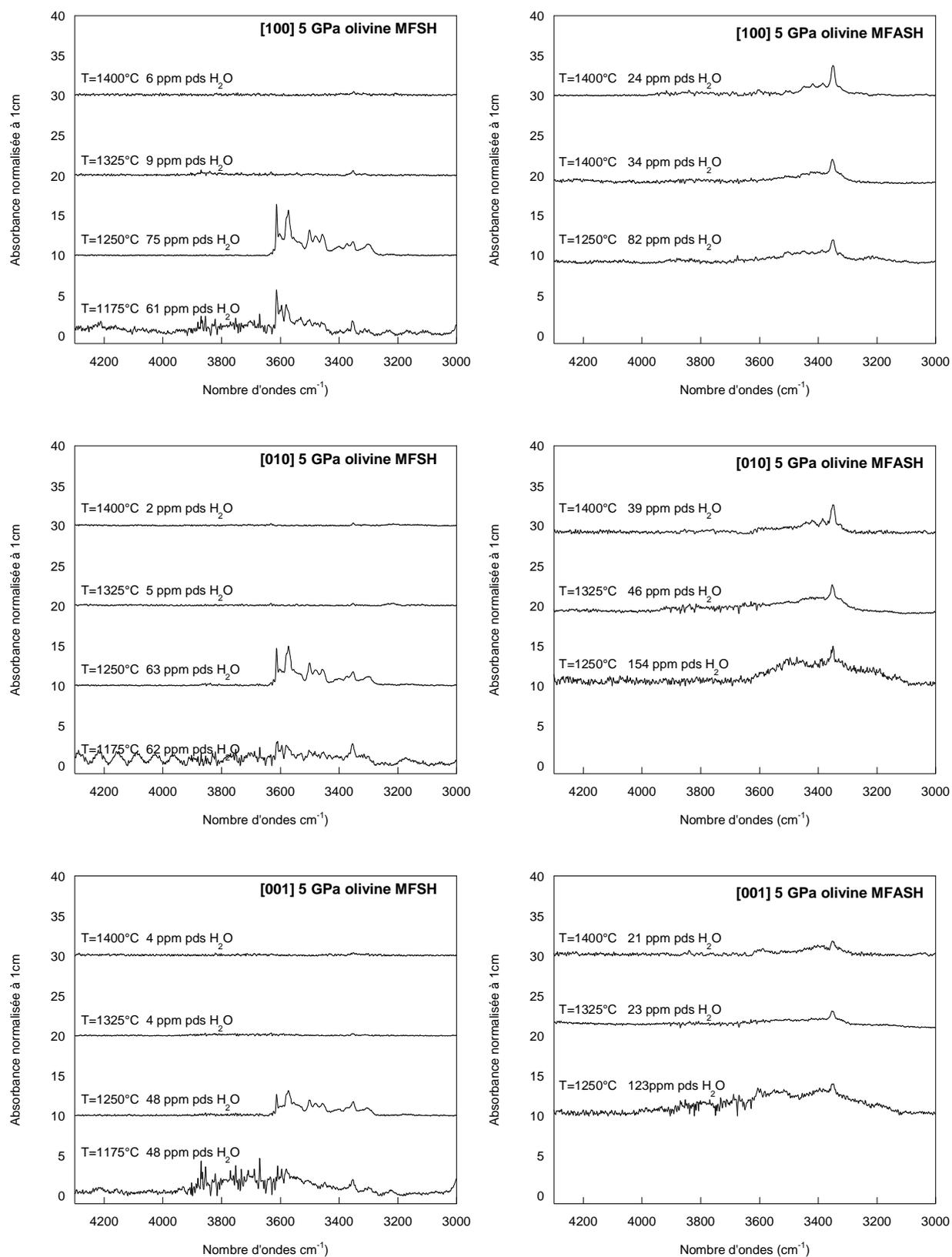


Figure III-37. Spectres polarisés de l'olivine selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C, synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH à 5GPa.

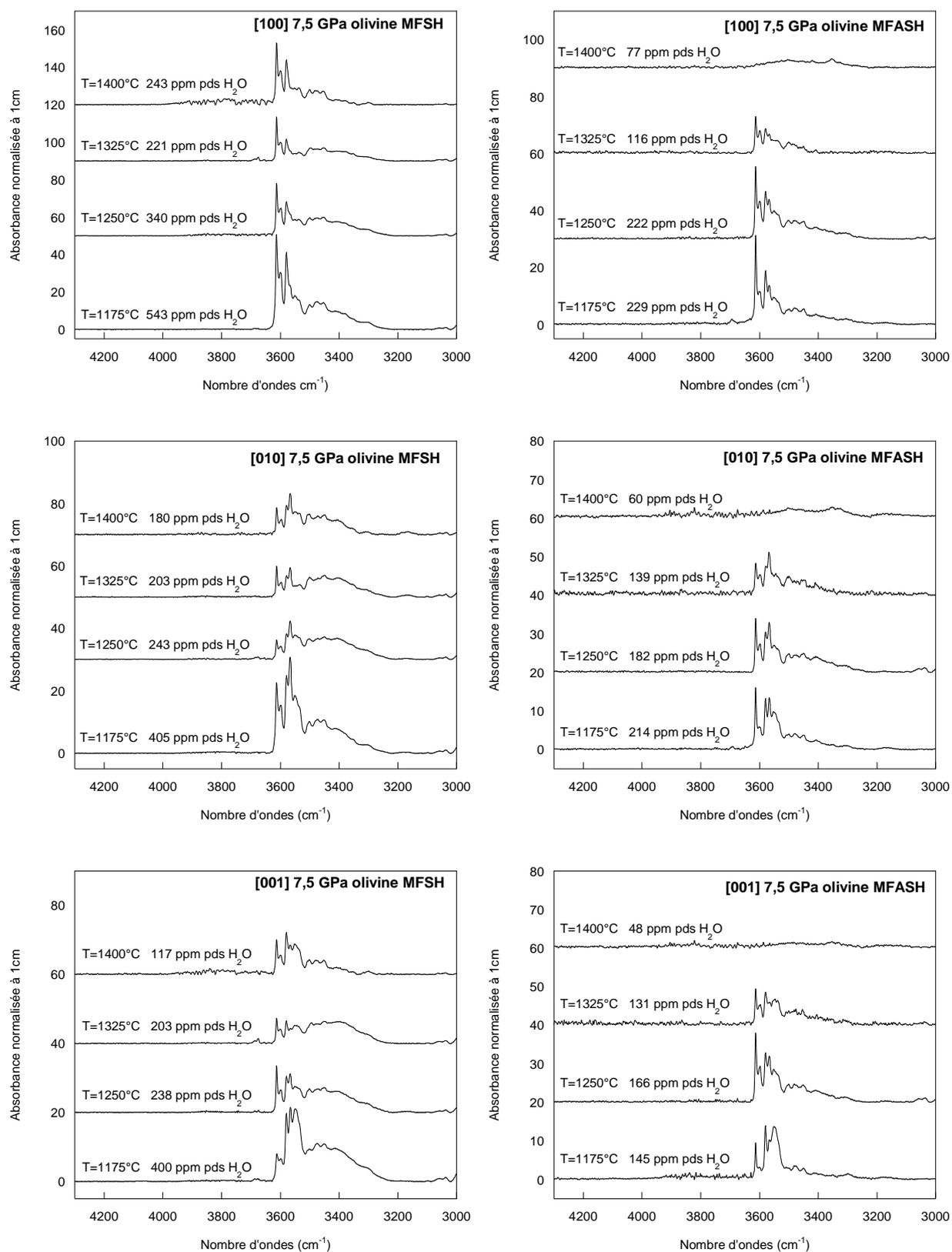


Figure III-38. Spectres polarisés de l'olivine selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C, synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH à 7,5GPa.

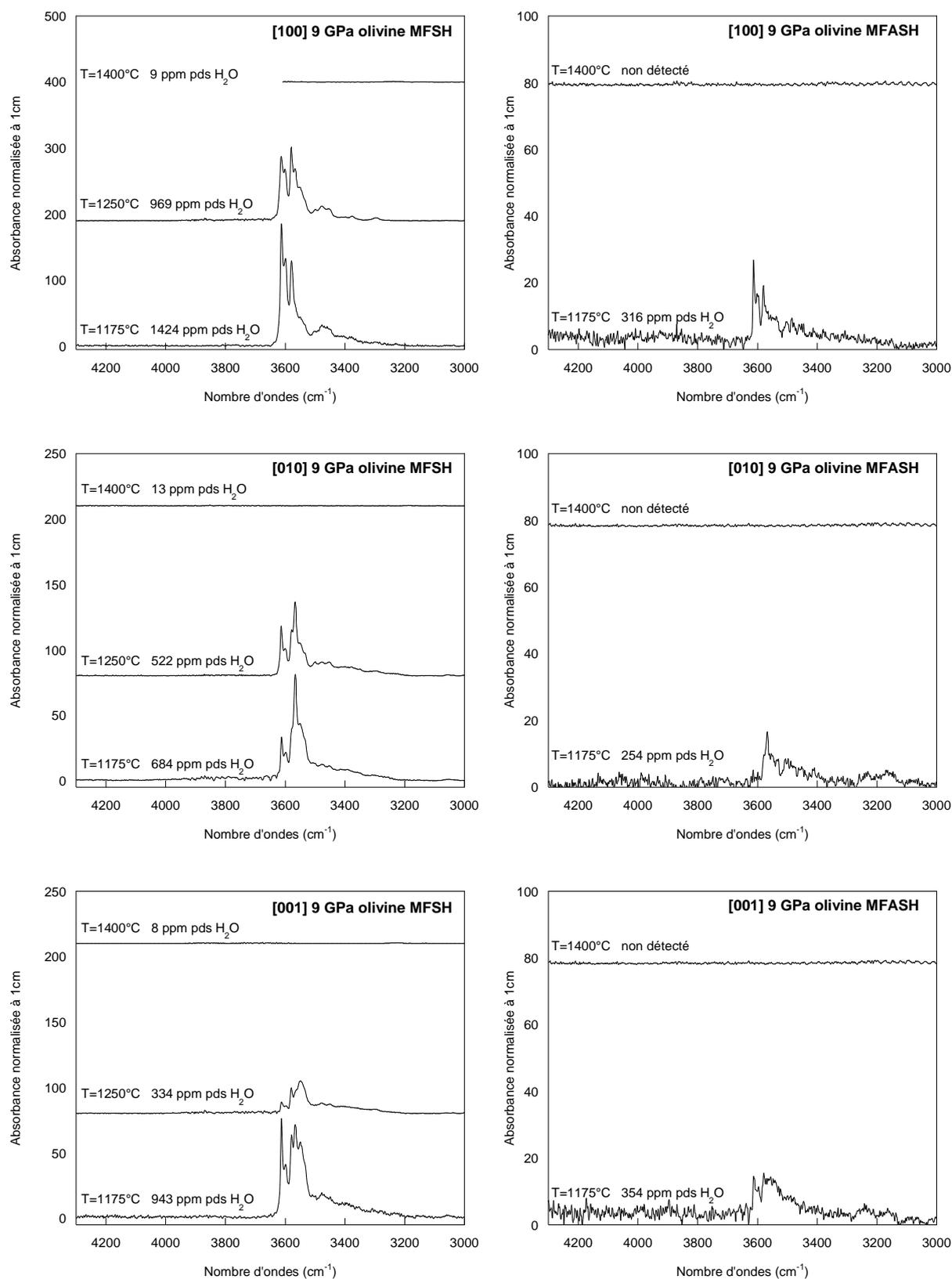


Figure III-39. Spectres polarisés de l'olivine selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C, synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH à 9 GPa.

III-III-1-b) Influence de la pression sur la solubilité de l'eau dans l'olivine

La figure III-40 montre l'évolution de la solubilité de l'eau dans l'olivine en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH, en condition de saturation en eau. La solubilité de l'eau dans l'olivine augmente systématiquement avec la pression et la fugacité de l'eau, quelque soit le système considéré (Kohlstedt et al., 1996 ; Mosenfelder et al., 2006 ; Bali et al., 2008). Dans le système MFSH, les teneurs en eau augmentent de façon brutale à partir de 5 GPa, notamment à 1175°C, alors que dans le système MFASH, l'évolution semble plus progressive. Dans le système MFSH, à 7,5 GPa et à 1175, 1250, 1325 et 1400°C, les teneurs en eau atteignent respectivement 1348, 822, 626 et 540 ppm pds H₂O alors que dans le système MFASH à la même pression, les teneurs en eau dans l'olivine sont, en moyenne, deux fois plus faibles. A 1400°C, la dépendance à la pression de la solubilité de l'eau dans l'olivine change de façon notable. En effet, la teneur en eau dans l'olivine augmente avec la pression jusqu'à atteindre une valeur maximum à 7,5 GPa de 540 ppm pds H₂O dans le système MFSH et de 186 ppm pds H₂O dans le système MFASH. A partir de cette pression, les teneurs en eau dans les deux systèmes chutent brutalement et deviennent nulle dans le système MFASH et d'environ 30 ppm pds H₂O dans le système MFSH.

Il faut noter qu'à 9 GPa et 1400°C (échantillons #1050a pour le système MFASH et #1050b pour le système MFSH, cf. tableaux III-4 et III-5) une fraction de liquide silicaté trempé a été observée dans les charges, ce qui confirme les conditions de « saturation » en eau lors des expériences, même si la saturation ne veut plus rien dire en présence d'un fluide supercritique. Bali et al. (2008) dans les mêmes conditions de pression et de température, mesurent 386 ppm pds H₂O dans la forstérite. Même si dans les systèmes MFSH et MFASH les teneurs en eau des olivines peuvent dévier de celle mesurée par ces auteurs, cela n'explique pas ces valeurs quasi nulles. Ces deux échantillons ont été synthétisés lors de la même expérience et ont subi un « blow out » au cours de la manipulation, ce qui aurait pu entraîner un éventuel biais de la pression ou de la température appliquée au système, malgré toutes les précautions prises. Ces valeurs sont, dans tous les cas, à prendre avec précaution et ces expériences méritent d'être effectuées à nouveau.

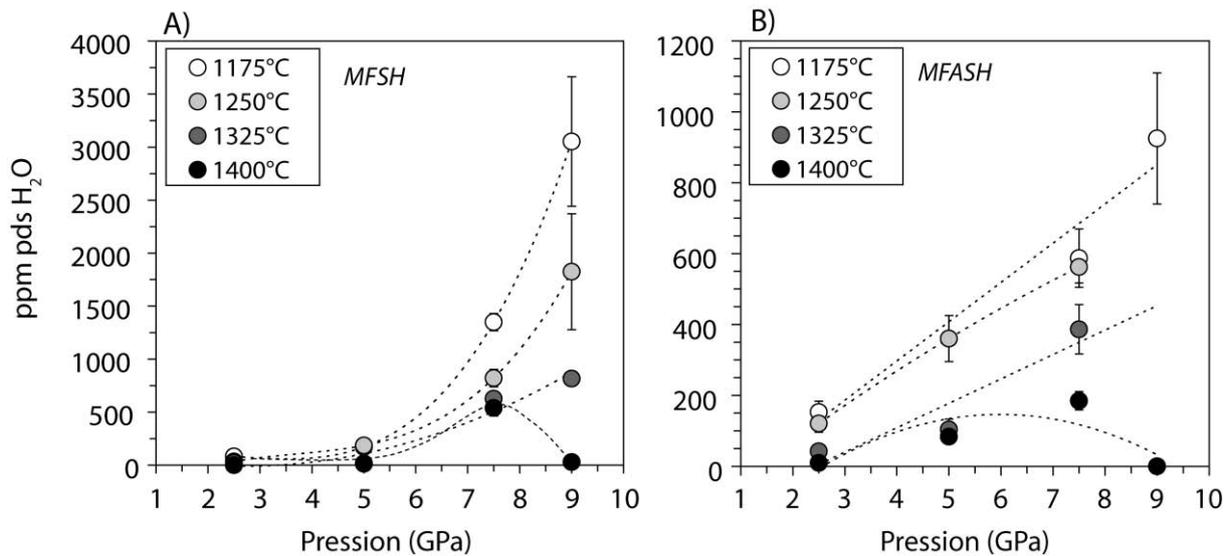


Figure III-40. Effet de la pression sur la solubilité de l'eau dans l'olivine en condition de saturation en eau à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes (A) MFSH et (B) MFASH. Les lignes en pointillés servent de guide pour suivre l'évolution de la teneur en eau dans l'olivine à une température donnée. Les deux graphiques ne sont pas à la même échelle en ordonnée. Les barres d'erreurs représentent 2σ .

III-III-1-c) Influence de la température sur la solubilité de l'eau dans l'olivine

La figure III-41 présente l'évolution de la solubilité de l'eau dans l'olivine en condition de saturation en eau, en fonction de la température, à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa, dans les systèmes MFSH et MFASH. Les données montrent que la solubilité de l'eau dans l'olivine diminue systématiquement avec la température, quelles que soient la pression et la présence ou non d'aluminium dans le système, ce qui est contraire aux observations réalisées par Kohlstedt et al. (1996) et Mosenfelder et al. (2006) qui mesurent une augmentation de la solubilité de l'eau dans l'olivine avec la pression, à 1100°C (*cf.* figure I-7). Les données obtenues dans notre étude sont en accord avec Bali et al. (2008) qui observent une diminution de la teneur en eau dans la forstérite en condition de saturation en eau à partir d'une température critique au-delà de 5 GPa (*cf.* figure I-13). Cette diminution devrait être reliée à une diminution de l'activité de l'eau du liquide hydraté ou fluide aqueux, coexistant avec les phases solides (Smyth et al., 2006 ; Bali et al., 2008). Ces derniers observent toutefois une augmentation progressive de la teneur en eau dans la forstérite en condition de saturation en eau à 2,5 GPa, de 51 ppm pds à 1100°C jusqu'à 173 ppm pds à 1400°C, contrairement aux observations réalisées à la même pression dans les systèmes MFSH et MFASH de notre étude.

A 2,5 et 5 GPa, les olivines synthétisées dans le système MFASH présentent des teneurs en eau plus importantes que celles obtenues dans le système MFSH, indiquant que la présence d'Al dans le système favorise l'incorporation de l'eau dans l'olivine à ces pressions.

Toutefois, les teneurs en eau dans les olivines synthétisées en présence d'aluminium diminuent avec la température, et ce malgré le fait que la concentration en Al_2O_3 dans les olivines augmente avec l'augmentation de la température (*cf.* figure III-27). De plus, l'écart entre les deux systèmes décroît à mesure que la température augmente : à 2,5 GPa, la solubilité de l'eau dans l'olivine MFASH est deux fois plus importante que dans le système MFSH à 1175°C, alors qu'à 1400°C elle est d'environ une fois supérieure. Ce comportement suggère que, bien que l'aluminium aide à l'incorporation de l'eau dans l'olivine à basse température, son effet sur la solubilité de l'eau dans l'olivine est réduit à plus haute température, et la diminution de l'activité de l'eau du liquide domine.

A 7,5 GPa, les teneurs en eau des olivines diminuent de 1348 ppm pds à 1175°C à 540 ppm pds à 1400°C, dans le système MFSH. Les olivines synthétisées dans le système MFASH, à la même pression, montrent des teneurs en eau en moyenne deux fois inférieures, de 587 ppm pds à 1175°C à 185 ppm pds à 1400°C dans le système MFASH. A 9 GPa, les teneurs en eau des olivines varient de 3052 ppm pds à 1175°C à 30 ppm pds à 1400°C dans le système MFSH, et de 925 ppm pds à 1175°C à presque 0 ppm pds à 1400°C dans le système MFASH, ce qui est environ trois fois inférieur aux teneurs en eau mesurées dans les olivines du système sans Al. Ces observations sont contraires à celles effectuées à plus basse pression. Il existe donc une pression critique à partir de laquelle la présence d' Al^{3+} dans le système ne joue plus en faveur de l'incorporation de l'hydrogène dans l'olivine. Ceci peut être relié au fait que l'olivine incorpore de moins en moins d'aluminium à mesure que la pression augmente (*cf.* figure III-26). De la même manière, l'écart entre les deux systèmes tend à diminuer avec l'augmentation de la température, surtout à 9 GPa.

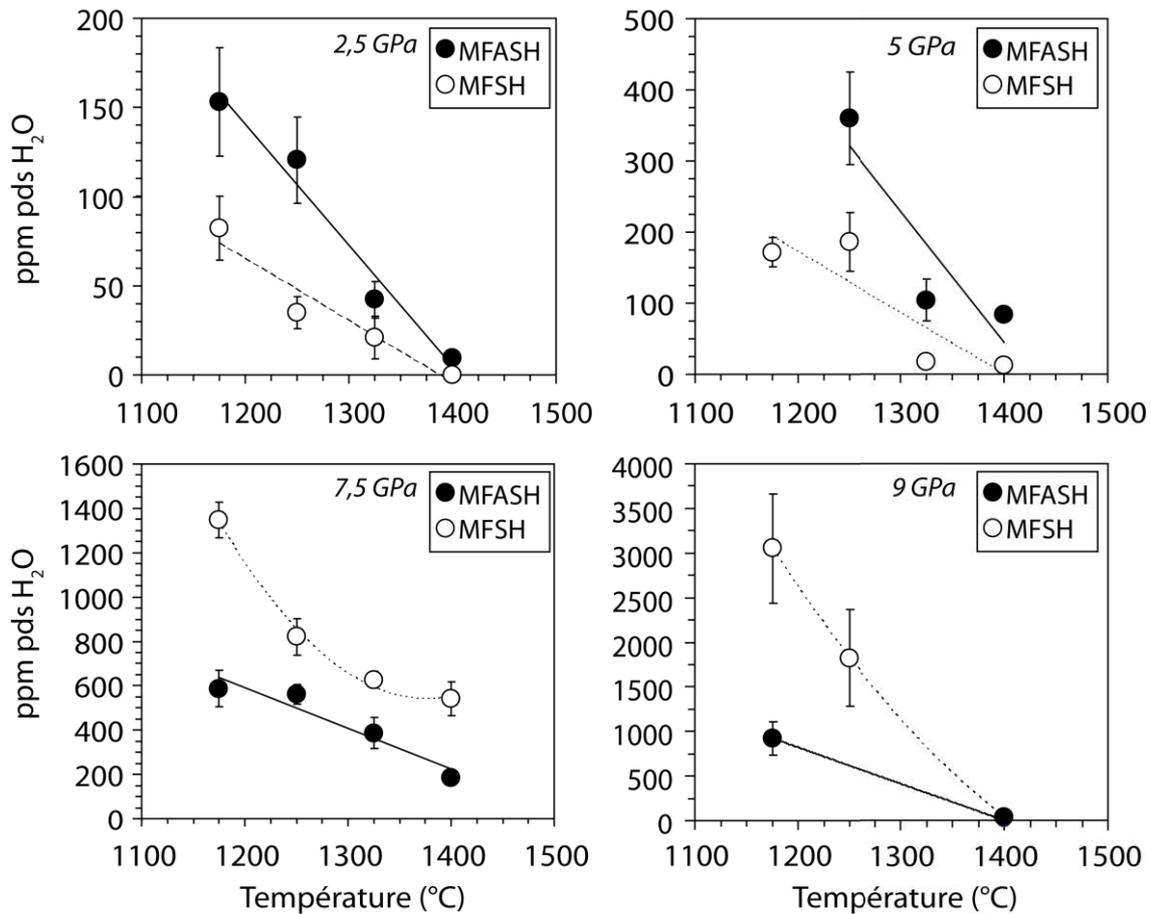


Figure III-41. Evolution de la teneur en eau (en ppm pds H₂O) dans l'olivine en fonction de la température (en °C) à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins). Les lignes représentent des droites ou polynômes de régression entre les différents jeux de données. Attention, les quatre graphiques n'ont pas la même échelle en ordonnée. Les barres d'erreur représentent 2 σ.

III-III-1-d) Comparaison avec le système pur

Afin de déterminer le rôle de l'ajout de cations au système sur la solubilité de l'eau dans l'olivine, il est nécessaire de comparer au système pur. La figure III-42 confronte les données de solubilité de l'eau obtenues dans la forstérite, en condition de saturation, par Bali et al. (2008) et les mesures effectuées dans les olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH, en fonction de la pression, de 1175 à 1400°C. La première information que nous apporte cette figure est la complexité des effets de l'ajout de fer et d'aluminium parallèlement à l'effet de la pression et de la température, sur la solubilité de l'eau dans l'olivine. Quel que soit le système, MSH, MFSH ou MFASH, la solubilité de l'eau augmente avec la pression et la fugacité de l'eau, sauf à 1400°C où la solubilité de l'eau suit une courbe en forme de cloche dans les trois systèmes. Au moment de l'écriture de cette thèse, nous n'arrivons pas encore à

expliquer ce comportement. A 2,5 GPa, à 1175 et 1250°C, les olivines synthétisées dans le système MFASH présentent des teneurs en eau légèrement supérieure aux deux autres systèmes. Toutefois, à mesure que la pression augmente, la présence d'Al dans le système inhibe l'incorporation de l'eau dans l'olivine et la déviation par rapport au système pur augmente avec l'augmentation de la température. Cet effet pourrait peut-être être du à une diminution importante de l'activité de l'eau dans le liquide obtenu dans le système MFASH, par rapport aux autres systèmes. Les olivines synthétisées en présence de fer montrent généralement des teneurs légèrement inférieures ou égales à celles obtenues dans le système pur, sauf à 9 GPa, à basse température, où la teneur en eau est deux fois plus importante que dans la forstérite.

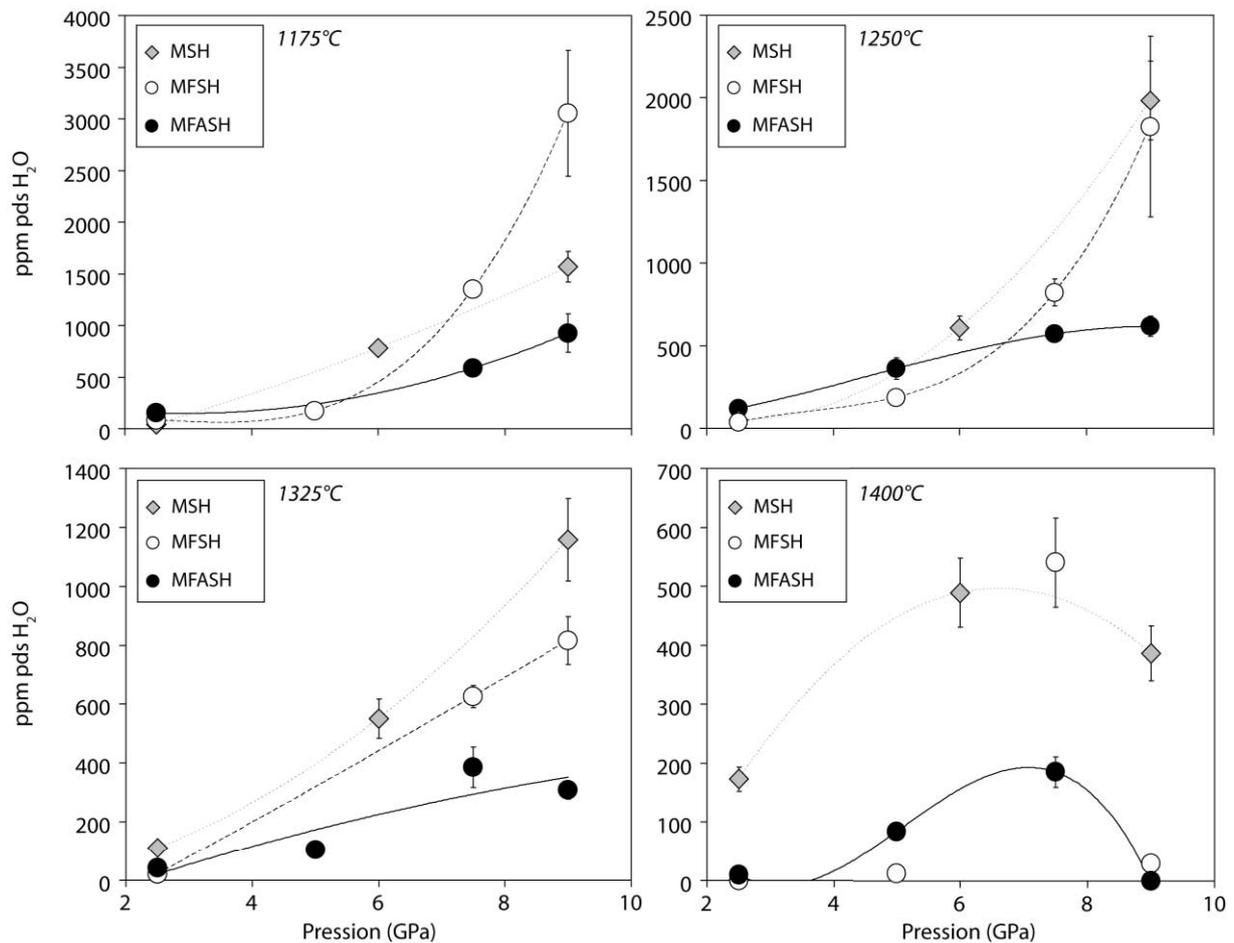


Figure III-42. Comparaison entre les mesures de solubilité de l'eau obtenues dans la forstérite (losanges, Bali et al., 2008, 1100, 1250, 1325 et 1400°C) et dans l'olivine synthétisée dans les systèmes MFASH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins) en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C. Les barres d'erreur représentent 2 σ . Les lignes représentent les droites et polynôme de régression entre les différents jeux de données.

Synthèse

✓ Spectres infrarouges polarisés de l'olivine dans les systèmes MFSH et MFASH :

- **A basse pression (2,5 – 5 GPa)** : les spectres infrarouges sont gouvernés par des bandes d'absorption situées à basse fréquence (entre 3000 et 3450 cm^{-1}).
- **A haute pression (5 – 7,5 et 9 GPa)** : le nombre de bandes augmente et celles situées entre 3000 et 3450 cm^{-1} disparaissent au profit de bandes très intenses, concentrées entre 3650 et 3450 cm^{-1} .

L'intensité des bandes IR diminue avec la température et augmente avec la pression. Alors que les spectres obtenus à basse pression présentent des différences, celles-ci disparaissent à mesure que la pression augmente et les spectres sont comparables à ceux obtenus dans la forstérite par Bali et al. (2008) à haute pression (figure III-43).

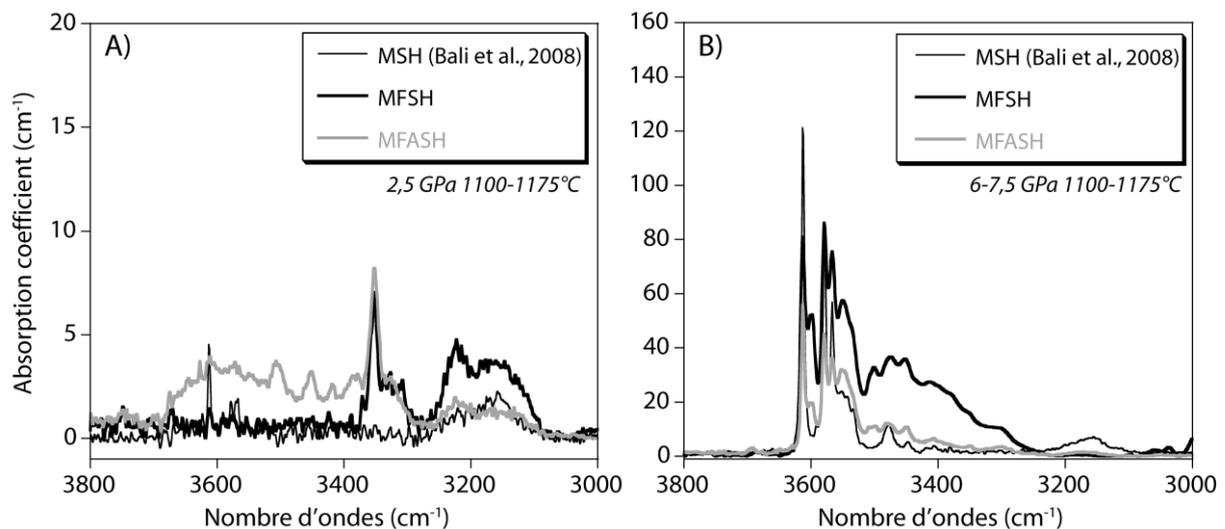


Figure III-43. Spectres infrarouges représentatifs de l'olivine, centrés entre 3000 et 3800 cm^{-1} , dans les systèmes MSH (Bali et al., 2008), MFSH and MFASH à (A) 2,5 GPa et 1100-1175°C et (B) 6-7,5 GPa et 1175°C.

✓ La bande située à 3350 cm^{-1} est assimilée à la présence de cations trivalents Fe^{3+} et Al^{3+} (Berry et al., 2007). Elle est présente dans les spectres IR des olivines synthétisées dans les deux systèmes. Son intensité diminue avec l'augmentation de la pression, reliée à la diminution de la teneur en Al_2O_3 dans l'olivine avec la pression (*cf.* figure III-26).

Les expériences réalisées en condition de saturation en eau montrent que, quelles que soient la pression et la présence ou non d'Al dans le système, la teneur en eau dans l'olivine diminue avec la température. Bali et al. (2008) montrent que la solubilité de l'eau dans la forstérite suit une courbe en forme de cloche alors que les solubilités de l'eau mesurées dans

les olivines de notre étude suivent une diminution systématique, de 1175 à 1400°C, pour chaque pression. Bali et al. (2008) déterminent que cette diminution nette, observée dans la forstérite à partir de 1175°C à 6 GPa et de 1250°C à 9 GPa, est provoquée par la diminution de l'activité du liquide silicaté hydraté coexistant avec le résidu solide dans leurs expériences, et que, de ce fait, il ne peut plus être considéré comme un fluide pur à partir de ces températures critiques. Nos résultats suggèrent que, dans le cadre de cette étude, le liquide ne doit pas être considéré comme pur dès 1175°C entre 2,5 et 9 GPa.

✓ L'incorporation d'Al dans le système aide à l'incorporation de l'eau dans l'olivine, mais seulement à basse pression. Cet effet est de plus en plus réduit à mesure que la température augmente, compensé par la diminution de plus en plus importante de l'activité de l'eau du liquide coexistant avec la température. La solubilité de l'eau dans l'olivine est donc principalement contrôlée par la fugacité de l'eau, et ce de plus en plus à mesure que la pression augmente, comme suggéré par l'augmentation de la pente (figure III-44).

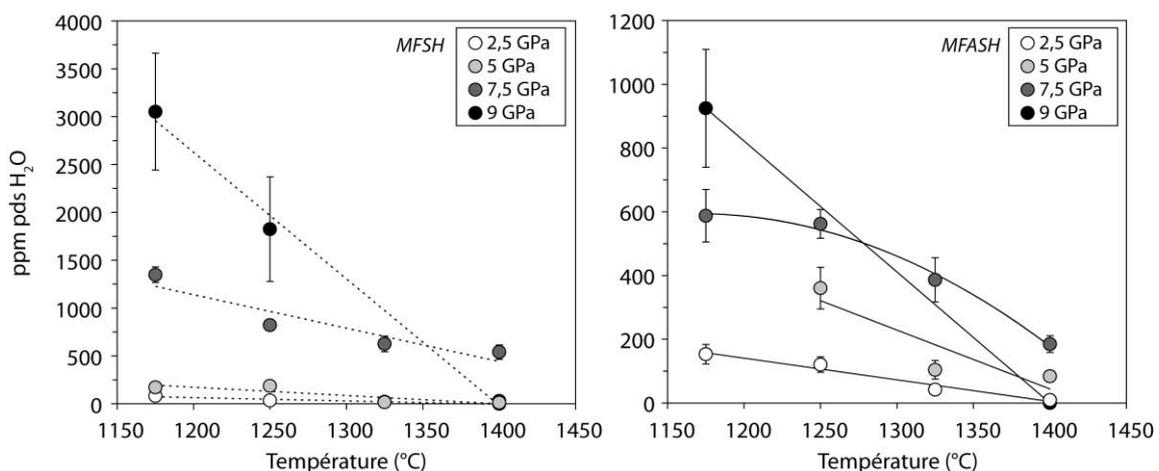


Figure III-44. Evolution de la teneur en eau (en ppm pds H_2O) en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa dans les systèmes MFSH et MFASH. Plus la pression augmente, plus la diminution de l'eau dans l'olivine en fonction de la température est marquée, reflétant un effet de plus en plus important de l'activité de l'eau du liquide silicaté coexistant. Les barres d'erreur représentent 2σ .

✓ A 7,5 et 9 GPa, la présence d'Al dans le système limite l'incorporation d'hydrogène au sein de l'olivine.

Les effets du fer et de l'aluminium sur la solubilité de l'eau dans l'olivine sont complexes et dépendent des conditions de température et de pression. Toutefois, ils restent minoritaires par rapport à l'effet de l'activité de l'eau du liquide, dans les conditions du manteau supérieur profond.

III-III-2. L'eau dans le pyroxène

III-III-2-a) Signature spectrale de l'eau dans le pyroxène

La figure III-45 présente la somme des spectres infrarouges polarisés et orientés selon [100], [010] et [001] acquis dans le pyroxène à 1175°C, de 2,5 à 9 GPa, dans les systèmes MFSH et MFASH. Les spectres infrarouges du pyroxène présentent plusieurs bandes, situées entre 3000 et 3700 cm^{-1} , assimilées aux modes de vibration des liaisons OH. Ils présentent en moyenne les plus fortes absorptions lorsque le vecteur électrique est parallèle à [001] (Stalder et Skogby, 2002, tableaux III-12 et III-13). Etant donné la méthode utilisée dans cette étude, les spectres polarisés choisis comme étant représentatifs d'une orientation cristallographique ne sont pas acquis dans une direction pure. Les bandes d'absorption ne sont donc pas forcément maximales dans la direction [001], mais la somme des trois spectres est considérée comme étant représentative de la teneur en eau de l'échantillon (*cf. II-III-4-c Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification*).

Les spectres présentent une bande étroite, localisée en moyenne à 3361 cm^{-1} , et une bande plus petite et large, située en moyenne à 3070 cm^{-1} . Ces deux bandes sont caractéristiques de l'enstatite pure de basse pression et de basse température (Stalder et Skogby, 2002 ; Rauch et Keppler, 2002 ; Mierdel et Keppler, 2004, *cf. figure I-16*), et sont également observées dans l'orthopyroxène enrichi en Al (Stalder et Skogby, 2002 ; Stalder, 2004 ; Stalder et al., 2005 ; *cf. figure I-17*). Elles sont présentes dans les spectres des pyroxènes de cette étude, synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, et leurs intensités augmentent avec la pression et diminuent avec la température (figure III-45 et figures III-47 à III-50). La position de ces deux bandes dans le système MFSH semble sensible aux conditions de pression et varient de façon notable : de 3075 à 3050 cm^{-1} pour la bande large et de 3358 à 3381 cm^{-1} pour la bande étroite, entre 2,5 et 9 GPa. Rauch et Keppler (2002) observent ce même comportement dans l'enstatite pure, entre 3 et 10 GPa et à 1100°C, avec une translation de la position de la bande large de 22 cm^{-1} vers les faibles nombres d'ondes et de 17 cm^{-1} vers les forts nombres d'ondes de la bande étroite. Dans le système MFASH, seule la position de la bande étroite varie avec la pression, et de façon inversée au système MFSH : de 3405 cm^{-1} à 2,5 GPa à 3358 cm^{-1} à 9 GPa. La variation de la position de cette bande est discutée dans la partie III-IV-2. *Mécanismes de substitution dans le pyroxène.*

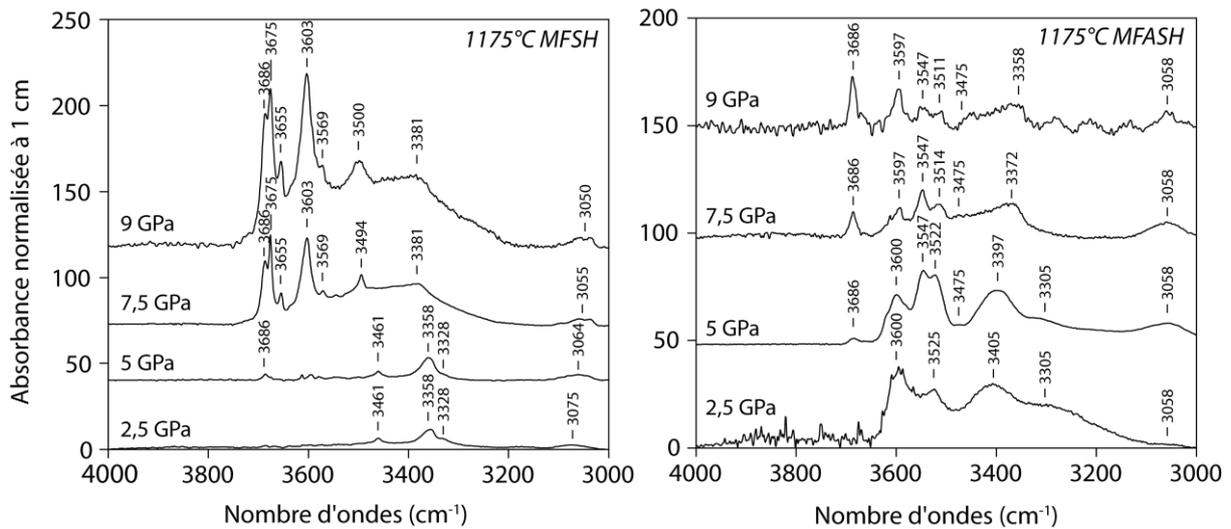


Figure III-45. Spectres infrarouges polarisés, obtenus à partir de la somme des trois spectres polarisés choisis comme étant représentatifs de chacune des orientations cristallographiques du pyroxène, en fonction de la pression à 1175°C, dans les systèmes MFSH et MFASH.

Les spectres infrarouges présentés figure III-45 révèlent également un grand nombre de bandes additionnelles, non visibles dans l'enstatite de basse pression, qui sont situées au-delà de 3400 cm^{-1} . Comme dans l'olivine, le nombre de bandes à haute fréquence augmente avec l'augmentation de la pression. De plus, l'apparition de certaines bandes traduit la création de nouveaux défauts ponctuels impliquant le couplage de protons H^+ à des cations divalents (Fe^{2+}) ou trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}) :

Dans le système MFSH, à 2,5 GPa et 5 GPa, il est possible d'observer deux bandes d'intensité assez faibles, localisées à 3328 et 3461 cm^{-1} , dont l'intensité diminue avec l'augmentation de la pression, pour disparaître à partir de 7,5 GPa. Stalder (2004) et Stalder et al. (2005) attribuent ces deux bandes au couplage du fer trivalent et de l'hydrogène dans les pyroxènes et déterminent que leurs intensités dépendent de la teneur en Fe^{3+} de l'échantillon. Ceci permet de dire qu'une partie, voire la totalité du Fe^{3+} , présent dans les pyroxènes à 2,5 et 5 GPa participe à l'incorporation de H^+ . A partir de 7,5 GPa, la disparition de ces bandes suggère que le Fe^{3+} dans les pyroxènes ne participe pas à l'incorporation de H^+ , ou qu'il n'est pas en quantité suffisante pour être détecté. Ce comportement est attendu à partir du moment où le Fe^{3+} peut agir comme Al^{3+} , et diminuer avec la pression.

Les bandes à 3328 et 3461 cm^{-1} sont absentes des spectres IR obtenus dans les pyroxènes obtenus dans le système MFASH, suggérant que, lorsque le système est saturé en Al^{3+} , ce dernier contrôle l'incorporation de H^+ .

Les spectres IR des pyroxènes synthétisés dans le système MFASH montrent également des bandes très intenses à 3475, 3547, 3520 et 3597-3600 cm^{-1} , attribuées par de

nombreux auteurs au couplage de l'aluminium et de l'hydrogène (Stalder et Skogby, 2002, Rauch et Keppler, 2002 ; Stalder, 2004 ; Stalder et al., 2005, figure III-44). La largeur de ces bandes ainsi que leur intensité diminuent avec l'augmentation de la pression, et sont directement reliées à la diminution de la concentration en Al_2O_3 des orthopyroxènes avec la pression. Seule la bande à 3475 cm^{-1} augmente avec la diminution de Al_2O_3 (Stalder, 2004).

Dans le système MFSH, la bande qui est observée dans le système MFASH à $3597\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ apparaît à 3603 cm^{-1} à partir de 7,5 GPa. Cette dernière est beaucoup plus intense et étroite en comparaison de celle observée dans le système MFASH, et présente un épaulement situé à 3569 cm^{-1} . Une autre bande, localisée à 3686 cm^{-1} , apparaît à partir de 5 GPa mais devient très nette et très intense à partir de 7,5 GPa dans les deux systèmes. Son intensité est plus importante dans le système MFSH que dans le système MFASH. De plus, à partir de 7,5 GPa et dans le système MFSH, cette bande se divise en deux pour former deux pics très intenses situés à 3675 et 3686 cm^{-1} . L'intensité de ces bandes et de celle située à 3603 cm^{-1} augmentent avec la pression. Ces bandes hautes fréquences ont préalablement été observées dans les spectres de clinostatite (Rauch et Keppler, 2002 ; Bromiley et Bromiley, 2006 ; Withers et Hirschmann, 2007) et sont plus intenses dans les cristaux synthétisés à l'équilibre avec forstérite ou wadsleyite (Withers et Hirschmann, 2007) que dans le cas où l'activité de la silice est tamponnée par quartz, coésite ou stishovite (Rauch et Keppler, 2002 ; Bromiley et Bromiley, 2006). Ces mêmes bandes ont également été observées dans un spectre d'orthoestatite synthétisée en présence de forstérite par Rauch et Keppler (2002) à 3 GPa et 1100°C . Ces résultats semblent indiquer que ces bandes sont associées à l'incorporation de protons H^+ impliquant des lacunes de silicium, et que ce mécanisme est plus important dans la clinostatite que dans l'orthoestatite. Ce mécanisme de substitution semble plus important dans le système MFSH que dans le système MFASH, au vu de la différence d'intensité entre les deux systèmes.

La figure III-46 présente le diagramme de phase de l'enstatite MgSiO_3 obtenu dans le système sec (Angel et Hugh-Jones, 1994) et comparé aux données de la littérature acquises dans le système hydraté. Withers et Hirschmann (2007) déterminent que la transition entre ortho et clinostatite dans le système hydraté se trouve 1,4 GPa en dessous de celle obtenue dans le système sec, i.e. à environ 7 GPa entre 1000 et 1400°C . Cette stabilisation préférentielle de la clinostatite par rapport à l'orthoestatite est, d'après ces auteurs, favorisée par la substitution préférentielle de l'eau dans le polymorphe haute pression. D'après les spectres infrarouges obtenus dans notre étude, les échantillons se trouvent dans le champ de la clinostatite haute à partir de 7,5 GPa, ce qui correspond, à 0,5 GPa près, aux

données de Withers et Hirschmann (2007). Les spectres IR des pyroxènes synthétisés à 5 GPa dans les systèmes MFSH et MFASH présentent la bande à 3686 cm^{-1} qui suggère l'incorporation de H^+ par l'intermédiaire de lacunes de silicium. Toutefois, ce mécanisme reste minoritaire d'après la faible importance de cette bande relativement aux autres bandes à basse fréquence.

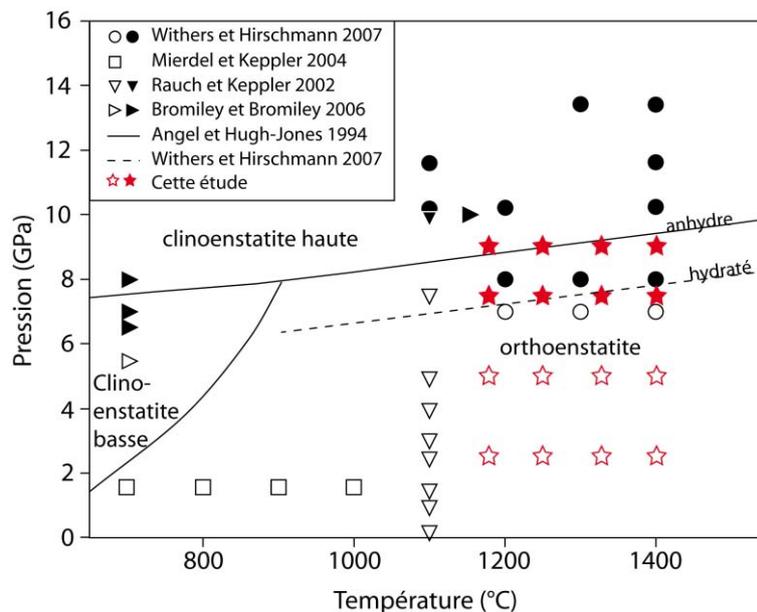


Figure III-46. Diagramme pression-température définissant les champs de stabilité des pyroxènes MgSiO_3 en condition de saturation en eau, obtenus à partir des expériences de Rauch et Keppler (2002, triangle vers le bas), Mierdel et Keppler (2004, carrés), Bromiley et Bromiley (2006, triangles pointant vers la droite), Withers et Hirschmann (2007, cercles) et les données obtenues dans cette étude (étoiles), comparées au diagramme de phase MgSiO_3 obtenu dans le système anhydre (Angel et Hugh-Jones, 1994, lignes pleines). Les symboles pleins représentent la clinoenstatite basse, synthétisée à partir de clinoenstatite haute, les symboles creux symbolisent l'orthoénstatite. La transition entre clino- et orthoénstatite dans le système hydraté est représentée par la ligne en pointillés (Withers et Hirschmann, 2007). La nature des pyroxènes obtenus dans notre étude a été déterminée à l'aide des spectres IR, par l'apparition des bandes d'absorption de haute fréquence, dans les systèmes MFSH et MFASH. D'après Withers et Hirschmann (2007).

Les tableaux III-12 et III-13 compilent les teneurs en eau dans les orthopyroxènes et clinopyroxènes synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, calculées à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995) établie pour les deux phases. Le lecteur est renvoyé au chapitre II-III-4-c *Traitement des spectres infrarouges : de l'acquisition à la quantification* afin d'obtenir plus de détails sur la quantification de l'eau dans le pyroxène. Les figures III-47 à III-50 présentent les spectres utilisés dans la quantification de l'eau dans le pyroxène et les teneurs en eau associées.

Tableau III-12. Tableau récapitulatif des teneurs en eau (en ppm pds) des pyroxènes, du système MFSH, dans les trois directions cristallographiques à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa entre 1175 et 1400°C. Pour comparaison, les teneurs en eau qui ont été obtenues à l'aide des mesures non polarisées multipliées par 3 sont présentées (Kovacs et al, 2008, cf. partie II-III-4-c Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification). Concentrations en eau obtenues en incluant toutes les bandes.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Epaisseur (µm)	ppm pds H ₂ O pyroxène ¹				
				Mesures polarisées			Non polarisées	
				a	b	c	Somme [#]	Moy NP*3 [#]
- 2,5 GPa – orthopyroxènes								
#955*	1175	5	142	-	-	-	52 (14)	-
#962	1250	5	160	16	8	6	30 (8)	-
#956	1325	5	165	4	3	6	13 (5)	-
#958	1400	2	253	-	-	-	n.d.	-
- 5 GPa - orthopyroxènes								
#893b	1175	2	51	29	28	22	69 (10)	-
#895b	1250	2	139	13	10	19	42 (8)	-
#897b ^{&}	1325	2	177	-	-	-	n.d.	-
#907	1400	2	286	2	1	2	5 (1)	4 (1)
- 7,5 GPa - clinopyroxènes								
#949	1175	2	195	273	155	259	688 (96)	643 (72)
#945b	1250	2	220	90	123	188	401 (88)	378 (117)
#948b	1325	2	163	91	69	108	269 (54)	311 (46)
#1033	1400	2	139	114	66	126	306 (67)	-
- 9 GPa - clinopyroxènes								
#1043b	1175	2	73	206	251	964	1422 (540)	-
#1044b	1250	2	93	252	124	266	642 (141)	-
#1047b	1325	2	154	23	84	79	187 (37)	-
#1050b	1400	2	109	5	3	3	12 (1)	-

¹ Les teneurs en eau en ppm pds ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995) établie pour l'orthopyroxène et le clinopyroxène.

[#] Les valeurs entre parenthèses représentent 2 σ .

* La teneur en eau a été obtenue en moyennant dix spectres polarisés et en la multipliant par 3.

[&] Cet échantillon n'est pas saturé en eau.

n.d. en dessous de la limite de détection.

Tableau III-13. Tableau récapitulatif des teneurs en eau (en ppm pds) des pyroxènes, du système MFASH, dans les trois directions cristallographiques à 2,5 ; 5 ; 7,5 et 9 GPa entre 1175 et 1400°C. Pour comparaison, les teneurs en eau qui ont été obtenues à l'aide des mesures non polarisées multipliées par 3 sont présentées (Kovacs et al, 2008, cf. partie II-III-4-c Traitement des spectres IR : de l'acquisition à la quantification). Concentrations en eau obtenues en incluant toutes les bandes.

Ech	T (°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Epaisseur (µm)	ppm pds H ₂ O pyroxène ¹				
				Mesures polarisées			Non polarisées	
				a	b	c	Somme [#]	Moy NP*3 [#]
- 2,5 GPa – orthopyroxènes								
#922	1175	5	67	134	84	139	356 (43)	348 (54)
#923	1250	5	87	114	89	87	289 (46)	-
#957	1325	2	184	9	8	9	26 (5)	11 (4)
#954	1400	2	185	1	1	1	3 (1)	3 (2)
- 5 GPa - orthopyroxènes								
#893a	1175	2	51	139	82	93	313 (94)	-
#895a	1250	2	139	41	55	88	184 (44)	-
#1032a	1325	5	210	29	20	16	65 (13)	-
#1045	1400	1	162	35	30	22	86 (10)	-
- 7,5 GPa - clinopyroxènes								
#909	1175	2	124	168	99	98	365 (44)	333 (44)
#964	1250	2	159	107	165	184	456 (73)	513 (64)
#965	1325	2	110	52	102	111	264 (69)	324 (51)
#1049	1400	2	127	59	38	45	142 (34)	-
- 9 GPa - clinopyroxènes								
#1051	1175	2	30	199	67	197	462 (92)	-
#1044a ^{&}	1250	2		-	-	-	-	-
#1047a ^{&}	1325	2		-	-	-	-	-
#1050a	1400	1400	109	-	-	-	n.d.	-

¹ Les teneurs en eau en ppm pds ont été obtenues à l'aide de la calibration de Bell et al. (1995) établie pour l'orthopyroxène et le clinopyroxène.

[#] Les valeurs entre parenthèses représentent 2 σ .

[&] Les échantillons présentent des grains trop petits pour être analysables par spectroscopie infrarouge.

n.d. en dessous de la limite de détection.

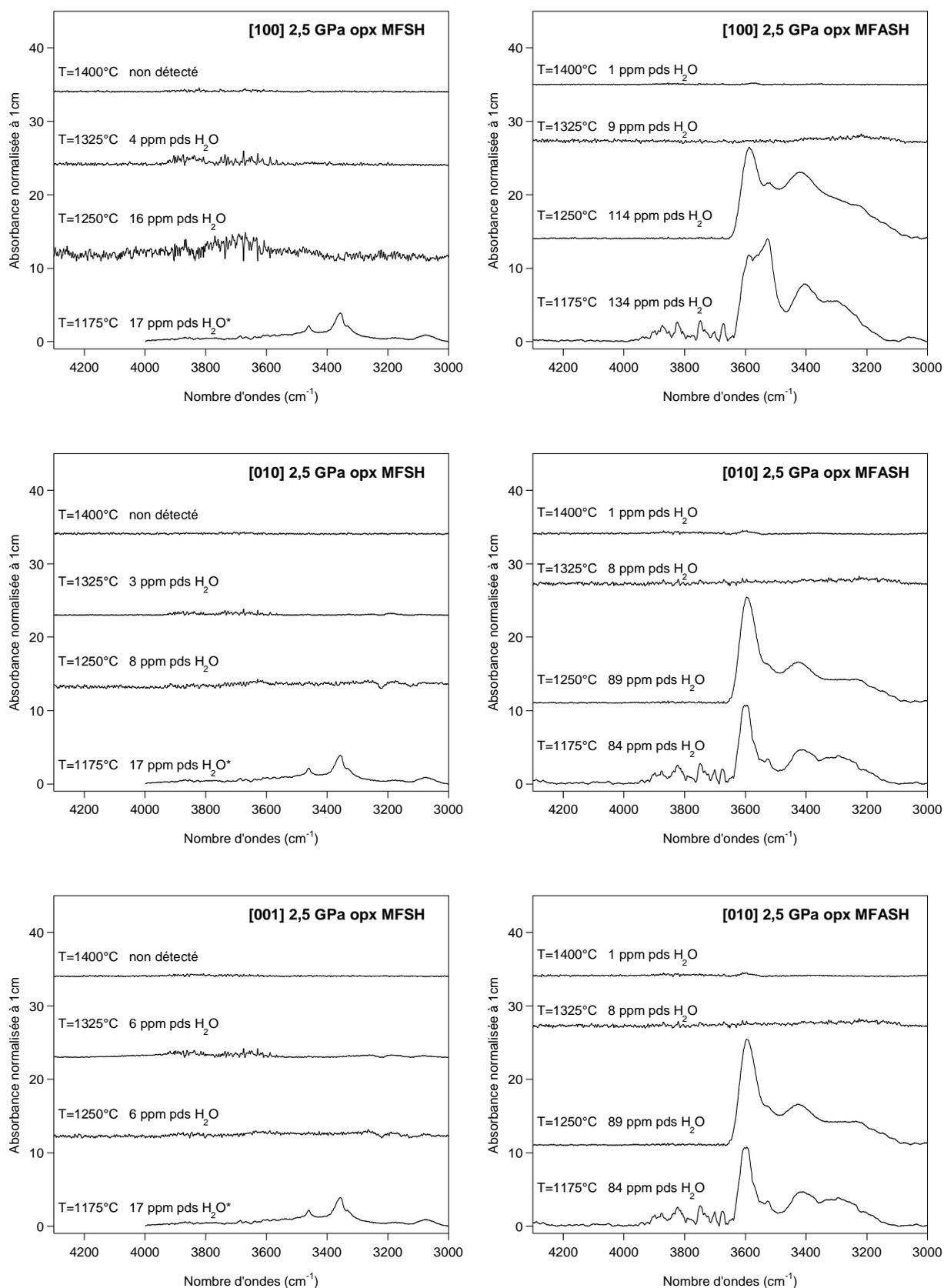


Figure III-47. Spectres polarisés de l'orthopyroxène selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH à 2,5 GPa.

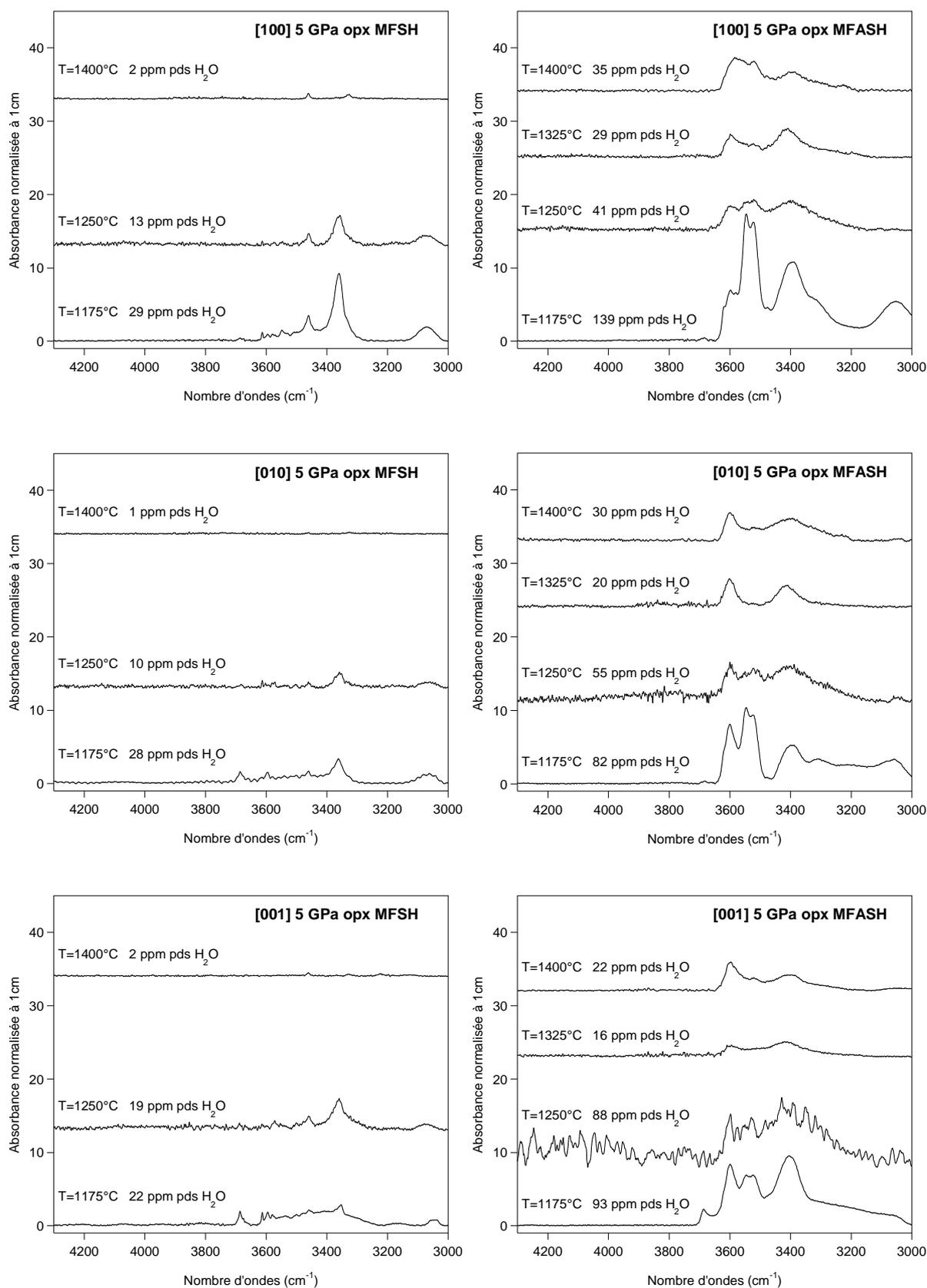


Figure III-48. Spectres polarisés de l'orthopyroxène selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH à 5 GPa.

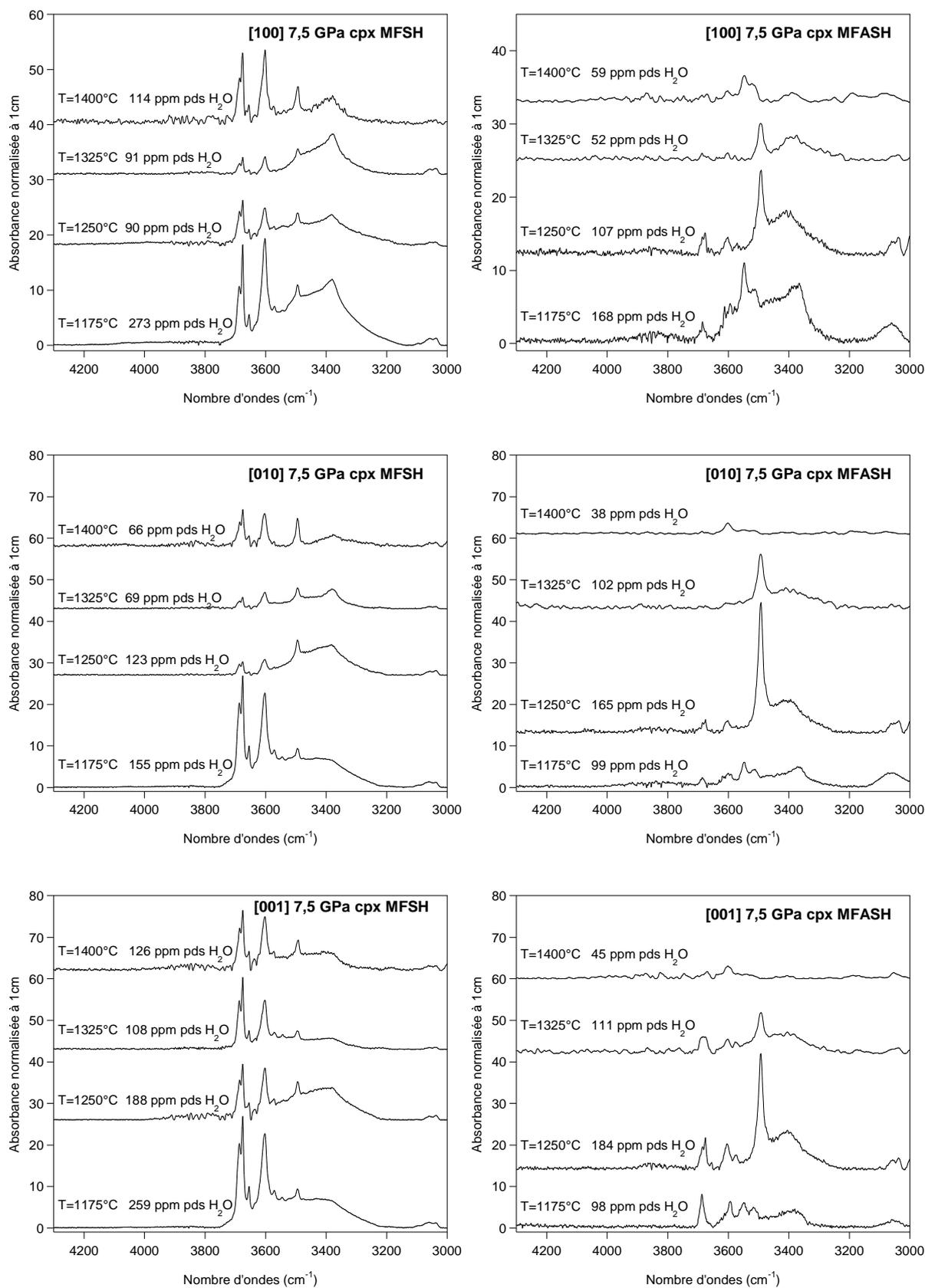


Figure III-49. Spectres polarisés du clinopyroxène selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH à 7,5 GPa.

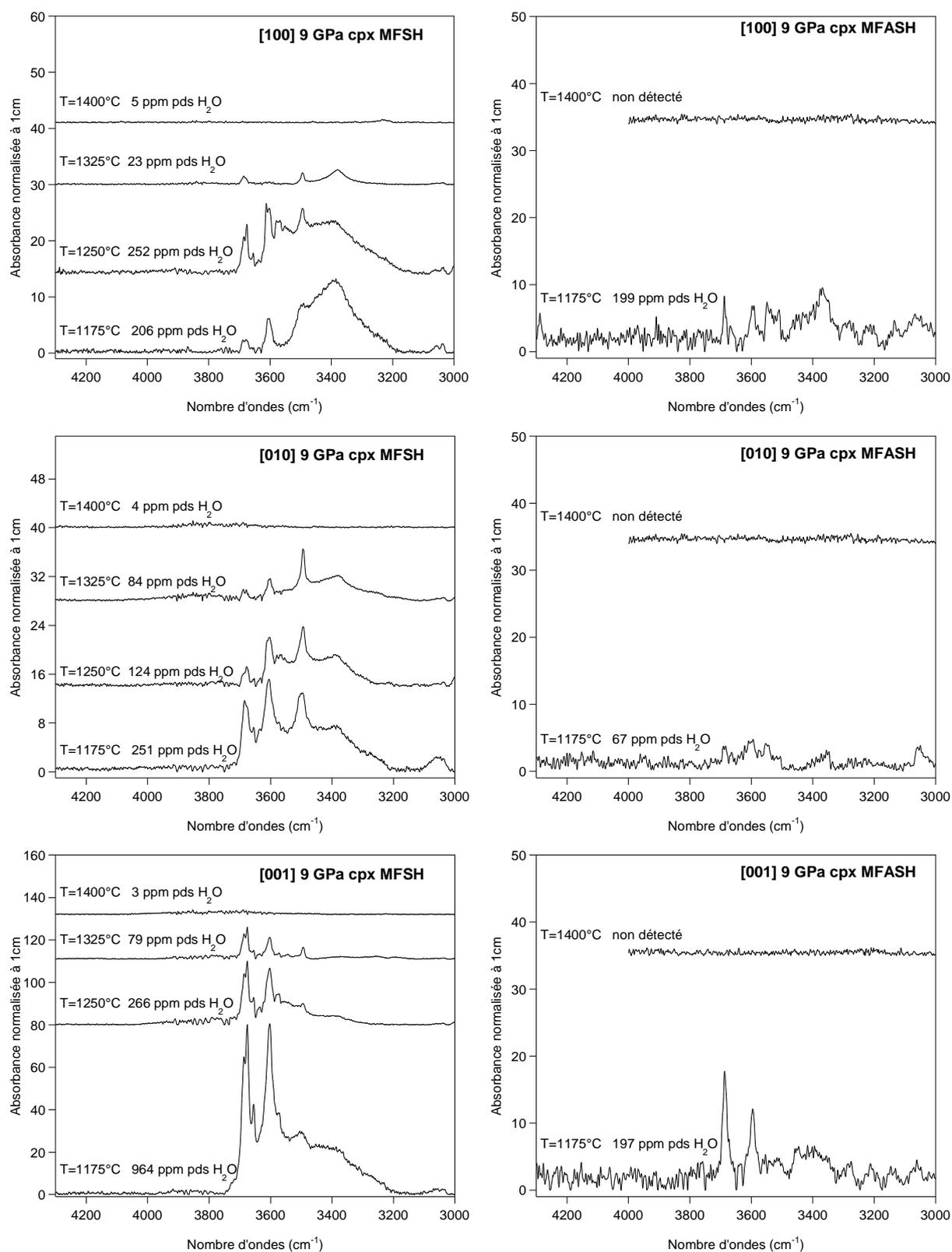


Figure III-50. Spectres polarisés du clinopyroxène selon [100], [010] et [001] en fonction de la température à 1175°C, 1250°C, 1325°C et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH à 9 GPa.

III-III-2-b) Influence de la pression sur la solubilité de l'eau dans le pyroxène

La figure III-51 présente l'évolution de solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène et le clinopyroxène en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH en condition de saturation en eau.

Dans le système MFSH, la solubilité de l'eau dans le pyroxène augmente progressivement avec la pression, allant de 52 ppm pds à 2,5 GPa et 1175°C, pour atteindre un maximum de 1422 ppm pds 9 GPa, à la même température. Nous pouvons noter que l'augmentation est brusque lorsque les conditions de pressions sont celles correspondant au champ de stabilité du clinopyroxène, au-delà de 5 GPa. Ceci est en accord avec Withers et Hirschmann (2007) qui déterminent que l'incorporation de l'eau est favorisée dans le clinopyroxène par rapport à l'orthopyroxène. A partir de 1325°C, la solubilité de l'eau dans le pyroxène suit la même tendance que celle observée dans l'olivine, i.e. une chute de la concentration en eau à partir de 7,5 GPa.

Dans le système MFASH, il est possible d'observer deux comportements bien distincts de l'eau dans le pyroxène. Tout d'abord, entre 2,5 et 5 GPa, et de 1175 à 1250°C, la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène diminue avec la pression et montre des teneurs en eau plus importantes que dans les orthopyroxènes synthétisés dans le système MFSH. Cette diminution est en accord avec Mierdel et al. (2007) qui observent le même comportement de 800 à 1100°C, et de 1,5 à 3,5 GPa. Dans ces conditions, la solubilité de l'eau dans le pyroxène doit être contrôlée par la teneur en aluminium, étant donné les fortes concentrations en Al_2O_3 (entre ~2,5 et ~4% pds), qui diminuent avec la pression. Toutefois, à plus haute température et pour les mêmes conditions de pression, la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène a fortement chuté alors que les concentrations en Al_2O_3 sont plus importantes qu'à basse température. Ceci indique que dans ces conditions, c'est l'activité de l'eau dans le liquide qui contrôle la solubilité de l'eau dans le pyroxène. A partir de 1325°C, l'évolution de la teneur en eau dans le pyroxène est identique à celle observée dans le système MFSH, i.e. une augmentation de la teneur eau pour atteindre un maximum à 7,5 GPa, pression à partir de laquelle elle chute jusqu'à 9 GPa.

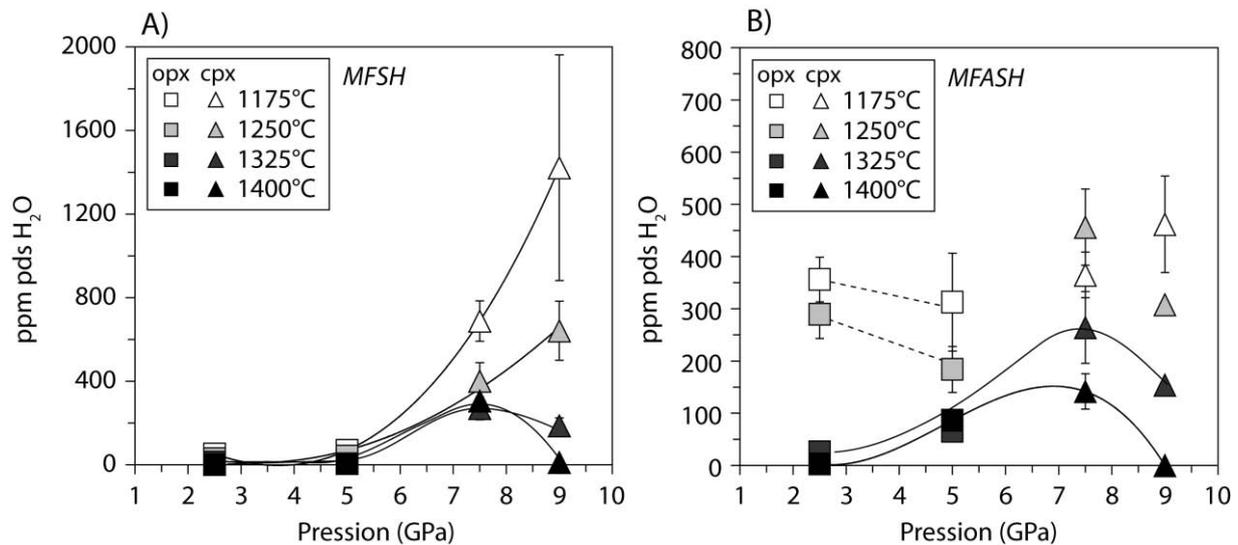


Figure III-51. Effet de la pression sur la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène (carrés) et le clinopyroxène (triangles) en condition de saturation en eau à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes (A) MFSH et (B) MFASH. Les lignes en pointillés permettent de suivre l'évolution de la teneur en eau dans l'orthopyroxène saturé en Al, à basse pression et basse température. Les lignes pleines servent de guide pour suivre l'évolution de la teneur en eau dans le pyroxène à une température donnée. Les deux graphiques ne sont pas à la même échelle en ordonnée. Les barres d'erreurs représentent 2σ .

III-III-2-c) Influence de la température sur la solubilité de l'eau dans le pyroxène

Comme illustré par la figure III-52, la solubilité de l'eau dans le pyroxène synthétisé dans les systèmes MFSH et MFASH diminue avec l'augmentation de la température, de 2,5 à 9 GPa. Cette tendance est en accord avec Withers et Hirschmann (2007) qui mesurent une diminution de la capacité de stockage de l'eau dans la clinoenstatite avec la température à une pression donnée, entre 8 et 13,4 GPa et à des températures comprises entre 1100 et 1400°C (figure III-53). Ce comportement s'oppose à celui observé par Mierdel et Keppler (2004) à 1,5 GPa dans l'enstatite (*cf.* figure III-53). Ces effets distincts à basse et haute pression s'expliquent par le fait qu'à basse pression, le fluide coexistant avec le résidu solide contient une faible proportion de silicates dissouts (Stalder et al., 2001 ; Mibe et al., 2002) et donc, l'activité de l'eau change très peu avec l'augmentation de la température. A haute pression, la proportion de silicate dissoute dans le fluide hydraté est beaucoup plus importante et la concentration de silicates dissouts augmente avec l'augmentation de la température (Stalder et al., 2001). Par conséquent, à haute pression, une augmentation de la température entraîne une diminution de l'activité de l'eau et une diminution de la teneur en eau des cristaux coexistants. Le modèle d'évolution de l'eau proposé par Mierdel et Keppler (2004, figure 6 de

leur article), qui prédit une augmentation de la solubilité de l'eau dans l'enstatite avec l'augmentation de la température, est basé sur des expériences réalisées à 1,5 GPa et à des températures inférieures ou égales à 1100°C. Ainsi, leur modèle ne prend pas en compte l'effet de la diminution de l'activité de l'eau du liquide sur le résidu solide ayant lieu à haute pression et ne peut donc pas être extrapolé à haute pression.

Si nous comparons les données obtenues dans les systèmes MFSH et MFASH, il est possible d'observer un effet très important de la présence d'aluminium à 2,5 et 5 GPa, qui augmente considérablement la teneur en eau dans l'orthopyroxène, notamment à basse température, où les concentrations sont multipliées respectivement par sept et quatre. Comme dans le cas de l'olivine, l'écart entre les deux systèmes diminue progressivement avec l'augmentation de la température, bien qu'à ces pressions, la concentration en Al_2O_3 dans l'orthopyroxène augmente avec la température de façon notable (*cf.* figure III-22). L'effet de l'Al est contrebalancé par une diminution de l'activité de l'eau du liquide qui devient de plus en plus important à mesure que la température augmente.

A partir de 7,5 GPa, dans le champ de stabilité du clinopyroxène, la tendance s'inverse : les clinopyroxènes synthétisés dans le système MFASH présentent des teneurs en eau plus faibles que celles mesurées dans le système MFSH, notamment à 9 GPa et 1175°C, où la concentration en eau des clinopyroxènes synthétisés dans le système sans Al est égale à trois fois la concentration mesurée dans le système MFASH.

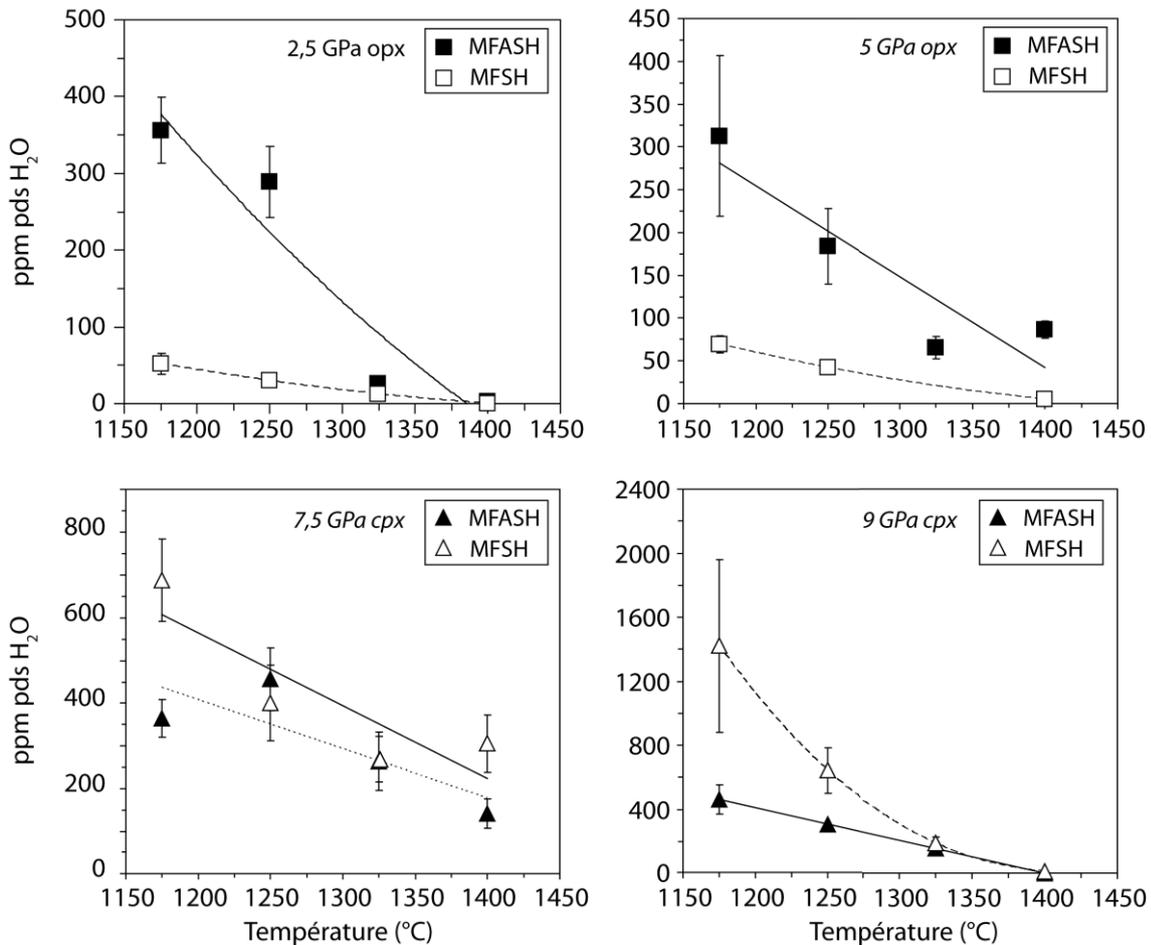


Figure III-52. Evolution de la teneur en eau (en ppm pds H₂O) dans l'orthopyroxène (carrés), à 2,5 et 5 GPa et le clinopyroxène (triangles), à 7,5 et 9 GPa, en fonction de la température (en °C) dans les systèmes MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins). Les lignes représentent des droites ou polynômes de régression entre les différents jeux de données. Attention, les quatre graphiques n'ont pas la même échelle en ordonnée. Les barres d'erreur représentent 2 σ .

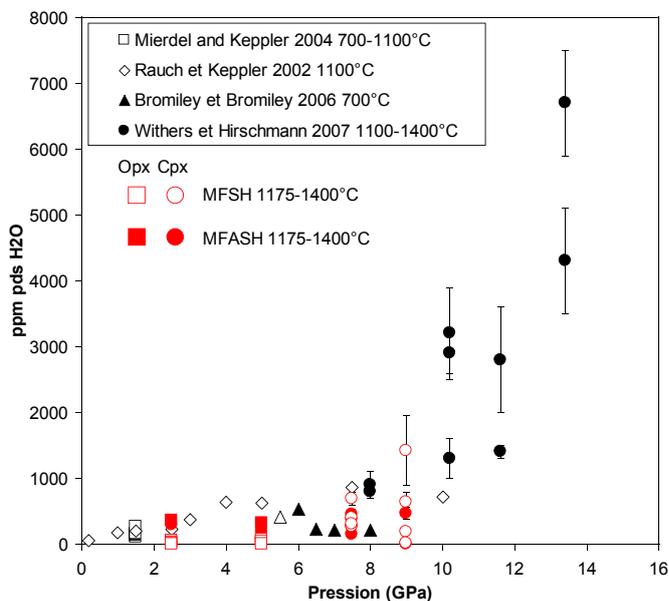


Figure III-53. Données expérimentales sur la solubilité de l'eau obtenues dans l'orthoénstatite et le clinoenstatite (Rauch et Keppler, 2002 à 1100°C ; Mierdel et Keppler, 2004 de 700 à 1100°C; Bromiley et Bromiley, 2006 à 700°C et Withers et Hirschmann, 2007 de 1100 à 1400°C), comparées aux teneurs en eau obtenues dans l'orthopyroxène (carrés) et le clinopyroxène (cercles) dans le système MFSH (symboles vides) et MFASH (symboles pleins).

Synthèse

✓ L'apparition de nouvelles bandes d'absorption et la translation des bandes à basse fréquences dans les spectres IR des pyroxènes reflète la distorsion de la chaîne polyédrique causée par l'incorporation de cations dans la structure du minéral.

✓ L'apparition de bandes d'absorption à haute fréquence entre 5 et 7,5 GPa va de paire avec la transformation de l'orthopyroxène en clinopyroxène à ces pressions, localisée à environ 7 GPa entre 1100 et 1400°C dans l'enstatite hydratée par Withers et Hirschmann (2007). La transition entre ortho et clinopyroxène se produit 1,5 GPa plus bas comparé au système anhydre (Angel et Hugh-Jones, 1994) car la présence d'eau favorise la stabilité du clinopyroxène par rapport à l'orthopyroxène.

✓ Alors que dans le système MFSH, le fer trivalent participe à l'incorporation de H⁺ dans l'orthopyroxène, à 2,5 et 5 GPa, dans le système saturé en aluminium, le couplage de l'hydrogène avec Al³⁺ domine.

✓ La capacité de stockage de l'eau dans les pyroxènes est modeste avec l'augmentation de la pression dans le champ de l'orthopyroxène, mais augmente de manière considérable dans le champ du clinopyroxène.

✓ La solubilité de l'eau dans le pyroxène est plus importante lorsque le système est saturé en Al, mais seulement à basse pression et basse température. L'activité de l'eau du liquide est l'effet prépondérant et conditionne la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène, comme c'est le cas dans l'olivine. A haute pression, les teneurs en eau mesurées dans les pyroxènes du système MFSH sont supérieures à ceux synthétisés dans le système MFASH.

III-IV. Mécanismes de substitution dans l'olivine et le pyroxène

Les résultats obtenus à la microsonde électronique et au spectromètre infrarouge sont utilisés afin de déterminer les différents mécanismes de substitution ayant lieu dans l'olivine et le pyroxène. A ce jour, les données acquises par spectroscopie XANES (ESRF, Grenoble), qui permettraient de déterminer le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} des échantillons, n'ont pût être traitées faute de temps. Ce traitement est estimé à deux mois de travail environ. Les concentrations en Fe^{3+} sont nécessaires afin de déterminer définitivement sur les différents mécanismes de substitution mais surtout à basse pression pour l'orthopyroxène. En effet, tout comme Al^{3+} diminue avec la pression, on ne doit pas s'attendre à beaucoup de Fe^{3+} à haute pression dans le pyroxène.

III-IV-1. Mécanismes de substitution dans l'olivine

III-IV-1-a) Mécanismes d'incorporation du fer et de l'aluminium dans l'olivine

La figure III-54 présente les teneurs en fer des olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH en fonction des teneurs en magnésium à 2,5 ; 5, 7,5 et 9 GPa, entre 1175 et 1400°C. Toutes les données se placent sur une droite de coefficient 1, quelles que soient la pression, la température et la présence ou non d'aluminium dans le système. Cette corrélation implique que l'incorporation du fer dans l'olivine se fait dans le site métallique et se substitue directement au magnésium sous forme Fe^{2+} :



Notez qu'ici, le fer est considéré comme étant 100% Fe^{2+} , étant donné que nous ne pouvons déterminer le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} . Ce mécanisme de substitution dans l'olivine reste invariant quelque soient les conditions expérimentales. Toutefois, la teneur en Fe^{3+} dans l'olivine est en général assez faible (en dessous de la limite de détection du Mössbauer).

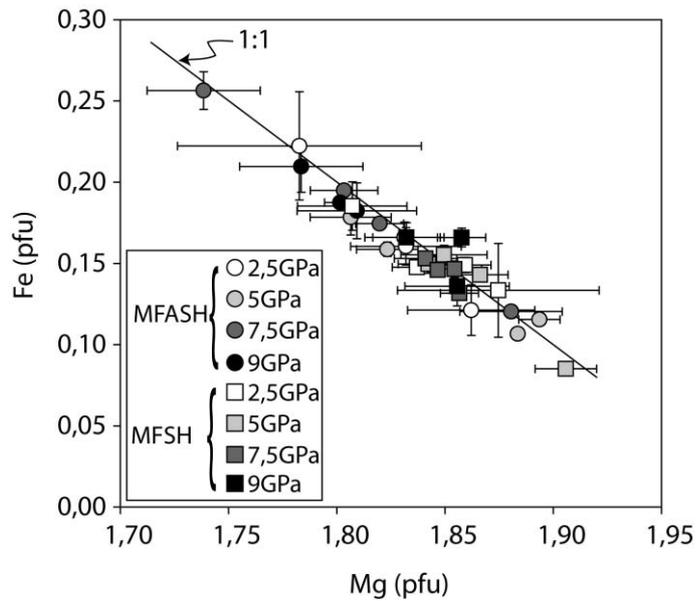
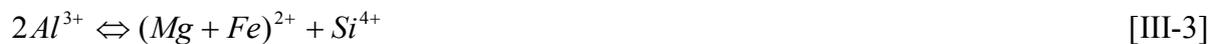


Figure III-54. Chimie des olivines (en pfu) synthétisées dans les systèmes MFASH et MFSH, obtenues par microsonde électronique entre 1175 et 1400°C et 2,5 et 9 GPa. La droite synthétique représentée correspond à une réaction d'échange 1 :1 entre le fer et le magnésium.

Les teneurs en aluminium mesurées dans les olivines corrélient avec le silicium et le fer (considéré comme 100% Fe²⁺), quelles que soient la pression et la température, et le magnésium (figure III-55). Les données se placent dans les deux cas sur une droite de coefficient 2, suggérant ainsi l'incorporation d'Al³⁺ au sein de l'olivine selon la réaction d'échange de type Tschermak :



Cette réaction implique un partage de l'aluminium équitable entre les sites tétraédriques et octaédriques de l'olivine.

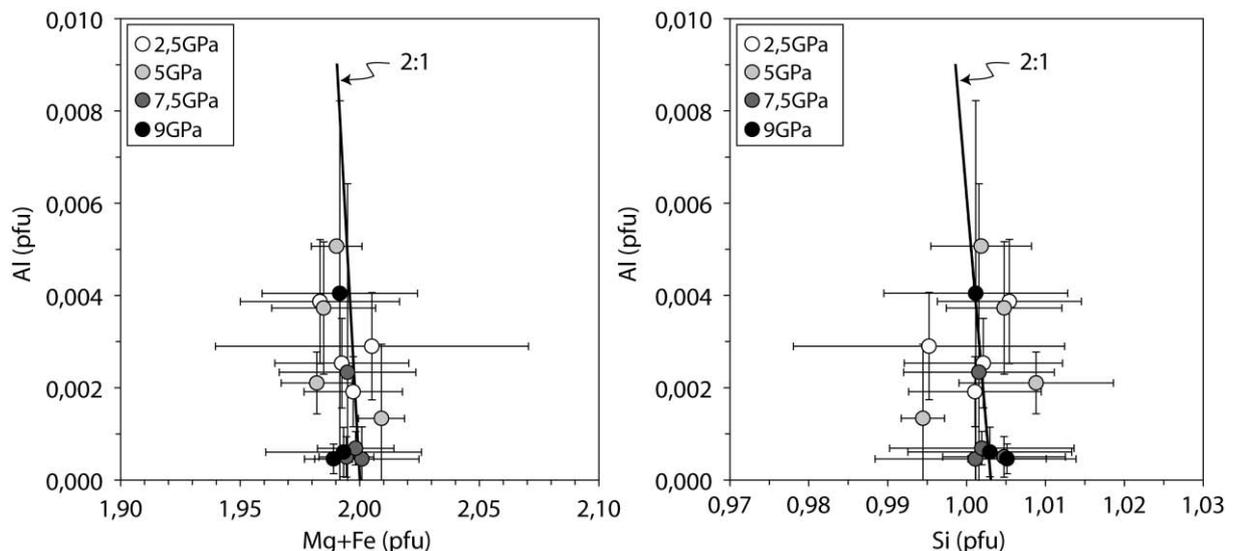


Figure III-55. Chimie des olivines (en pfu) synthétisées dans le système MFASH, obtenues par microsonde électronique entre 1175 et 1400°C et 2,5 et 9 GPa. Les droites synthétiques représentées dans les deux diagrammes correspondent à une réaction d'échange 2 :1 entre l'aluminium et

magnésium + fer d'une part, et entre l'aluminium et le silicium d'autre part. Ces deux réactions correspondent à la réaction d'échange de type Tschermak. Les barres d'erreur représentent 2σ .

III-IV-1-b) Incorporation de l'eau dans l'olivine

Les ions hydrogène diffusent à l'intérieur de la structure de l'olivine sous forme de protons et s'associent aux défauts ponctuels chargés négativement tels que des lacunes de cations (Mackwell et Kohlstedt, 1990). Ainsi, la solubilité de l'eau dans l'olivine est reliée à la population de ces défauts ponctuels. La concentration totale des ions hydroxyles (i.e. OH⁻) dans l'olivine peut être exprimée à l'aide de la notation Kröger-Vink (*cf. partie I-III-1-a Nomenclature des défauts ponctuels*, Kröger et Vink, 1956) comme étant la somme de tous les défauts ponctuels OH dérivant de l'incorporation de l'eau dans la structure de l'olivine :

$$C_{OH} = [(OH)_{\bullet O}] + \left[\left\{ (OH)_{\bullet O} - V_{Me}'' \right\}' \right] + 2 \left[\left\{ 2(OH)_{\bullet O} - V_{Me}'' \right\}^x \right] + \left[\left\{ (OH)_{\bullet O} - V_{Si}''' \right\}'' \right] + 2 \left[\left\{ 2(OH)_{\bullet O} - V_{Si}''' \right\}'' \right] + \dots \quad \text{[III-4]}$$

Dans cette équation, les accolades $\{ \}$ identifient les complexes de défauts, formés entre les hydroxyles localisés au niveau des sites de l'oxygène et les défauts ponctuels, tels que les sites vacants métalliques V_{Me}'' et les sites vacants tétraédriques V_{Si}''' .

Afin de comprendre le rôle de l'eau sur les processus mantelliques, à large échelle, il est nécessaire de contraindre l'interaction entre les protons (H⁺) et les défauts ponctuels présents dans la structure des minéraux nominalemt anhydres (NAMs). La spectroscopie infrarouge est un outil très utile dans la reconnaissance des OH dans les NAMs et des défauts associés. En effet, les fréquences auxquelles vibrent les liaisons OH fournissent des informations sur l'environnement chimique des groupements hydroxyles. Bien que de nombreuses études se soient intéressées à la signature spectrale d'olivines naturelles et synthétiques, celle-ci reste très variable et peu connue. Nous avons vu que les spectres infrarouges des olivines présentent un grand nombre de bandes d'absorption situées entre 3000 et 3650 cm⁻¹ et qu'elles sont divisées en deux groupes : le groupe I, situé entre 3430 et 3650 cm⁻¹ et le groupe II, localisé entre 3000 et 3430 cm⁻¹ (Bai et Kohlstedt, 1993 ; Lemaire et al., 2004 ; Mosenfelder et al., 2006). Ces deux groupes sont généralement attribués à une variation d'activité de la silice (a_{SiO_2}). Les bandes caractéristiques d'une faible a_{SiO_2} sont présentes à 3612, 3579 et 3567 cm⁻¹ (Matveev et al., 2001 ; Lemaire et al., 2004 ; Berry et al.,

2005) et sont interprétées comme étant liées à des lacunes de silicium hydratées. La bande à 3165 cm^{-1} est quant à elle considérée comme étant typique d'une forte a_{SiO_2} (Lemaire et al., 2004 ; Berry et al., 2005) et est associée aux lacunes métalliques hydratées. Cette bande à 3165 cm^{-1} est observée dans les olivines de cette étude dans les deux systèmes, mais seulement à basse pression. Au-delà de 5 GPa, les bandes vibrant entre 3650 et 3400 cm^{-1} sont prépondérantes et leur intensité augmente avec la pression et de la fugacité de l'eau. De plus, le nombre de bandes augmente avec la pression, reflétant l'augmentation des défauts ponctuels peuplés. Berry et al. (2007) ont mis en évidence une zone située entre 3400 et 3300 cm^{-1} reliée à l'association de protons H^+ et de cations trivalents. Cette « région trivalente » est notamment dominée par une bande à 3350 cm^{-1} dont l'aire est directement proportionnelle à la quantité de cations trivalents dissouts au sein de la structure de l'olivine (Berry et al., 2007). Ces auteurs observent également une forte corrélation entre la fréquence de vibration de cette bande et le rayon ionique du cation trivalent. La bande impliquant Al^{3+} est déterminée comme vibrant à 3345 cm^{-1} et la bande impliquant Fe^{3+} vibre à 3350 cm^{-1} . Dans le cas de cette étude, il n'a pas été possible de distinguer la bande à 3345 cm^{-1} et 3350 cm^{-1} , étant donné résolution spectrale de 2 cm^{-1} et la largeur des bandes et l'intensité faible par rapport au bruit de fond. La teneur en eau associée à cette bande est corrélée à la teneur en aluminium de l'olivine ; i.e. une diminution de l'aire intégrée sous le pic à 3350 cm^{-1} avec la pression (figure III-56), ce qui implique un couplage entre le cation Al^{3+} et le proton H^+ .

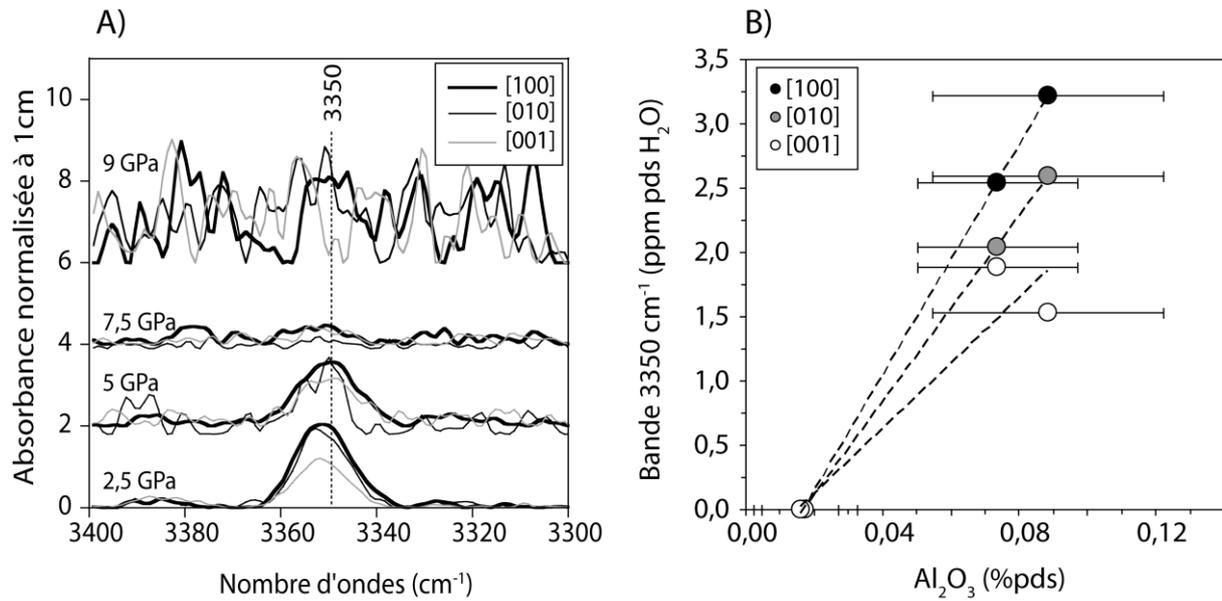


Figure III-56. (A) « Région trivalente » située entre 3300 et 3400 cm^{-1} des spectres infrarouges polarisés de l'olivine enrichie en fer et en aluminium, à 1250°C . La région est dominée par la bande à 3350 cm^{-1} dont l'intensité diminue avec la pression. (B) Relation entre la teneur en eau mesurée dans l'olivine à partir de la bande à 3350 cm^{-1} et la teneur en Al_2O_3 (en %pds) en fonction des directions cristallographiques. Les lignes en pointillés représentent les droites de régression entre les trois jeux de données. Les barres d'erreur représentent 2σ .

La bande d'absorption à 3350 cm^{-1} est également visible dans le système MFSH, impliquant le couplage entre fer trivalent et hydrogène (figure III-57). L'intensité de cette bande est similaire dans les deux systèmes, ce qui suggère que Fe^{3+} et Al^{3+} participent à l'incorporation de l'hydrogène dans des proportions égales. Il faut noter qu'à $7,5\text{ GPa}$ dans le système MFSH une bande de même intensité que celle à 3350 cm^{-1} apparaît à 3380 cm^{-1} (d'origine encore non déterminée).

Ces résultats indiquent qu'il existe un couplage entre les protons H^+ et les cations trivalents Al^{3+} et Fe^{3+} , mais seulement à basse pression. Il est nécessaire de contraindre l'importance de ces mécanismes de substitution afin de déterminer l'exposant n de la fugacité de l'eau, comme détaillé dans le chapitre I-III-1. *L'eau dans les phases solides*. Il s'avère que la concentration en eau obtenue après intégration de la bande à 3350 cm^{-1} ne représente en moyenne que 5% de la teneur en eau totale mesurée dans les olivines en fonction de la pression et de la température, dans les systèmes MFSH et MFASH. Seule l'eau assimilée à la bande 3350 cm^{-1} de l'échantillon #954 ($2,5\text{ GPa} - 1400^\circ\text{C}$, MFASH) représente 16% de la teneur en eau totale. Cependant, cet échantillon possède l'une des plus importantes teneurs en Al_2O_3 ($0,10\%$ pds) et sa teneur en eau ne dépasse pas 30 ppm pds. La contribution de cette bande au reste du spectre étant négligeable à toute pression et toute température, ce

mécanisme de substitution représenté par la bande OH à 3350 cm^{-1} n'est pas majoritaire dans l'incorporation de l'eau dans l'olivine, et peut ainsi être négligé.

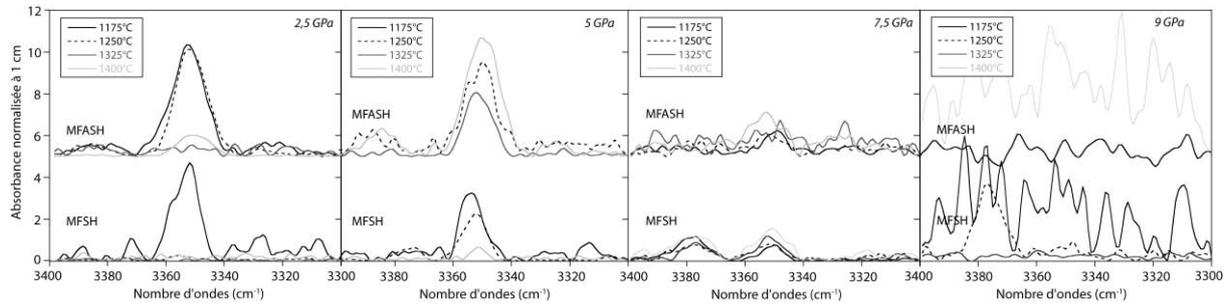


Figure III-57. Evolution de la bande d'absorption localisée à 3350 cm^{-1} obtenue dans les spectres infrarouges de l'olivine synthétisée dans les systèmes MFSH et MFASH.

Les précédentes études réalisées sur la solubilité de l'eau dans l'olivine (Bai et Kohlstedt, 1992, Kohlstedt et al., 1996, Zhao et al., 2004, Mosenfelder et al., 2006) et sur la forstérite (Bali et al., 2008) montrent l'importance des lacunes métalliques qui représentent les défauts ponctuels prépondérants dans l'olivine, que ce soit sous conditions hydratée ou anhydre (Kohlstedt et Mackwell, 1998, 1999). Cette observation a notamment été confirmée par diffraction des rayons X effectuée sur des monocristaux d'olivine (Smyth et al., 2006). Les lacunes métalliques associées aux hydroxyles se décrivent :



Où deux groupements hydroxyles $(OH)_O^\bullet$ se couplent à une lacune métallique V_{Me}'' , afin de respecter la neutralité des charges. Les spectres IR polarisés, représentatifs des olivines de cette étude, sont montrés figure III-43. De manière qualitative, les spectres des olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH sont, à toutes températures et au-delà de 5 GPa, similaires entre eux et aux spectres obtenus dans les études antérieures sur des cristaux d'olivine, (Kohlstedt et al., 1996, Mosenfelder et al., 2006, Litasov et al., 2007) et de forstérite (Bali et al., 2008), dans des conditions de saturation en eau et lorsque l'activité de la silice est tamponnée par la présence d'enstatite. Des bandes d'absorption identiques signifient que les défauts hydroxyles présents dans la structure du mi néral sont identiques et qu'il n'existe a priori pas de changement apparent dans le mécanisme d'incorporation de H^+ dans l'olivine, quel que soit le système considéré (Bali et al., 2008).

III-IV-2. Mécanismes de substitution dans le pyroxène

Comme expliqué ci-dessus, les données relatives à la concentration du Fe^{3+} dans l'orthopyroxène manquent. Les données microsonde obtenues dans les pyroxènes permettent toutefois d'approcher les relations d'échange entre les divers cations présents dans cette phase. Les données microsonde obtenues dans les pyroxènes synthétisés dans le système MFSH montrent une corrélation 1 :1, entre le Fe^{2+} et le magnésium, suggérant la réaction d'échange (figure III-58) :



Cette réaction est en accord avec Shi et al. (1992) qui déterminent que le fer divalent, légèrement plus gros que le cation Mg^{2+} , est préférentiellement incorporé dans le site métallique M2 de l'orthopyroxène, qui est légèrement plus large que le site M1.

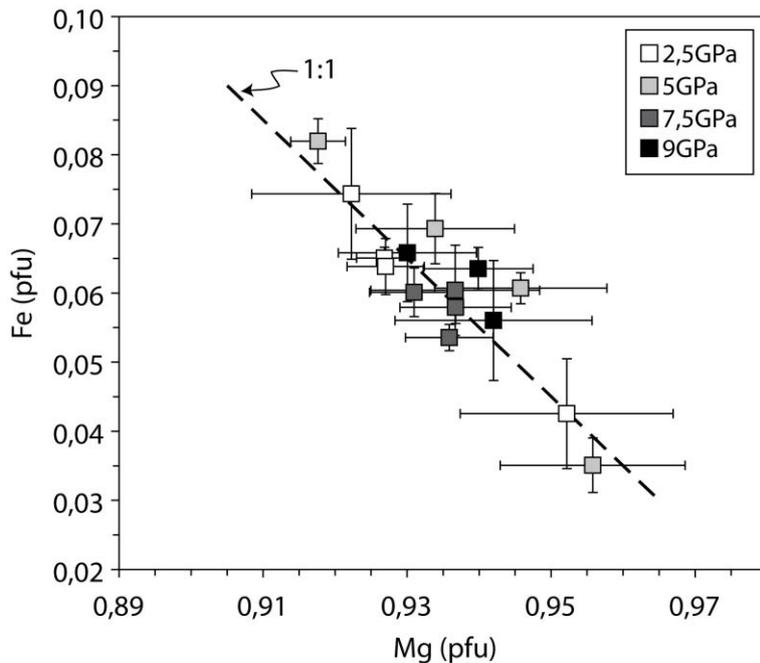
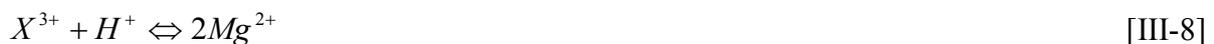


Figure III-58. Chimie des pyroxènes (en pfu) synthétisés dans le système MFSH, obtenues par microsonde électronique entre 1175 et 1400°C et 2,5 et 9 GPa. La droite synthétique représentée correspond à une réaction d'échange 1 : 1 entre le Fe^{2+} et le magnésium. Les barres d'erreur représentent 2 σ .

Plusieurs réactions d'échange impliquant les cations trivalents sont en principe possible :



La signature infrarouge des pyroxènes peut nous renseigner sur les mécanismes impliqués dans l'incorporation de H⁺ et des cations trivalents. Les spectres infrarouges des pyroxènes synthétisés dans le système MFASH ne montrent pas de bandes d'absorption liées au couplage d'un proton avec Fe³⁺ et ce quelle que soit la pression (localisées à 3328 et 3461 cm⁻¹, Stalder 2004 ; Stalder et al., 2005 ; cf. figure III-45). Cette observation suggère que dans les pyroxènes synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, le fer trivalent n'est susceptible de s'incorporer que par la réaction Fe-Tschermak [III-9], impliquant une distribution équitable des atomes de Fe³⁺ entre les sites octaédriques et tétraédriques. Les bandes d'absorption, formées par le couplage Fe³⁺ + H⁺, disparaissent lorsque le système est saturé en aluminium ce qui suggère que l'incorporation de l'eau dans les orthopyroxènes se fait majoritairement via le cation Al³⁺ lorsque le système est saturé en aluminium, à 2,5 et 5 GPa. Ceci est d'ailleurs confirmé par la présence des bandes caractéristiques du couplage Al³⁺ + H⁺ dans l'orthopyroxène qui sont d'une grande intensité à ces pressions.

L'orthopyroxène qui présente les bandes à 3328 et 3461 cm⁻¹ les plus intenses (échantillon #955, 1175°C, 2,5 GPa, cf. figure III-45) possède comme formule structurale Mg_{0,927±0,004}Fe_{0,065±0,002}Si_{1,004±0,003}. Le site du silicium ne présente aucun déficit, ce qui suggère que Fe³⁺ est incorporé majoritairement voire totalement dans la structure de l'orthopyroxène via la réaction [III-8], en accord avec les observations de Stalder (2004). Cet auteur détermine que le mécanisme d'incorporation de H⁺ en présence de Fe³⁺ dans l'orthopyroxène à 2,5 GPa, se fait via la réaction d'échange Fe³⁺ + H⁺ ⇌ 2Mg²⁺. Le site du magnésium présente quant à lui un déficit, pouvant être comblé par l'incorporation d'H⁺ via Fe²⁺ ou Fe³⁺.

Libowitzky (1999) détermine que la fréquence de vibration des liaisons OH varie en fonction de la distance entre les deux atomes d'oxygène impliqués dans la liaison O-H...O selon la relation :

$$\nu = 3592 - 3,04 \times 10^{11} \times e^{\left[\frac{-d}{0,1321} \right]} \quad \text{[III-10]}$$

Où ν (cm⁻¹) est la position en nombre d'ondes de la bande d'absorption considérée et d (Å), la distance entre les deux atomes d'oxygène O...O. Cette équation suggère que les bandes d'absorption observées dans les pyroxènes et présentes entre 3000 et 3600 cm⁻¹ sont provoquées par des liaisons O...O variant entre 2,6 et 3,2 Å. Stalder et Skogby (2002) calculent à l'aide de l'équation [III-10], une distance O...O égale à 2,773 Å correspondant à la bande localisée à 3363 cm⁻¹. Cette distance satisfait celle existant entre les deux oxygènes

encadrant le site M2 de l'enstatite. Ainsi, ces auteurs déterminent que la bande OH située à 3363 cm^{-1} se forme par l'incorporation de l'hydrogène dans le site M2 de l'enstatite, i.e. via le remplacement d'un Mg^{2+} par deux protons ($\text{Mg}^{2+} = 2\text{H}^+$) et que ce mécanisme est prépondérant. Rauch et Keppler (2002) déterminent également que l'hydrogène s'incorpore dans l'enstatite par l'intermédiaire de lacunes Mg^{2+} .

Les changements systématiques dans la signature des spectres reflètent la variation du voisinage du proton H^+ incorporé. Dans l'orthopyroxène, l'incorporation de cations trivalents entraîne une distorsion importante de la chaîne polyédrique, augmentant ou diminuant la distance des liaisons O...O dans la structure selon la taille des cations incorporés. En effet, d'après la relation [III-10], une modification de la distance d de $0,01\text{ \AA}$ entraîne un déplacement de la bande d'absorption d'environ 15 cm^{-1} . Nous avons vu précédemment que la bande située à 3363 cm^{-1} caractéristique de l'enstatite était également présente dans les spectres des pyroxènes synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, mais que sa position variait en fonction des conditions de pression (*cf.* figure III-44). La figure III-59 présente l'évolution de la distance O...O calculée à partir de l'équation [III-10] à 1175°C en fonction de la pression, dans les systèmes MFSH et MFASH et sont comparées à celle calculée dans l'enstatite (de l'ordre de $2,77\text{ \AA}$ à $2,5\text{ GPa}$; Stalder et Skogby, 2002). Si nous prenons en compte que la taille des rayons ioniques des cations augmentent selon $\text{Si}^{4+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+}$ dans le site tétraédrique et $\text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Fe}^{2+}$ dans le site octaédrique, alors la substitution [III-7] provoque le remplacement d'un « petit » cation par un plus « gros » et la substitution [III-8] entraîne le remplacement d'un « gros » cation par un cation plus petit. Comme illustré par la figure III-59, dans le système MFSH, la distance O...O augmente avec l'augmentation de la pression, de $2,770\text{ \AA}$ à $2,5\text{ GPa}$ à $2,790\text{ \AA}$ à 9 GPa , ce qui pourrait être causé par une dilatation des sites par l'incorporation de H^+ qui augmente avec la pression à cette température (*cf.* figure III-51A). Cependant, la distance mesurée entre les deux atomes d'oxygène encadrant le site M2 de l'orthopyroxène saturé en Al est beaucoup plus grande à $2,5\text{ GPa}$ que dans le système MFSH et dans l'enstatite, ce qui peut être expliqué par le fait qu'à cette pression, la quantité d' Al^{3+} est la plus importante. La distorsion devient de moins en moins importante à mesure que la pression augmente, comme illustrée par la diminution de distance $d\text{O...O}$ avec la pression de $2,802\text{ \AA}$ à $2,5\text{ GPa}$ à $2,772\text{ \AA}$ à 9 GPa . Ceci indique que la proportion d' Al^{3+} participant à l'incorporation de H^+ diminue à mesure que la capacité à incorporer de l'aluminium par le pyroxène diminue. A 9 GPa , la distance O...O est similaire à celle calculée dans le système pur (Stalder et Skogby, 2002).

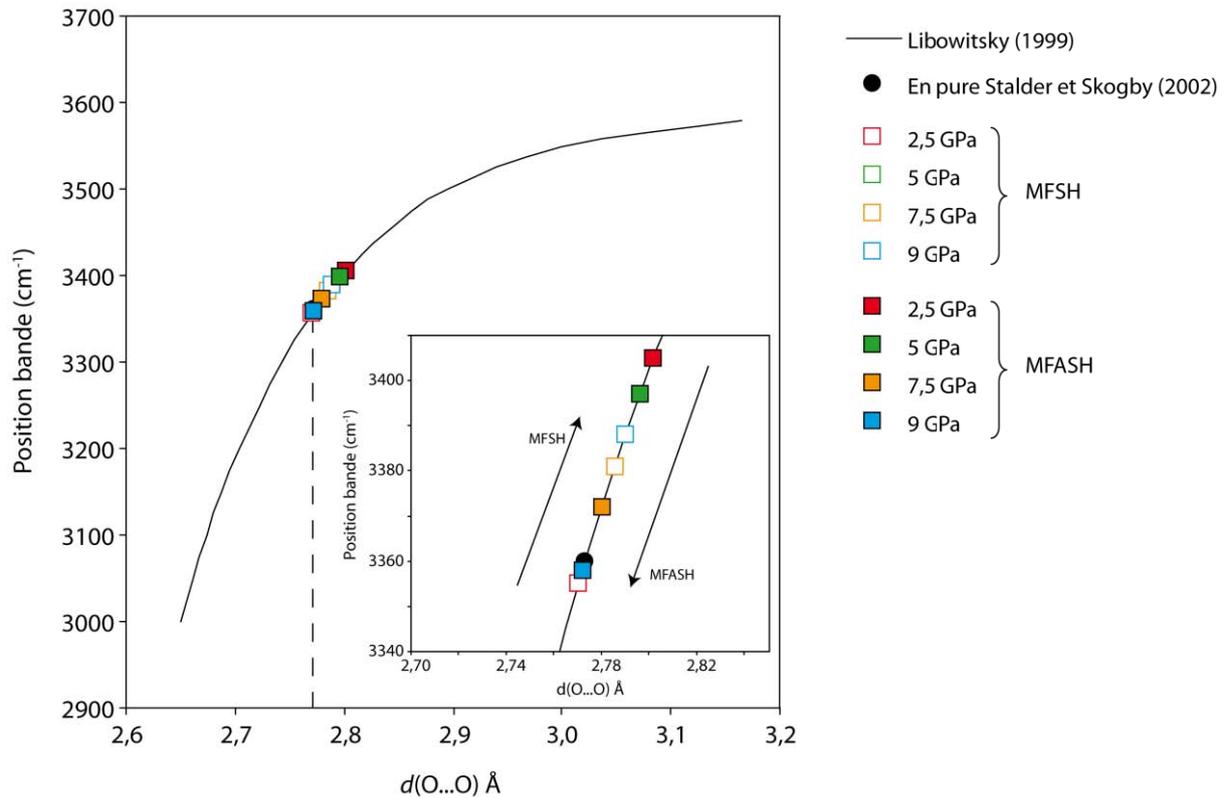


Figure III-59. Relation entre la distance O...O impliquée dans la liaison O-H...O et la position en nombre d'ondes de la bande d'absorption OH correspondante dans les pyroxènes (Libowitzky, 1999). Dans l'enstatite pure, la bande à 3363 cm^{-1} correspond à une distance entre 2 O de $2,77 \text{ \AA}$ (rond noir, Stalder et Skogby, 2002). A 1175°C , dans le système MFSH, cette distance augmente avec la pression, alors que la présence d'Al dans le système entraîne une augmentation de la distance d'environ 1% par rapport au système pur, pour ensuite diminuer avec l'augmentation de la pression.

Plusieurs réactions d'échange impliquant l' Al^{3+} sont en principe possibles :



Les données chimiques des orthopyroxènes saturés en Al obtenus dans cette étude sont tracées dans la figure III-60. Les teneurs en aluminium corrént à la fois avec Si^{4+} et $(\text{Mg}^{2+} + \text{Fe}^{2+})$ dans l'orthopyroxène et cette corrélation reste invariante quelles que soient les conditions de température et de pression. Les points se placent tous sur une droite 2 : 1, correspondant à la réaction de substitution Tschermak :



Cette réaction implique un partage équitable des cations Al^{3+} entre les sites tétraédriques et octaédriques. Mierdel et al. (2007) et Smyth et al. (2006) déterminent que les cations Al^{3+} s'incorporent, à basse pression, dans la structure de l'orthopyroxène selon trois mécanismes distincts :

- ✓ $(Mg,Fe)AlAlSiO_6$ (substitution Tschermak)
- ✓ $(Mg,Fe)_2(AlH)SiO_6$ (substitution « Rauch »)
- ✓ $HAlSiSiO_6$ (substitution « Jadéite »)

Pour comparaison, les droites correspondant au mécanisme de substitution « jadéite » et « Rauch » sont représentées sur la figure III-60. Aucune des présentes données ne s'aligne sur les droites synthétiques correspondant à ces deux mécanismes d'échange, ce qui veut dire que H^+ ne participe que minoritairement à l'incorporation de Al^{3+} dans le pyroxène. Ceci a préalablement été suggéré par Stalder (2004) qui a observé que seul un neuvième des cations Al^{3+} se couplait à H^+ .

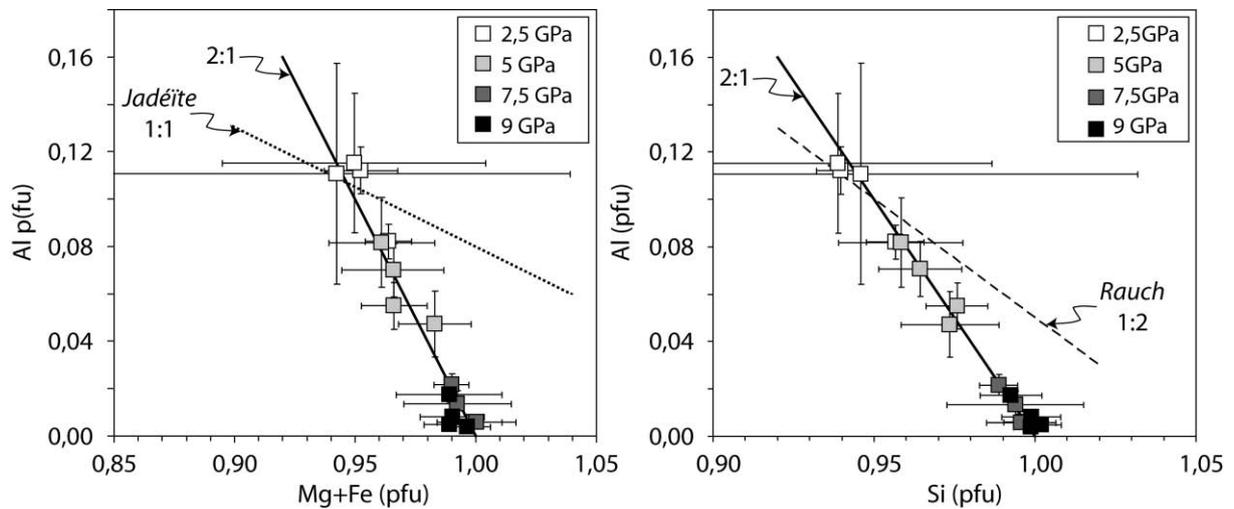
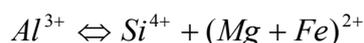


Figure III-60. Chimie des orthopyroxènes déterminée par microsonde électronique. Les données obtenues dans le système MFASH de cette étude s'alignent sur une droite 2:1 correspondant au mécanisme de substitution de type Tschermak. Pour comparaison, les mécanismes de substitution de l'aluminium « Jadéite » et « Rauch » sont représentés respectivement par les droites en pointillés et tirets. Les barres d'erreur représentent 2σ .

Synthèse

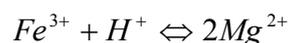
Les spectres infrarouges, couplés aux analyses microsonde indiquent que :

✓ L'incorporation d'aluminium à la fois dans le pyroxène et dans l'olivine se fait par le biais de la substitution Tschermak, impliquant une répartition équitable de l'aluminium entre les sites tétraédriques et octaédriques :

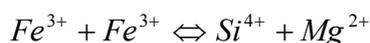


Toutefois, étant donné que le site tétraédrique est plus petit que le site octaédrique, la proportion d' Al^{IV} (i.e. de cations Al^{3+} incorporés dans le site tétraédrique du pyroxène ou de l'olivine) diminue avec la pression. Cette hypothèse a déjà été proposée par Mierdel et al. (2007) et pourrait être confirmée une fois les teneurs en Fe^{3+} déterminées.

✓ Le fer trivalent participe à l'incorporation de H^+ dans le pyroxène, à basse pression et dans le système MFSH selon la réaction d'échange :

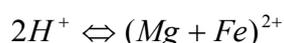


✓ Dans le système saturé en aluminium, seul Al^{3+} participe à l'incorporation de l'hydrogène dans le pyroxène, lorsque la teneur en aluminium est importante. Le fer trivalent est quant à lui susceptible d'entrer dans la structure du pyroxène selon la substitution Fe-Tschermak :



✓ A haute pression, lorsque la concentration en Al_2O_3 est faible, l'incorporation de H^+ s'accomplit principalement par la compensation en charge de lacunes vacantes. Dans le champ de l'orthopyroxène, H^+ est incorporé principalement dans le site octaédrique et à haute pression, dans le champ de stabilité du clinopyroxène, H^+ est incorporé par compensation de charge de lacunes de silicium.

✓ Le principal mécanisme de substitution de l'hydrogène dans l'olivine, à toutes températures et à toutes pressions et dans les systèmes MFSH et MFASH est :



Cette réaction d'échange implique l'incorporation de paires de groupements hydroxyles dans l'olivine, et d'après les équations [I-4] et [I-5] du chapitre I, l'exposant n de la fugacité de l'eau est égal à 1, ce qui veut dire que la solubilité de l'eau est directement proportionnelle à f_{H_2O} .

III-V. Partage de l'eau entre pyroxène et olivine

Les coefficients de partage de l'eau entre pyroxène et olivine ($D_{H_2O}^{px/ol}$) ont été calculés afin de décrire la distribution de l'eau entre les deux phases coexistantes dans les échantillons étudiés, en fonction de la température, de la pression et de l'environnement chimique. Ils ont été obtenus en effectuant le rapport des teneurs en eau mesurées dans l'olivine et le pyroxène, synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH, et qui sont compilées dans les tableaux III-10 à III-13. La figure III-61 montre l'évolution de $D_{H_2O}^{px/ol}$ en fonction de la température à 2,5 ; 5 ; 7,5 GPa et 9 GPa dans les systèmes saturés ou non en aluminium. Les erreurs ont été calculées à partir de l'équation de propagation des erreurs, présentée en Annexe 3.

A 2,5 GPa, les coefficients de partage de l'eau entre orthopyroxène et olivine sont supérieurs à 1 à 1175 et 1250°C dans le système MFASH, valeurs environ trois fois supérieures à celles mesurées dans le système sans Al. Ces résultats indiquent que la présence d'Al dans le système favorise l'incorporation de l'eau dans l'orthopyroxène par rapport à l'olivine. En effet, à basse pression, l'orthopyroxène peut incorporer plusieurs %pds d' Al_2O_3 au sein de sa structure et le cation Al^{3+} va grandement participer à l'incorporation du proton H^+ via le couplage $Al^{3+} + H^+ \Leftrightarrow 2Mg^{2+}$ et $Al^{3+} + H^+ \Leftrightarrow Si^{4+}$, comme le suggèrent les spectres IR de l'orthopyroxène acquis à 2,5 GPa. A partir de 5 GPa, les valeurs de partage entre pyroxènes et olivines du système MFASH sont inférieures à 1 et sont en moyenne comprises entre 0,6 et 0,8 indiquant qu'à ces pressions, l'aluminium ne favorise plus autant l'incorporation de l'eau dans le pyroxène par rapport à l'olivine. Ceci est expliqué par la diminution de la solubilité de l'aluminium dans les pyroxènes avec la pression, comme expliqué précédemment. Cependant, les $D_{H_2O}^{px/ol}$ calculés dans le système MFSH montrent, quelles que soient la pression et la température, des valeurs inférieures à celles calculées dans le système MFASH. L'écart entre les deux systèmes tend toutefois à diminuer avec la pression.

L'influence de la température sur les coefficients de partage est négligeable dans les deux systèmes. Comme nous l'avons vu précédemment, l'évolution de la solubilité de l'eau dans l'olivine et le pyroxène en fonction de la température est identique, quelle que soit la pression.

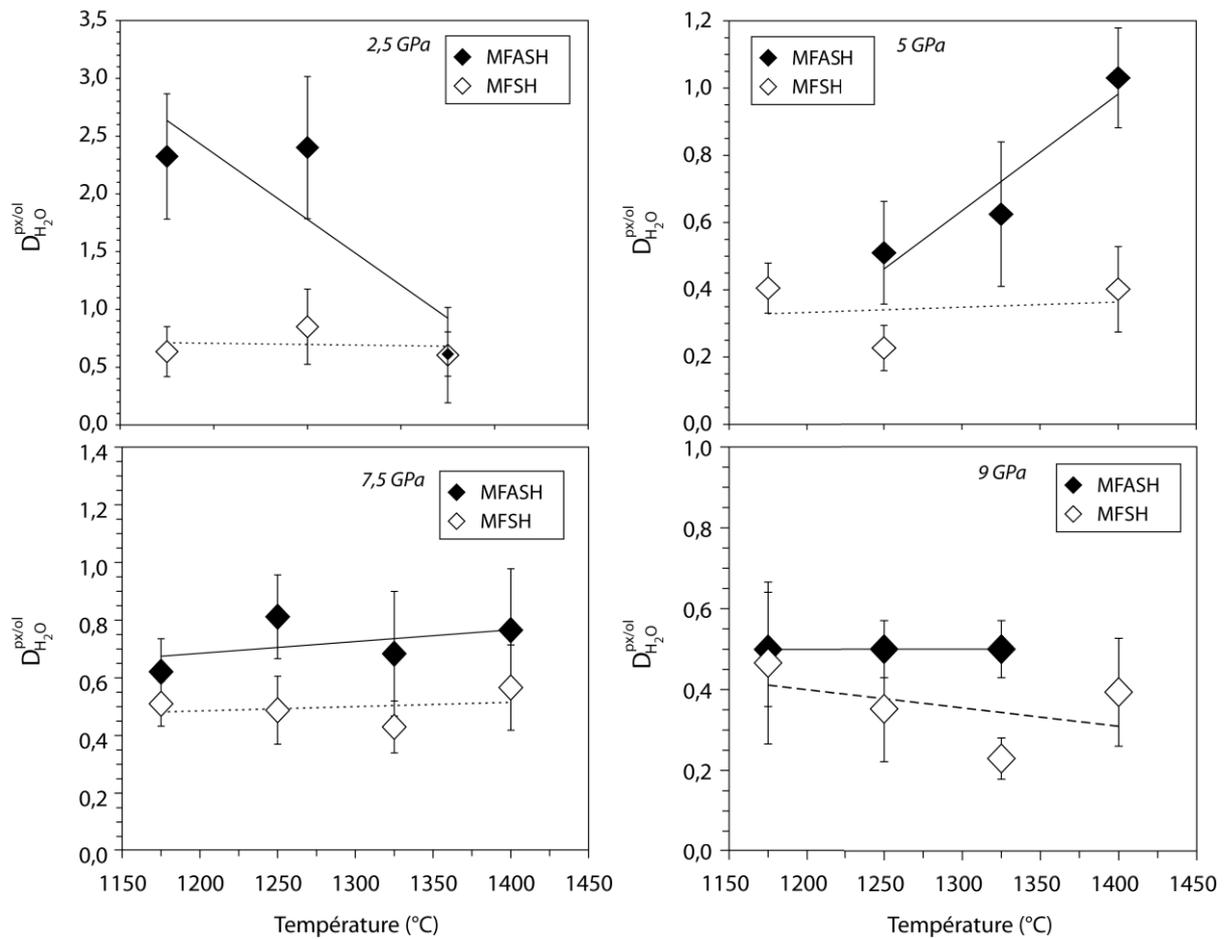


Figure III-61. Evolution des coefficients de partage de l'eau calculés entre pyroxène et olivine en fonction de la température à 2,5 ; 5 et 7,5 GPa dans les systèmes MFASH (symboles pleins) et MFSH (symboles vides). Les droites en trait plein et pointillés représentent les régressions linéaires entre les différents jeux de données. Les barres d'erreur représentent 2σ .

La figure III-62 montre l'évolution de $D_{H_2O}^{px/ol}$ en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH. Les coefficients de partage de l'eau entre pyroxène et olivine dans les systèmes MFSH et MFASH diminuent avec la pression pour atteindre une valeur constante à haute pression et haute température, de 0,37 dans le système MFSH et de 0,64 dans le système MFASH, déterminant ainsi que l'eau s'incorpore préférentiellement dans l'olivine dans les conditions du manteau profond, sauf à basse pression dans le système saturé en Al. Ces résultats indiquent que, lorsque la teneur en Al_2O_3 est suffisante, alors le cation trivalent favorise l'incorporation de H^+ dans le pyroxène par rapport à l'olivine.

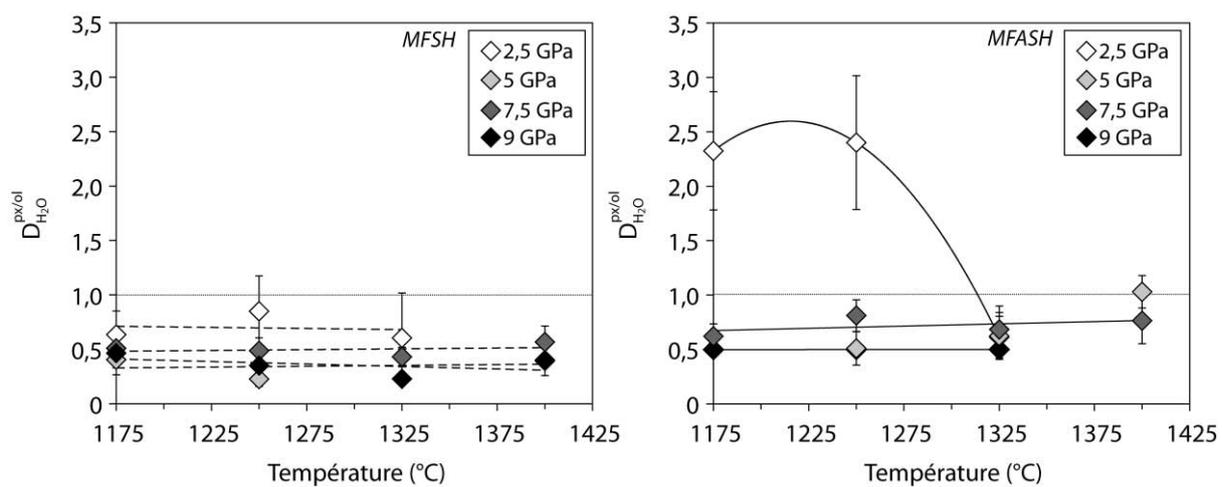


Figure III-62. Evolution des coefficients de partage de l'eau calculés entre pyroxène et olivine en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH. Les droites et courbes représentent les droites et polynômes de régression entre les différents jeux de données. Les barres d'erreur représentent 2σ .

Synthèse

- ✓ L'effet de la température sur le coefficient de partage entre pyroxène et olivine est négligeable.
- ✓ L'aluminium favorise l'incorporation de l'eau dans le pyroxène par rapport à l'olivine, lorsque les teneurs en Al_2O_3 dans le pyroxène sont suffisantes.
- ✓ Dans les conditions du manteau convectif profond, l'eau va préférentiellement dans l'olivine. $D_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{px}/\text{ol}}$ atteint une valeur constante d'environ 0,37 dans le système MFSH et d'environ 0,64 dans le système MFASH.

De nombreuses études ont été réalisées sur le partage de l'eau entre pyroxène et olivine (Koga et al., 2003 ; Aubaud et al., 2004 ; Hauri et al., 2004 ; Grant et al., 2004) et toutes les études déterminent que l'eau va préférentiellement dans le pyroxène. Cependant, ces études ont été réalisées à basse pression et nos résultats montrent ainsi l'importance de l'utilisation de coefficients de partage de l'eau entre ces deux phases, obtenus dans les conditions du manteau profond, afin de rendre compte de la diminution de l'effet de Al^{3+} sur l'incorporation de H^+ dans le pyroxène à mesure que la pression augmente.

Chapitre IV

MODELE DE SATURATION DE L'EAU DANS LE MANTEAU SUPERIEUR TERRESTRE

L'extrapolation des lois de solubilité de l'eau établies à basse pression dans l'olivine et le pyroxène peut entraîner des erreurs importantes d'estimation dans les conditions du manteau profond, où les températures excèdent 1300°C. L'effet de la fugacité de l'eau sur la capacité de stockage de l'eau dans les minéraux du manteau devient de plus en plus important à mesure que la pression augmente. Dans ce chapitre, un modèle de stockage de l'eau dans le manteau supérieur terrestre est présenté, en prenant en compte l'évolution des conditions de pression, de température et de composition des phases mantelliques.

Un point important dans la capacité de stockage d'un minéral est qu'elle varie avec la composition du minéral et la fugacité de l'eau du fluide coexistant. Ces deux paramètres dépendent à leur tour de l'assemblage des minéraux coexistant. Ainsi, la capacité de stockage de l'eau d'une olivine périclétique sera différente d'une olivine ne coexistant qu'avec du pyroxène, ou d'une olivine seule. Cette capacité de stockage est également grandement affectée par les populations de défauts. Les modèles de capacité de stockage de l'eau dans le manteau supérieur, basées sur les expériences de solubilités à partir de compositions et d'assemblages relativement simples, à basses température et pression, ne sont ainsi que des approximations.

L'olivine est la phase minérale la plus importante du manteau supérieur terrestre et représente 60% de son volume, proportion qui ne varie pas avec la profondeur. Les études précédentes réalisées sur la solubilité de l'eau dans l'olivine ainsi que les travaux de cette thèse concluent sur le partage préférentiel de l'eau au sein de l'olivine par rapport aux autres minéraux du manteau supérieur dans les conditions du manteau supérieur profond, avec un coefficient de partage de l'eau entre pyroxène et olivine qui tend vers une valeur constante d'environ 0,5 à des températures supérieures à 1300°C. Les mécanismes de substitution de l'hydrogène dans l'olivine sont relativement bien connus par rapport aux autres phases minéralogiques. Le modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre présenté dans ce chapitre est ainsi basé sur la solubilité de l'eau dans l'olivine. En combinant les coefficients de partage de l'eau entre pyroxène et olivine, établis au cours de cette étude dans les conditions de pression et de température du manteau supérieur terrestre, les coefficients de partage de l'eau entre clinopyroxène et orthopyroxène obtenus à partir de la littérature, et les récentes données de solubilité de l'eau dans le grenat, nous proposons un modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, en prenant en compte à la fois sa complexité chimique mais également l'évolution des proportions de phases, basée sur le diagramme de phase du manteau supérieur et du sommet de la zone transition construit par Irifune et Isshiki (1998), le long du géotherme du manteau convectif proposé par Katsura et al. (2004).

La construction du modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre est basée sur plusieurs étapes :

✓ Le modèle prend en compte la variation avec la profondeur de chacune des phases constituant le manteau supérieur terrestre d'après Irifune et Isshiki (1998).

- ✓ Le modèle suit le gradient géothermique caractéristique du manteau convectif d'après Katsura et al. (2004).
- ✓ Le modèle est basé sur l'olivine, phase minérale majeure du manteau supérieur et dont la proportion reste constante avec la pression jusqu'à la zone de transition. De plus, ses paramètres thermodynamiques sont bien contraints sur une large gamme de pression et de température (Kohlstedt et al, 1996 ; Bali et al., 2008).
- ✓ Le modèle prend en compte la courbe de solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène, construite à partir des coefficients de partage $D_{H_2O}^{px/ol}$ obtenus dans cette étude, dont les valeurs varient avec la profondeur.
- ✓ La courbe de solubilité de l'eau dans le clinopyroxène est construite à partir des coefficients de partage $D_{H_2O}^{cpx/opyx}$ disponibles dans la littérature (Peslier et al., 2002 ; Bell et al., 2004 ; Grant et al., 2007a) jusqu'à 7,5 GPa, puis à l'aide des $D_{H_2O}^{cpx/ol}$ obtenus dans notre étude à partir de cette pression.
- ✓ Le modèle prend en compte la solubilité de l'eau dans le grenat, basée sur les données récentes obtenues par Mookherjee et Karato (2010).
- ✓ Le modèle prend en compte la diminution de l'activité de l'eau du fluide à l'équilibre avec les phases solides (Bali et al., 2008).

IV-I. Méthodes : construction du modèle

IV-I-1. Variation de la proportion des phases du manteau supérieur en fonction de la profondeur

L'olivine est la phase minérale la plus importante du manteau supérieur terrestre et représente 60% de son volume, proportion qui ne varie quasiment pas avec la profondeur (Irifune et Isshiki, 1998 ; figure IV-1). L'orthopyroxène, quant à lui, représente 11% du volume du manteau supérieur terrestre jusqu'à 7,5 GPa, pression à partir de laquelle il disparaît selon nos observations (*cf.* figure III-46), soit à environ 250 km de profondeur. A partir de cette profondeur, les proportions de clinopyroxène et de grenat augmentent avec la

pression pour représenter respectivement 18 et 26% du manteau supérieur terrestre à 410 km de profondeur.

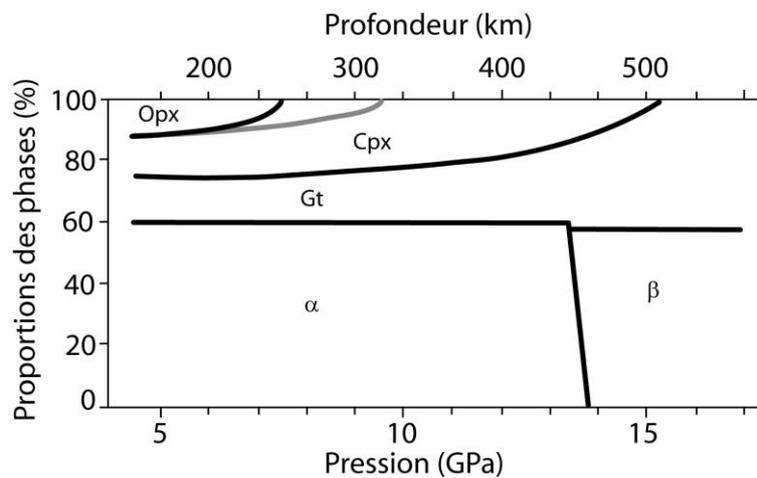


Figure IV-1. Modalité des phases constituant le manteau supérieur terrestre en fonction de la pression. La disparition de l'orthopyroxène a été corrigée selon nos observations et localisée à 7,5 GPa. α : olivine ; β : wadsleyite ; Opx : orthopyroxène ; Cpx : clinopyroxène ; Gt : grenat. D'après Irifune et Isshiki (1998).

IV-I-2. Variation de la température en fonction de la profondeur dans le manteau convectif

Le modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre présenté dans notre étude est construit en suivant le gradient géothermique du manteau convectif publié par Katsura et al. (2004, figure IV-2). Une température potentielle de 1277°C a été choisie car elle correspond à l'estimation de la température potentielle sous les rides océaniques effectuée à partir de la composition des MORB (McKenzie et Bickle, 1988) et à l'estimation effectuée par Katsura et al. (2004) qui prédisent une température potentielle comprise entre 1260 et 1350°C, d'après les températures déduites de la zone de transition à 410 km.

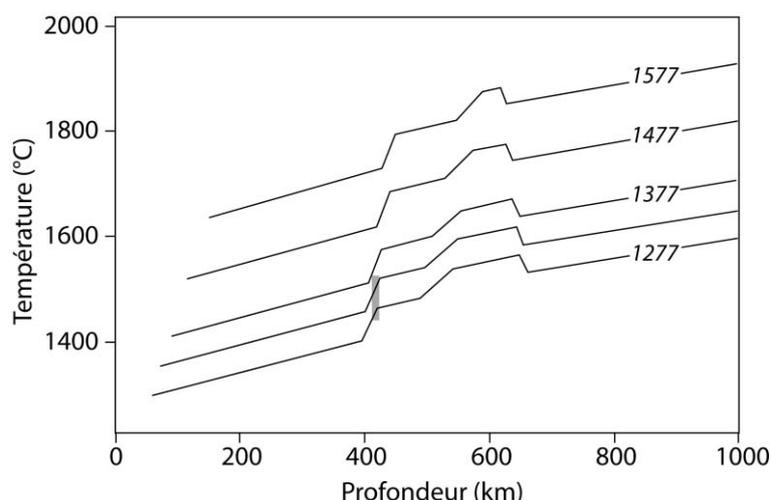
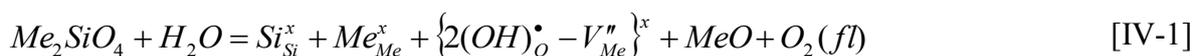


Figure IV-2. Géothermes adiabatiques dans le manteau supérieur, calculés à partir de différentes températures potentielles, comprises entre 1277 et 1577°C. Les températures déduites de la profondeur de la zone de transition à 410 km (zone grisée) suggère une température potentielle comprise entre 1257 et 1357°C, en accord avec le diagramme de phase de l'olivine. D'après Katsura et al. (2004).

IV-I-3. Construction de la courbe de saturation de l'eau dans l'olivine

Les études antérieures portant sur la solubilité de l'eau dans l'olivine (Kohlstedt et al., 1996 ; Zhao et al., 2004 ; Mosenfelder et al., 2006) et dans la forstérite (Smyth et al., 2006 ; Bali et al., 2008) déterminent, via la spectroscopie infrarouge ou par diffraction des rayons X, que le mécanisme de substitution dominant dans l'incorporation de l'eau dans l'olivine se fait via la création de lacunes métalliques, (i.e. $2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+}$) et ce, quelles que soient la pression et la température. Les analyses réalisées dans les olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH dans le cadre de cette thèse déterminent que ce mécanisme reste prépondérant, quelle que soit la présence de cations trivalents. Ceci s'exprime, en notation Kröger-Vink, par :



La réaction entraînant la formation de paires de groupements hydroxyles $(\text{OH})^-$ implique que la solubilité de l'eau dans l'olivine est directement proportionnelle à la fugacité de l'eau :

$$C_{\text{OH}} \propto f_{\text{H}_2\text{O}}^{n-1} \quad [\text{IV-2}]$$

Une fois l'exposant de la fugacité n déterminé, il est possible de calculer les paramètres thermodynamiques ΔH , ΔS et ΔV nécessaires au calcul du modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre. En suivant la loi d'action des masses, la solubilité de l'eau dans l'olivine est exprimée selon l'équation :

$$C_{OH} \propto f_{H_2O}^n \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{-P\Delta V}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad [IV-3]$$

Avec C_{OH} (H/10⁶Si) qui est la concentration de l'eau dans l'olivine, R (J.mol⁻¹.K⁻¹) la constante des gaz rares, P (GPa) et T (degré K) la pression et la température. ΔV (m³.mol⁻¹), ΔH (J.mol⁻¹) et ΔS (J.mol⁻¹.K⁻¹) représentent respectivement les changements de volume molaire, d'enthalpie et d'entropie provoqués par l'incorporation des groupements OH dans la structure de l'olivine.

Zhao et al. (2004) ont introduit un terme exponentiel dans l'équation [IV-3] basé sur le fait que la concentration de lacunes métalliques augmente avec la teneur en fer dans l'olivine à pression ambiante (Nakamura et Schmalzried, 1983) :

$$C_{OH} \propto f_{H_2O}^n \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \exp\left(\frac{-P\Delta V}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\alpha X_{Fa}}{RT}\right) \quad [IV-4]$$

Avec X_{Fa} la teneur en fayalite de l'olivine et α (J.mol⁻¹) une constante déterminée à partir des données expérimentales de Zhao et al. (2004). Cette constante a été recalculée par nos soins, à l'aide de la figure IV-3, en normalisant les concentrations en eau obtenues par Zhao et al. (2004) à la fugacité de l'eau pure, calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994), et en ne considérant que les teneurs en fayalite comprises entre 8,5 et 16,9. Cet intervalle de composition a été choisi car il est caractéristique des teneurs en fayalite des olivines mantelliques (en moyenne olivine Fo90). Nous trouvons une constante α égale à 98 kJ.mol⁻¹.

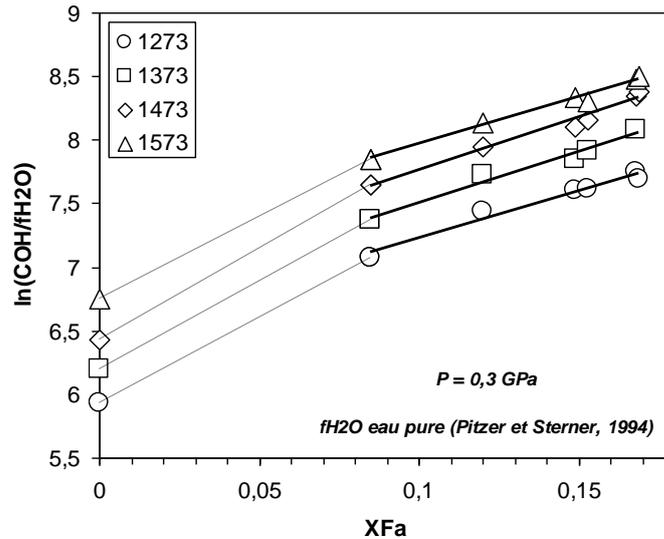


Figure IV-3. Diagramme représentant la solubilité de l'eau dans l'olivine et la forstérite en fonction de la teneur en fayalite, acquises à 0,3 GPa entre 1000 et 1300°C (Zhao et al., 2004). Les teneurs en eau ont été normalisées à la fugacité de l'eau pure, calculée à partir de l'équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994). La constante $\alpha = 98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a été obtenue à partir de la moyenne des coefficients des droites de régression tracées entre les données comprises entre $X_{\text{Fa}} = 8,5$ et $X_{\text{Fa}} = 16,9$ (traits pleins).

Nous avons vu précédemment qu'avec l'augmentation de la température, la fugacité de l'eau dans le fluide chargé de silicates, et à l'équilibre avec le résidu solide, déviait de la fugacité de l'eau pure, en suivant la stratégie de Bali et al. (2008). Les paramètres thermodynamiques ΔV , ΔH et ΔS , calculés via l'équation [IV-1], sont obtenus à partir des données de solubilité acquises dans les conditions subsolidus, (i.e. lorsque la solubilité de l'eau dans l'olivine ou la forstérite augmente de façon progressive avec la température). Dans ces conditions, le fluide peut être considéré comme quasiment pur, ce qui permet de calculer les paramètres thermodynamiques et sa fugacité, calculée à partir de l'équation d'état de l'eau pure (Pitzer et Sterner, 1994).

Le ΔV est calculé à partir des expériences réalisées à température constante et pression variable en condition subsolidus (Kohlstedt et al., 1996 ; Mosenfelder et al., 2006). Le diagramme, présenté figure IV-4, montre la solubilité de l'eau dans l'olivine normalisée à la fugacité de l'eau pure (Pitzer et Sterner, 1994), en fonction de la pression. En multipliant les données de Kohlstedt et al. (1996) par 3,5, selon la calibration de Bell et al. (2003), nous calculons un changement de volume entre les phases solides égal à $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ à 1100°C avec une constante $A(T) = 3147 \text{ H}/10^6\text{Si.GPa}^{-1}$. Ces résultats sont confirmés par les données obtenues par Mosenfelder et al. (2006) qui fournissent un ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

à 1000°C avec une constante $A(T) = 3566 \text{ H}/10^6 \text{ Si.GPa}^{-1}$, paramètres que nous avons recalculés. Le ΔV obtenu dans le cas de la forstérite est plus faible que pour l'olivine et est égal à $8,3 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ à 1100°C (Bali et al., 2008). Toutefois, si les données sont corrigées d'une teneur en fayalite de 0,1 (correspondant aux teneurs en fer des olivines San Carlos, Kilbourne Hole et Zabargad utilisées dans les études de Kohlstedt et al., 1996 et Mosenfelder et al., 2006) et en utilisant $\alpha = 98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (cf. figure IV-3), alors le changement de volume molaire associé est égal à $10,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est en accord avec le ΔV obtenu pour l'olivine.

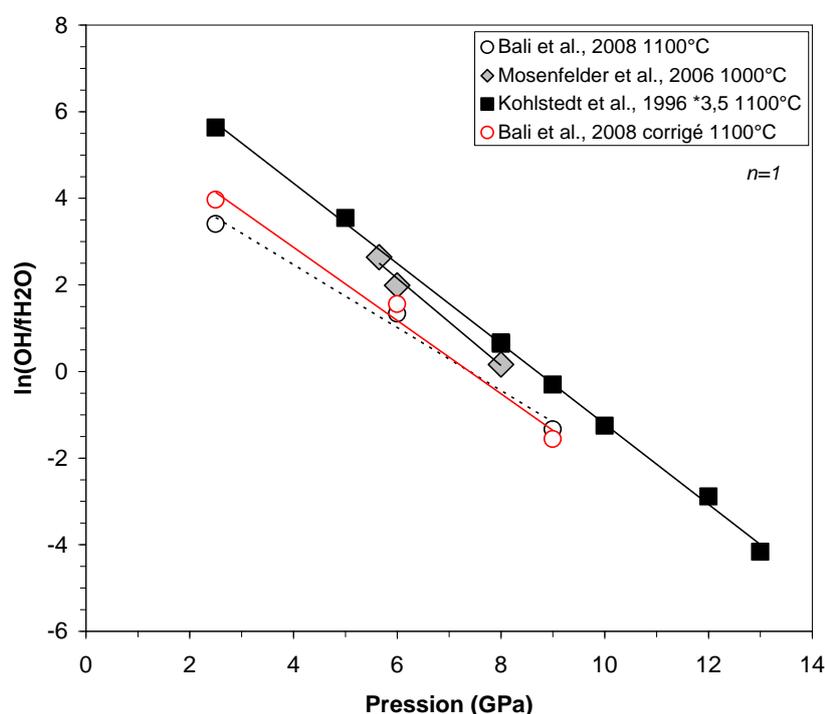


Figure IV-4. Diagramme représentant la solubilité de l'eau dans l'olivine et la forstérite, normalisée à la fugacité de l'eau pure calculée à partir de l'équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994) en fonction de la pression à 1000-1100°C et permettant de calculer le ΔV . Les losanges, les carrés et les cercles représentent respectivement les données obtenues à 1100°C par Mosenfelder et al. (2006), Kohlstedt et al. (1996) (multipliées par 3,5 selon la calibration de Bell et al., 2003) dans l'olivine et par Bali et al. (2008) dans la forstérite. Seules les données pour lesquelles le fluide peut-être considéré comme un fluide pur apparaissent dans le graphique. Les données obtenues dans le système pur par Bali et al. (2008, cercles vides) ont été corrigées selon Zhao et al. (2004), à l'aide d'un coefficient α de $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les droites représentent les régressions linéaires entre les différents jeux de données.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse ne peuvent pas être utilisés afin de calculer les paramètres thermodynamiques de l'incorporation de l'eau dans l'olivine, car elles

ont toujours été acquises en conditions supersolidus. La diminution progressive de la teneur en eau des olivines et des pyroxènes de cette étude est liée à la diminution de l'activité de l'eau dans le liquide à l'équilibre avec ces phases (*cf.* chapitre III-III. *L'eau dans l'olivine et le pyroxène*). Nous allons considérer que la présence d'aluminium dans le système ne modifie pas le ΔV et donc utiliser le ΔV calculé à partir des données de solubilité de Kohlstedt et al. (1996) afin de construire la courbe de saturation de l'eau dans l'olivine en fonction de la profondeur.

Une fois le ΔV déterminé, il est possible de calculer les variations d'entropie et d'enthalpie à l'aide du diagramme d'Arrhenius présenté figure IV-5, qui montre la solubilité de l'eau dans l'olivine normalisée à la fugacité de l'eau calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994), en fonction de l'inverse de la température. Comme dans le cas de la figure IV-4, seules les données obtenues dans les conditions subsolidus sont utilisées, pour lesquelles la solubilité de l'eau dans la forstérite augmente graduellement avec la température et pour lesquelles il est possible de dire que le fluide est quasiment pur.

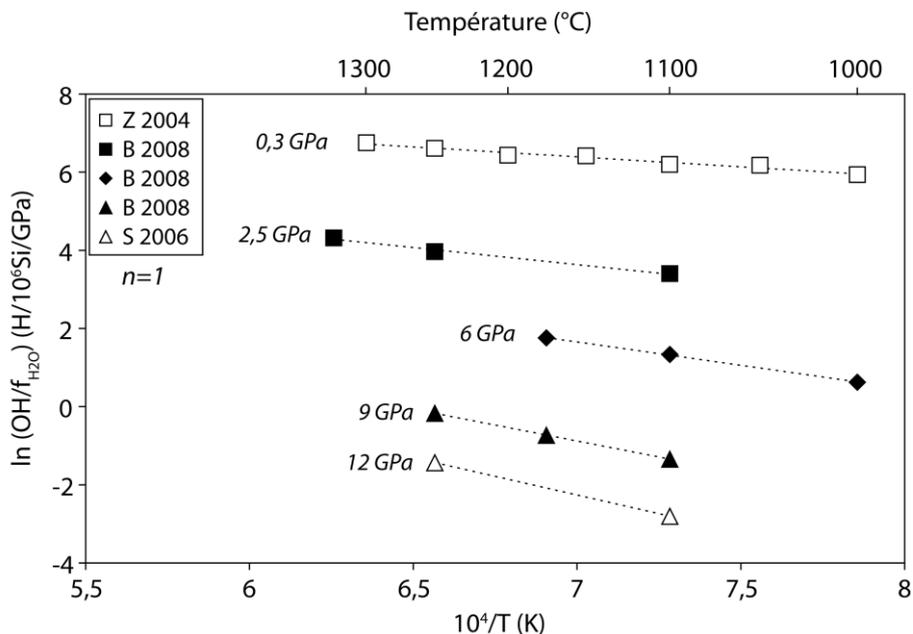


Figure IV-5. Diagramme d'Arrhenius présentant les mesures de solubilité de l'eau dans l'olivine normalisées à la fugacité de l'eau calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994) et permettant de calculer ΔS et ΔH . Les carrés et les triangles vides représentent respectivement les données obtenues dans la forstérite par Zhao et al. (2004) et Smyth et al. (2006). Les carrés, les losanges et les triangles noirs représentent respectivement les données obtenues dans la forstérite à 2,5, 6 et 9 GPa par Bali et al. (2008).

L'ordonnée à l'origine du diagramme d'Arrhenius fournit les valeurs d'entropie ΔS . Celles-ci sont comprises entre 77,5 et 92,1 J.mol⁻¹.K⁻¹ (Zhao et al., 2004 ; Smyth et al., 2006 ; Bali et al., 2008, cf. Tableau IV-1). La variation d'entropie molaire, provoquée par l'incorporation de l'eau dans le cristal, augmente avec l'augmentation de la pression (figure IV-6A). Ce comportement est attendu à partir du moment où la population de défauts ponctuels dans l'olivine croît avec l'augmentation de la pression et de la fugacité de l'eau, entraînant une augmentation du désordre local. L'enthalpie libre ΔH ne présente, quant à elle, pas de variation significative avec la pression (figure IV-6B). Selon les études, elle varie entre 35,9 et 41,1 kJ.mol⁻¹ (cf. Tableau IV-1). La moyenne de toutes ces valeurs, égale à 37,8 kJ.mol⁻¹, est prise en compte afin de construire la courbe de saturation de l'eau dans l'olivine en fonction de la profondeur.

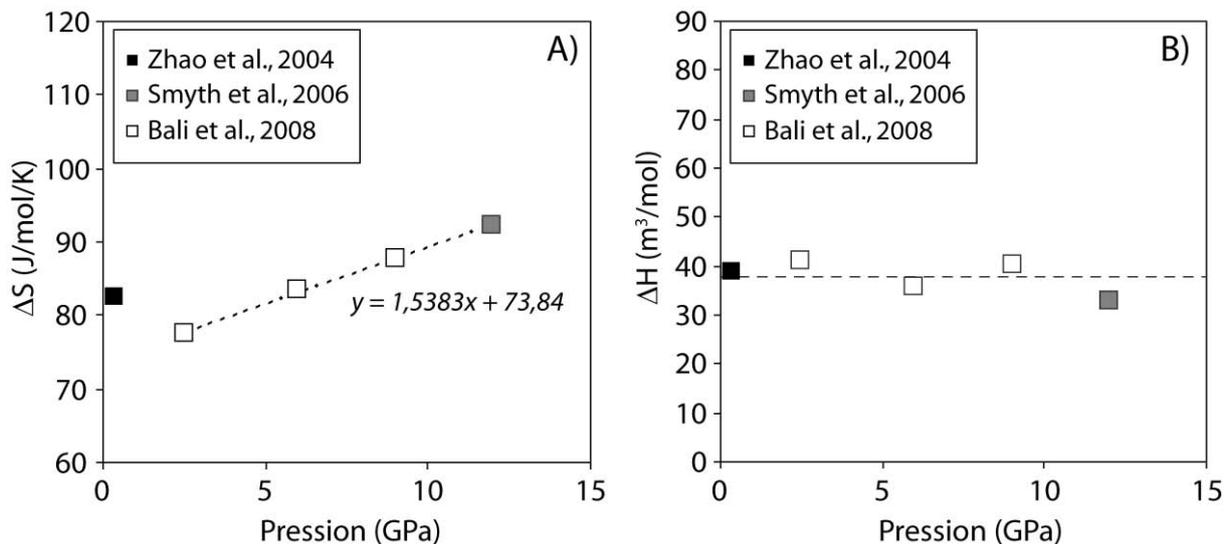


Figure IV-6. (A) Evolution de la variation d'entropie ΔS , déterminée à partir des données obtenues dans la forstérite à l'aide d'un ΔV de 10,6 cm³.mol⁻¹, en fonction de la pression. La droite en pointillés représente la droite de régression effectuée entre les données obtenues à haute pression par Smyth et al. (2006) et Bali et al. (2008). L'équation de cette droite est utilisée dans le modèle afin de prendre en compte la variation du ΔS en fonction de la profondeur. (B) Evolution de l'enthalpie libre ΔH , calculée à partir des données obtenues dans la forstérite à l'aide d'un ΔV de 10,6 cm³.mol⁻¹, en fonction de la pression. La droite en pointillés représente la valeur moyenne de $\Delta H = 37,8$ m³.mol⁻¹, utilisée dans le modèle. Les carrés blancs, gris et noirs représentent les données obtenues par Bali et al. (2008) et Smyth et al. (2006) dans l'olivine et par Zhao et al. (2004) dans la forstérite.

Les valeurs des différents paramètres ΔV , ΔH et ΔS , obtenues dans la littérature et recalculées dans cette étude sont compilées dans le tableau IV-1. Les différents paramètres thermodynamiques sont résumés en annexe 4.

Tableau IV-1. Paramètres thermodynamiques obtenus à l'aide d'un ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ dans la forstérite. Un exposant de fugacité $n = 1$ a été utilisé pour le calcul des paramètres.

Auteurs	Pression (GPa)	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
Zhao et al. (2004)	0,3	39,0	82,7
Bali et al. (2008)	2,5	41,1	77,5
	6	35,9	83,4
	9	40,4	87,8
Smyth et al. (2006)	12	31,2	92,1

IV-I.4. Activité de l'eau à haute pression et haute température

La capacité de stockage d'un minéral ne correspond pas à des conditions thermodynamiques fixes. De même l'activité de l'eau ne reste pas égale à 1, et varie en fonction des conditions thermodynamiques. En effet, à haute pression et haute température, un fluide aqueux à l'équilibre avec les minéraux du manteau terrestre est capable de dissoudre des composants silicatés, entraînant une modification de la fugacité de l'eau. La figure IV-7 présente la fugacité de l'eau du fluide « réel » coexistant avec forstérite et enstatite, calculée selon l'équation [IV-3] avec $n = 1$, à partir des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS déterminés précédemment (*cf.* tableau IV-1) et à l'aide d'un ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (Bali et al., 2008). A 2,5 GPa, le fluide réel peut être considéré comme un fluide pur (d'ailleurs, ces auteurs mesurent une augmentation de la teneur en eau dans la forstérite avec la température à cette pression). Bali et al. (2008) démontrent que la fugacité de l'eau du fluide « réel », i.e. du mélange eau et silicates, diminue avec la température au-delà de 2,5 GPa, tout comme la fugacité de l'eau pure calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994). Toutefois, ce comportement est plus intense dans le cas du fluide « réel ». Jusqu'à 1200°C, les deux fugacités sont égales. Au-delà de cette température, la fugacité de l'eau du fluide « réel » diminue beaucoup plus vite par rapport à celle du fluide pur, l'écart entre les deux valeurs étant d'autant plus important à mesure que la température augmente. Ceci s'explique par le fait que la capacité de l'eau à dissoudre les silicates augmente avec la température et la pression. (Stalder et al., 2001 ; Mibe et al., 2002), comme en témoignent également les analyses de cette étude. Afin de modéliser la saturation de l'eau dans le manteau supérieur, il est donc nécessaire de prendre en compte la diminution de l'activité de l'eau avec la profondeur.

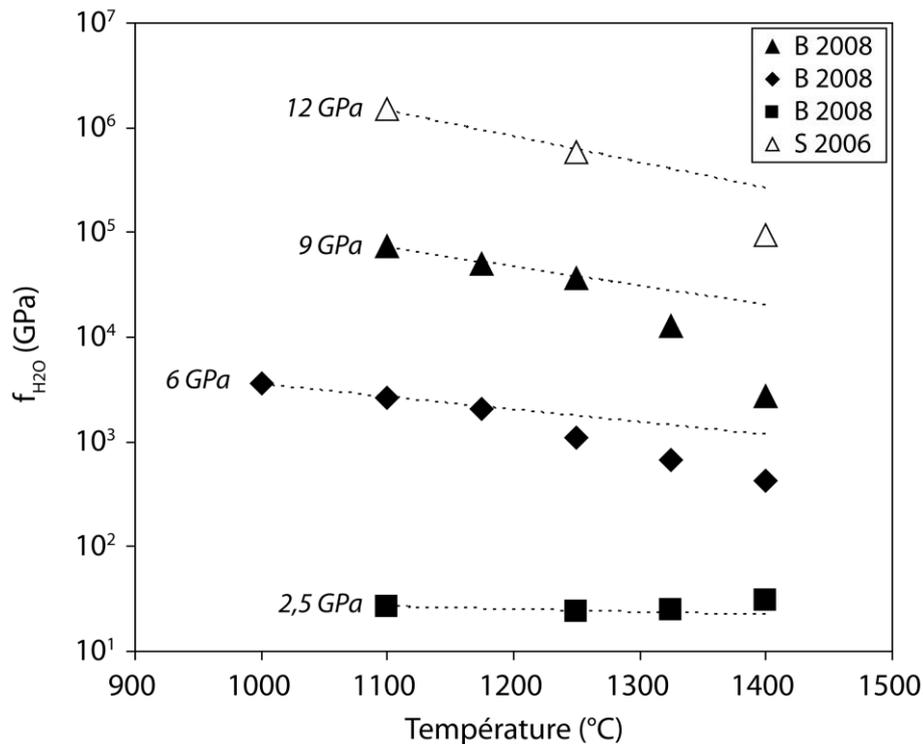


Figure IV-7. Evolution de la fugacité de l'eau coexistant avec forstérite et enstatite en fonction de la pression et de la température calculée à partir des données de solubilité de l'eau obtenues dans la forstérite avec un exposant de la fugacité $n = 1$, un changement de volume ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, et les variations d'entropie et d'enthalpie ΔS et ΔH compilées dans le tableau IV-1. Cette fugacité de l'eau correspond à la fugacité du fluide « réel » (i.e. mélange d'eau et de silicates). Les lignes en pointillés représentent la fugacité de l'eau pure calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994). Les carrés, losanges et triangles noirs représentent les données obtenues à 2,5, 6 et 9 GPa par Bali et al. (2008). Les triangles vides représentent les données provenant de l'étude de Smyth et al. (2006) à 12 GPa dans la forstérite. La déviation entre le fluide pur et le fluide réel devient de plus en plus importante à mesure que la température augmente, au-delà de 1200°C. D'après Bali et al. (2008).

Le rapport entre les fugacités dans le fluide « réel » et de l'eau pure permet de calculer l'activité de l'eau du fluide à l'équilibre avec le résidu solide. L'évolution de ce rapport avec la température, et pour des pressions de 6, 9 et 12 GPa, est illustrée par la figure IV-8 (à des pressions inférieures à 6 GPa, l'activité de l'eau du liquide est égale à 1 ; cf. figure IV-7). La figure IV-8 illustre bien la réduction de l'activité de l'eau dans le fluide à l'équilibre avec forstérite et enstatite à partir de cette pression et pour des températures supérieures à 1200°C, qui dévie de 1 à mesure que la température augmente.

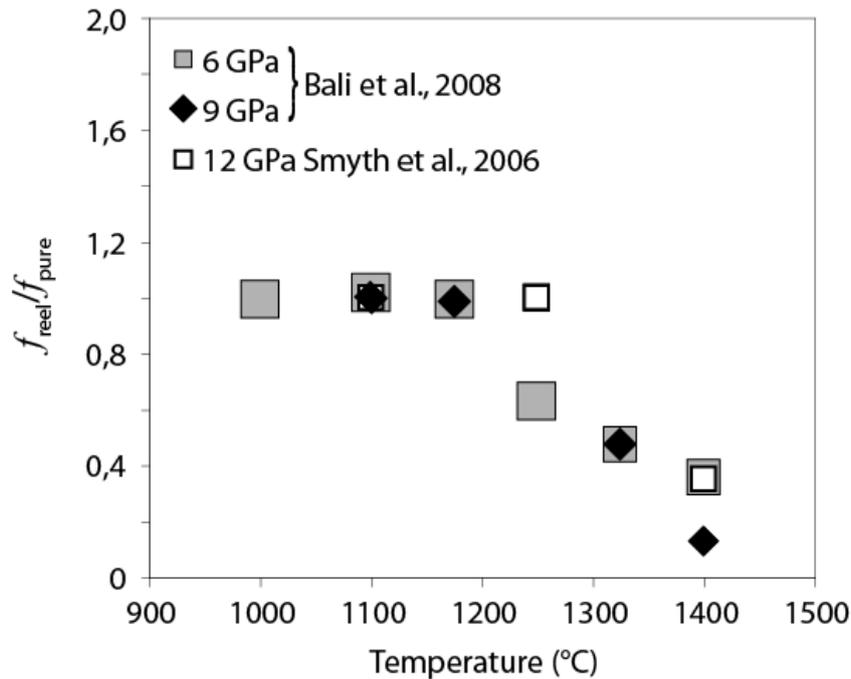


Figure IV-8. Rapport entre la fugacité de l'eau du fluide à l'équilibre avec forstérite et enstatite, calculé à partir des données de solubilité en condition subsolidus obtenues par Smyth et al. (2006) et Bali et al. (2008), et la fugacité de l'eau pure calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994). D'après Bali et al. (2008).

L'évolution de l'activité de l'eau du liquide, en fonction de la profondeur et le long du géotherme du manteau convectif, est paramétrisée à partir des données expérimentales de Bali et al. (2008) et de Smyth et al. (2006) présentées dans la figure IV-9A. Les valeurs d'activité sont calculées pour chaque pression, aux températures correspondant au géotherme du manteau convectif, à partir de leurs équations de droites ou polynômes de régression. Nous obtenons les valeurs à 6, 9 et 12 GPa, par lesquelles passe un polynôme de régression de degré 3, qui définit la loi de variation de l'activité de l'eau en fonction de la profondeur. Cette équation est utilisée pour corriger la courbe de saturation de l'eau calculée dans la forstérite à toute pression (figure IV-9B). Les deux polynômes encadrant la loi de variation de l'activité de l'eau en fonction de la profondeur, définissent une zone de confiance, calculée à partir des erreurs de chacune des valeurs de rapport de fugacité (Smyth et al., 2006 ; Bali et al., 2008).

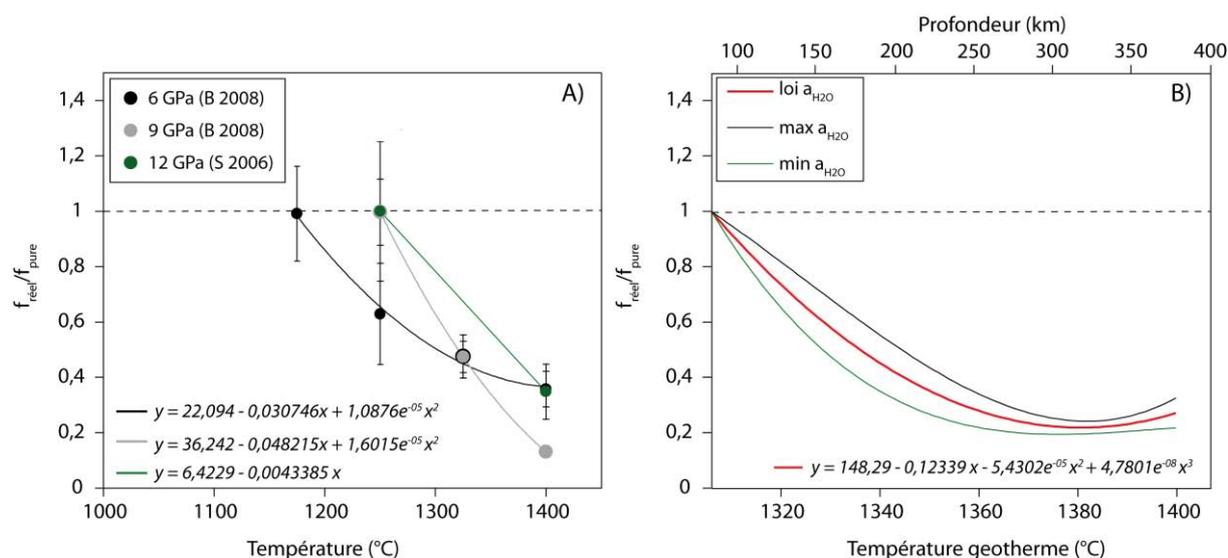


Figure IV-9. (A) Evolution de l'activité de l'eau du liquide en fonction de la température, mesurée à partir des résultats expérimentaux obtenus dans la forstérite à 6 et 9 GPa (Bali et al., 2008) et à 12 GPa (Smyth et al., 2006). Les droites et les polynômes de régression entre les différents jeux de données ont permis de calculer l'activité de l'eau du liquide aux températures correspondant au géotherme pour chaque pression. (B) La loi de variation de l'activité de l'eau en fonction de la profondeur dans le manteau convectif est construite à partir des données expérimentales et est figurée par la ligne rouge. Cette loi permet de corriger la courbe de saturation de l'eau calculée dans la forstérite, en fonction de la profondeur.

L'activité de l'eau dans le liquide le long d'un profil de température du manteau convectif (en prenant en compte une température potentielle de 1280°C) est inférieure à 1 dès 150 km de profondeur et atteint environ 0,2 à 300 km de profondeur. Dans ces conditions, si le manteau supérieur est saturé en eau, la solubilité de l'eau de la forstérite suit l'équation [IV-2] multipliée par l'activité de l'eau du liquide décrite figure IV-9B.

IV-I.5. Courbe de saturation de l'eau dans le grenat

Les données de solubilité de l'eau dans le grenat utilisé dans la construction du modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur proviennent de Mookherjee et Karato (2010). Ces données ont été choisies car elles correspondent plus aux conditions naturelles : leurs expériences ont été réalisées entre 5 et 9 GPa, à des températures comprises entre 1100 et 1200°C. De plus, l'activité de la silice était tamponnée par l'intermédiaire d'olivine San Carlos et d'orthopyroxène. Lu et Keppler (1997) et Withers et al. (1998) ont réalisé leurs expériences l'un sur des grenats synthétiques grenats naturels de Dora Maira et l'autre sur des grenats synthétiques de type pyrope, à des températures n'excédant pas 1000°C. De plus, dans

les deux études, l'activité de la silice est tamponnée par un excès de SiO₂. Mookherjee et Karato (2010) observent une augmentation de la teneur en eau dans les grenats de type pyrope avec la pression et mesurent des teneurs en eau comprises entre 400 et 780 ppm pds H₂O entre 5 et 9 GPa et à des températures de 1100 et 1200°C. De plus, ils observent une évolution de la teneur en eau dans les grenats en fonction des conditions chimiques et notamment un effet important de l'activité de l'eau du fluide, coexistant avec le grenat, qui diminue avec la température. Mookherjee et Karato (2010) déterminent que l'hydratation du pyrope s'effectue par le couplage d'Al³⁺ et de H⁺ se substituant au silicium (i.e. Al³⁺ + H⁺ ⇌ Si⁴⁺, Mookherjee et Karato, 2010 et références incluses). Ce mécanisme d'incorporation de l'eau entraîne la relation :

$$[OH] \propto f_{H_2O}^{0,5} \quad [IV-5]$$

Les teneurs en eau dans le grenat de type pyrope, corrigées de la diminution de l'activité de l'eau du liquide sont comprises entre 260 et 420 ppm pds H₂O (figure IV-10).

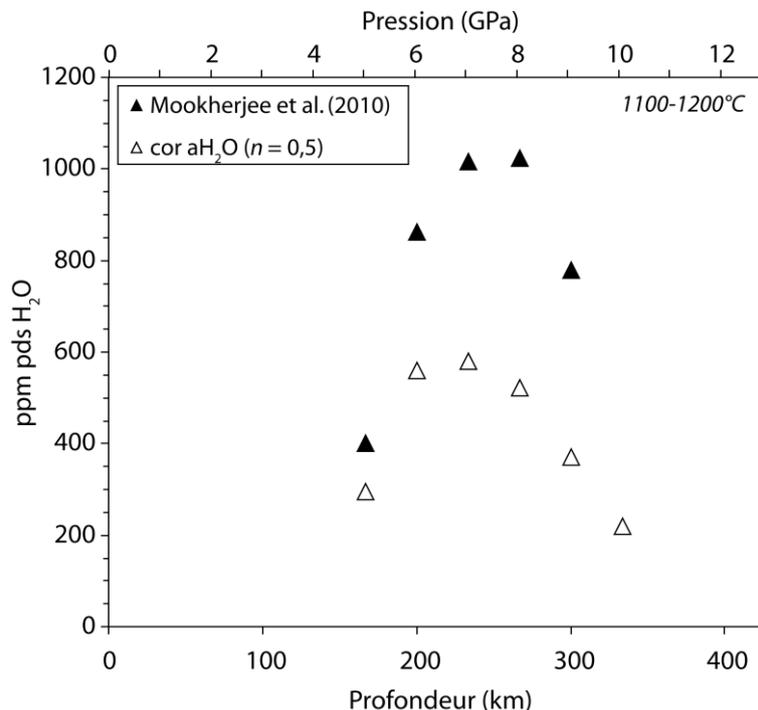


Figure IV-10. Evolution de la solubilité de l'eau dans le grenat de type pyrope (en ppm pds H₂O) en fonction de la pression (en GPa) à 1100 - 1200°C (Mookherjee et Karato, 2010). Ces auteurs ont utilisé la calibration établie pour les grenats par Bell et al. (1995). Les triangles noirs et blancs représentent respectivement les données obtenues par Mookherjee et Karato (2010) et ces mêmes données corrigées de l'activité de l'eau du liquide en fonction de la profondeur avec un exposant de fugacité de l'eau $n = 0,5$.

IV-I.6. Courbes de saturation de l'eau dans l'orthopyroxène et le clinopyroxène

Bolfan-Casanova (2005, *cf.* figure I-22) utilise les données de solubilité de l'eau dans l'orthoestatite acquises à basse température par Rauch et Keppler (2002) afin de construire son modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre en fonction de la profondeur. Or, dans notre étude, nous avons déterminé que dans les conditions du manteau profond, i.e à des températures supérieures à 1300°C, la réduction de l'activité de l'eau du liquide à l'équilibre avec le résidu solide entraînait une forte réduction de la solubilité de l'eau dans l'orthopyroxène à partir de 1175°C. Ce modèle surestime donc la capacité de stockage de l'eau de l'orthopyroxène dans les conditions du manteau profond.

Hirschmann et al. (2005) calculent la courbe de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre à partir des coefficients de partage établis entre orthopyroxène et olivine largement supérieurs à 1. Dans leur modèle préféré (*cf.* figure I-23, tendance C), ces auteurs utilisent une valeur de $D_{H_2O}^{opx/ol}$ qui diminue avec la pression de 8 à 4 GPa jusqu'à 4 à 14 GPa, afin d'évoquer la diminution de la solubilité de Al que subit cette phase avec la pression. En effet, l' Al^{3+} favorise l'incorporation d' H^+ dans le pyroxène par les réactions d'échange $Al^{3+} + H^+ \Leftrightarrow 2Mg^{2+}$ et $Al^{3+} + H^+ \Leftrightarrow Si^{4+}$ (Rauch et Keppler, 2002 ; Mierdel et Keppler, 2004 ; Mierdel et al. 2007), mais seulement à basse pression, lorsque les teneurs en Al sont suffisantes. Toutefois, nos expériences déterminent que le coefficient de partage entre pyroxène et olivine diminue avec la pression et que, dans les conditions du manteau profond, l'eau entre préférentiellement dans l'olivine par rapport au pyroxène, malgré la présence d'Al, comme en témoignent les valeurs de partage de 0,37 et de 0,64 obtenues respectivement dans les systèmes MFSH et MFASH (figure IV-11). Le modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre déterminé par Hirschmann et al. (2005) surestime donc les concentrations de l'eau dans l'orthopyroxène à haute pression et haute température.

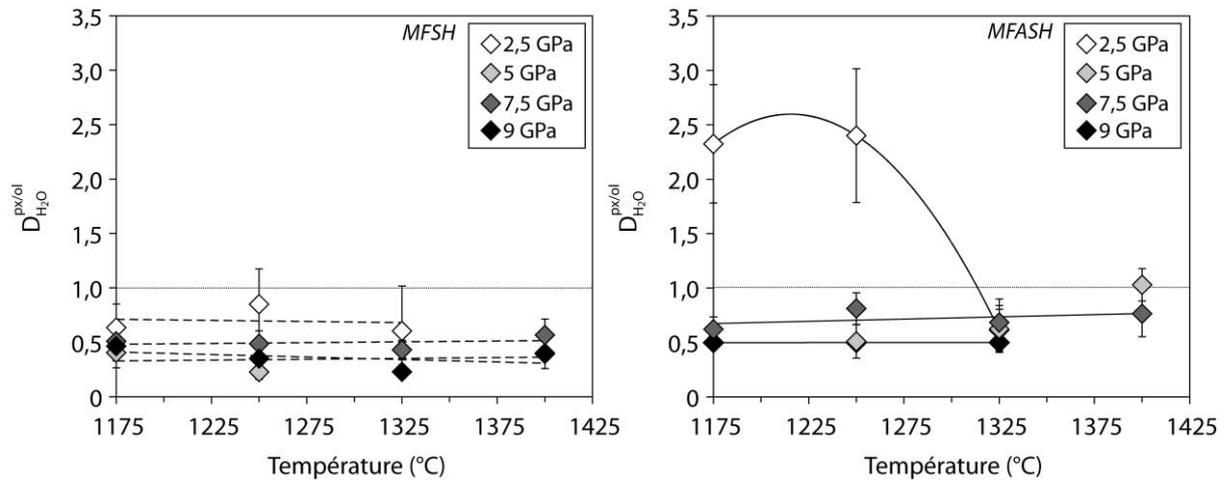


Figure IV-11. Evolution des coefficients de partage de l'eau calculés entre pyroxène et olivine en fonction de la pression à 1175, 1250, 1325 et 1400°C dans les systèmes MFSH et MFASH. Les droites et courbes représentent les droites et polynômes de régression entre les différents jeux de données. Les barres d'erreur représentent 2σ .

Les coefficients de partage calculés dans notre étude sont utilisés afin de définir la courbe de saturation de l'orthopyroxène jusqu'à 7,5 GPa, pression à partir de laquelle cette phase disparaît au profit du clinopyroxène, d'après notre étude. Pour cela, la variation des $D_{H_2O}^{px/ol}$ est paramétrisée à l'aide des données expérimentales, en fonction de la profondeur, le long du géotherme du manteau convectif. Les deux lois obtenues dans les deux systèmes sont présentées dans la figure IV-12. Sur ce graphique, nous pouvons voir que le partage de l'eau entre pyroxène et olivine diminue le long du géotherme pour atteindre une valeur constante à partir de 9 GPa de 0,37 dans le système MFSH et de 0,64 dans le système MFASH. La présence d'aluminium dans le système semble favoriser l'incorporation de l'eau dans le pyroxène par rapport à l'olivine même si cette dernière reste toutefois la plus hydratée.

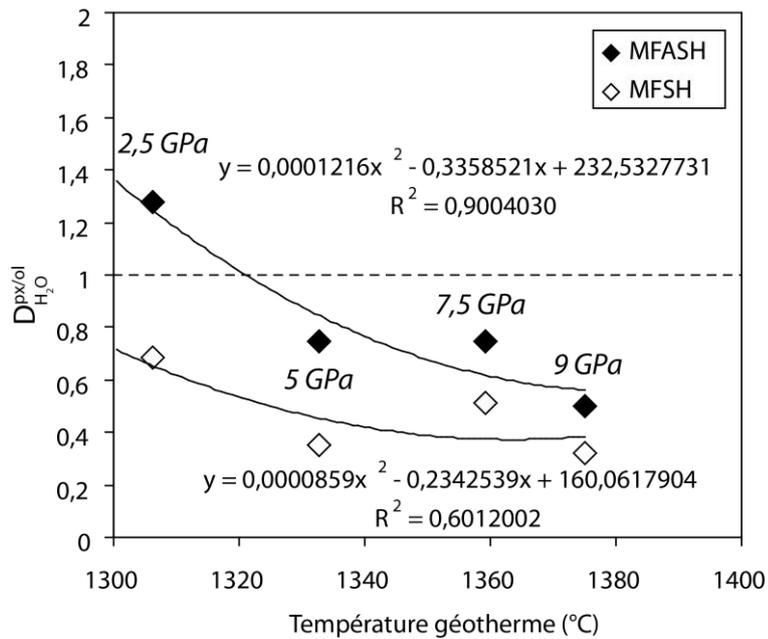


Figure IV-11. Evolution des coefficients de partage entre pyroxène et olivine calculés à partir des données expérimentales obtenues à haute pression et à haute température dans les systèmes MFSH et MFASH. Les équations indiquées sur la figure sont chacune utilisées afin de construire la courbe de saturation de l'eau dans l'orthopyroxène jusqu'à 7,5 GPa, et à partir de 7,5 GPa pour le clinopyroxène.

La courbe de saturation du clinopyroxène est quant à elle construite jusqu'à 7,5 GPa à partir du $D_{H_2O}^{cpx/olpx}$ déterminé expérimentalement dans le système MORB + H₂O par Tenner et al. (2009) égal à 1,2 à 4 GPa et 1405°C. Même si l'utilisation de cette valeur de partage est une approximation, son effet sur la courbe de saturation du manteau supérieur reste minime, étant donné que dans ces conditions, le clinopyroxène ne représente que 13% de son volume. A partir de 7,5 GPa, la courbe de saturation de l'eau dans le clinopyroxène est calculée à partir des coefficients de partage calculés dans notre étude, entre clinopyroxène et olivine.

IV-II. Résultats du modèle

La courbe de saturation de l'eau de la forstérite construite le long du géotherme du manteau convectif en fonction de la profondeur est présentée figure IV-12. La saturation de l'eau dans cette phase augmente progressivement avec la profondeur, pour atteindre environ 3100 ppm pds H₂O au sommet de la zone de transition, située à 410 km de profondeur. Ce résultat est inférieur à la valeur précédemment déterminée par Bolfan-Casanova (2005), qui calcule un maximum d'environ 4000 ppm pds H₂O dans l'olivine à 410 km de profondeur, après avoir corrigé les données de Kohlstedt et al. (1996), obtenues à 1100°C, d'un facteur 3,5 selon la calibration établie par Bell et al. (2003).

Les données expérimentales obtenues dans la forstérite par Bali et al. (2008) à 2,5 ; 6 et 9 GPa, que nous avons calculées pour qu'elles correspondent aux températures du

géotherme associées à ces pressions s'alignent sur la courbe synthétique, ce qui confirme notre stratégie de calcul employée pour la construction du modèle. La courbe coïncide également avec la teneur en eau mesurée dans la forstérite, à l'équilibre avec enstatite, par Smyth et al. (2006) égale à 4400 ppm pds H₂O à 1400°C et 12 GPa. Cette valeur se situe dans l'intervalle de confiance de la courbe de saturation de l'eau dans la forstérite, calculée à partir des erreurs estimées sur les mesures d'activité de l'eau ayant servi au modèle (*cf.* figure IV-9B). Le modèle rend aussi compte des teneurs en eau mesurées dans la forstérite à des pressions de 8 à 11,6 GPa et à 1400°C par Withers et Hirschmann (2007).

Les données obtenues dans l'olivine San Carlos à 1100°C par Kohlstedt et al. (1996) et Mosenfelder et al. (2006) ont été corrigées de l'activité de l'eau dans le fluide. Ces données corrigées coïncident avec la courbe de saturation de l'eau calculée dans la forstérite, qui prend en compte à la fois la correction de l'activité de l'eau dans le fluide, mais également la correction de la teneur en fer (déterminée comme étant $X_{Fa} = 10$, *cf.* équation [IV-4]). Cette correction confirme le modèle, notamment au-delà de 200 km de profondeur, où les points se placent dans l'intervalle de confiance. Seules les données obtenues à 2,5 et 5 GPa par Kohlstedt et al. (1996) s'écartent du modèle.

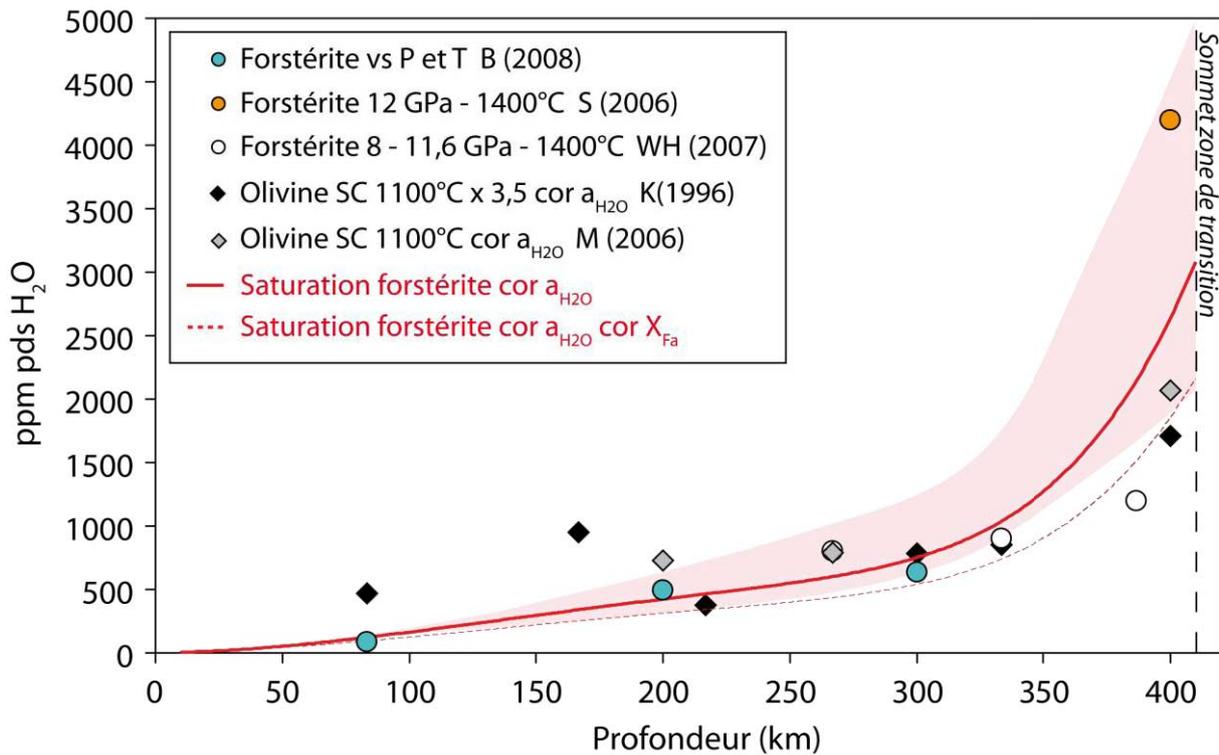


Figure IV-12. Courbe de saturation de l'eau dans la forstérite, construite à partir d'un ΔV de $10,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, un ΔH de $37,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et en faisant varier ΔS avec la pression, à l'aide de l'équation indiquée dans la figure IV-6A. Les cercles bleus, orange et blancs représentent respectivement les données expérimentales obtenues par Bali et al. (2008, 2,5-9 GPa, températures correspondant au géotherme), Smyth et al. (2006, 12 GPa-1400°C) et Withers et Hirschmann (2007, 8 à 11,6 GPa et 1400°C). Les données obtenues par Bali et al. (2008) s'alignent sur la courbe de saturation de l'eau construite dans la forstérite ce qui confirme la stratégie employée pour réaliser le modèle. Les losanges noirs et gris représentent les données expérimentales obtenues à 1100°C dans l'olivine San Carlos (SC) par Kohlstedt et al. (1996) et Mosenfelder et al. (2006), qui sont corrigées de l'activité de l'eau. La courbe rouge symbolise le modèle de saturation obtenue dans la forstérite et prenant en compte la correction de l'activité de l'eau dans le fluide. La courbe rouge en pointillés représente la saturation de l'eau dans l'olivine calculée selon l'équation [IV-4], corrigée de l'activité de l'eau et en prenant en compte une proportion en fayalite de 10% et $\alpha = 98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, selon Zhao et al. (2004).

La figure IV-13 compare les courbes de saturation de l'eau calculées selon les équations [IV-3] et [IV-4] dans la forstérite aux teneurs en eau mesurées dans les olivines synthétisées dans les systèmes MFSH et MFASH, dont les températures correspondent au géotherme pour chaque pression. Ces points se placent systématiquement en dessous des deux courbes synthétiques, notamment à 9 GPa (nous reviendrons à cet aspect plus loin).

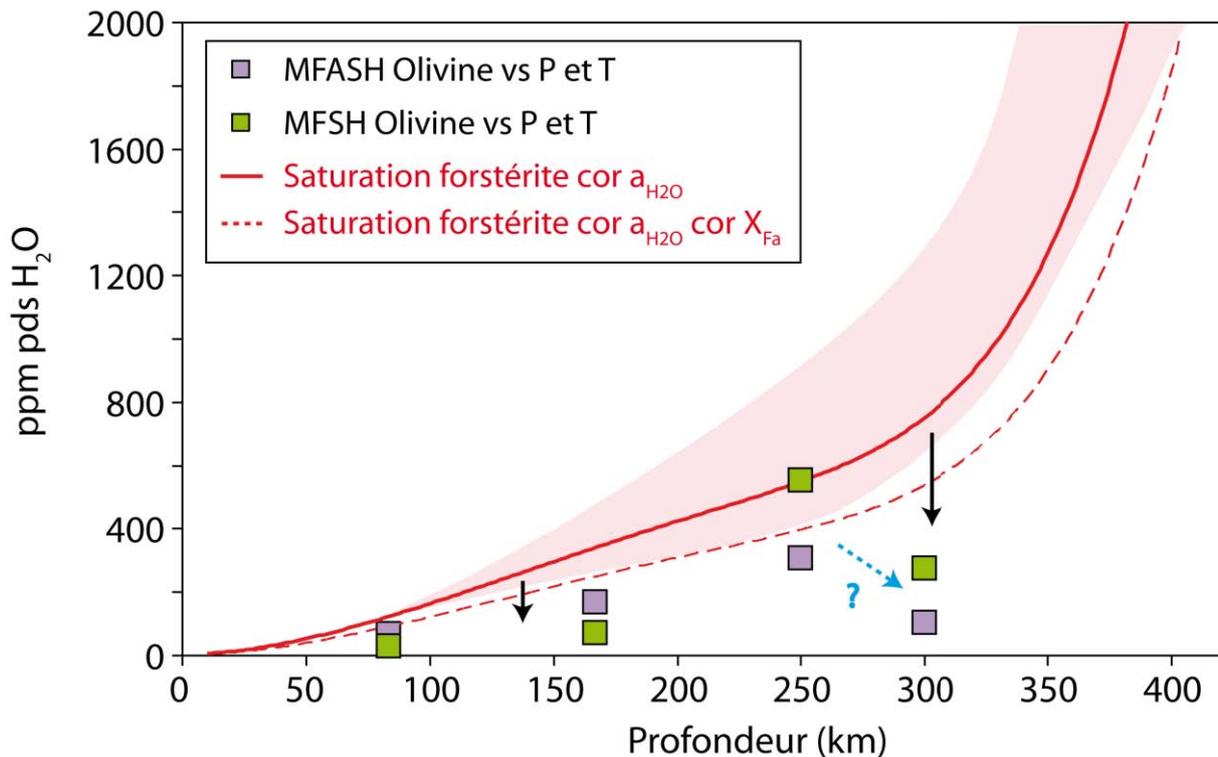


Figure IV-13. Comparaison des teneurs en eau obtenues dans les olivines synthétisées dans le système MFSH (carrés verts) et MFASH (carrés violets) avec le modèle de saturation obtenu dans la forstérite, corrigé de l'activité de l'eau dans le fluide (courbe rouge pleine), et corrigé de l'activité de l'eau dans le fluide et d'une proportion de fayalite de 10%, avec $\alpha = 98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (selon Zhao et al., 2004). Les données obtenues dans notre étude correspondent, pour chaque pression, à la température du géotherme.

A une profondeur inférieure à 200 km, les olivines synthétisées en présence d'aluminium présentent des teneurs en eau légèrement supérieures à celles cristallisées dans le système MFSH. Au-delà de cette profondeur, la tendance s'inverse et les teneurs en eau mesurées dans les olivines sans aluminium sont supérieures à celles obtenues dans le système MFASH. La déviation observée entre nos données expérimentales et les courbes synthétiques (flèches noires sur la figure IV-13) indique qu'il est nécessaire de prendre en compte un facteur compositionnel et/ou environnemental dans la construction du modèle.

Deux hypothèses peuvent être envisagées pour tenter d'expliquer la déviation entre le modèle synthétique et nos données expérimentales :

- La figure IV-14 présente l'évolution de la fugacité de l'eau dans les liquides coexistants avec olivine et pyroxène, synthétisés dans les systèmes MFSH et MFASH. Ces valeurs sont comparées à celles présentées précédemment dans la figure IV-7, obtenues dans la forstérite par Bali et al. (2008) et Smyth et al. (2006). Sur cette figure, nous pouvons voir

que la fugacité du fluide réel obtenu dans les deux systèmes, diminue de façon importante, dès 2,5 GPa, alors que le fluide présent à 2,5 GPa dans le système MSH peut être considéré comme proche de l'eau pure (Bali et al., 2008). De plus, nos données dévient de plus en plus de l'eau pure, à mesure que la température augmente, comme observé dans les liquides à l'équilibre avec forstérite. Nous pouvons également observer qu'à 9 GPa et 1400°C, la fugacité de l'eau dans le liquide du système MFSH est environ un ordre de grandeur plus faible que celle calculée par Bali et al. (2008) dans le système MSH. Ces fugacités de l'eau des liquides à l'équilibre avec olivine et pyroxène synthétisés dans le système MFSH et MFASH ont été calculés à partir des paramètres thermodynamiques ΔV , ΔS et ΔH , obtenus dans le système pur (*cf.* tableau IV-1), et pourraient souffrir de cette approximation. Toutefois, ces résultats permettent de montrer la diminution importante de l'activité de l'eau dans les liquides de notre étude par rapport à ceux obtenus dans le système MSH (Bali et al., 2008). A 2,5 GPa, Bali et al. (2008) observent une augmentation progressive de la solubilité de l'eau dans la forstérite avec la température, comportement attendu lorsque le fluide coexistant avec le résidu solide est proche de l'eau pure. Nos données, à la même pression, montrent une diminution de cette solubilité de l'eau dans l'olivine avec la température, suggérant que dans nos conditions d'expérimentation, l'activité de l'eau dans le liquide à l'équilibre avec olivine et pyroxène est inférieure à celle de l'eau pure. Afin que la courbe synthétique puisse expliquer toutes nos données expérimentales, il serait nécessaire de prendre en compte la variation de la réduction de l'activité de l'eau dans nos liquides à l'équilibre avec olivine et pyroxène. Pour quantifier cette variation, il faudrait réaliser les mêmes expériences mais en conditions subsolidus, c'est-à-dire à des températures inférieures à 1175°C, afin de pouvoir calculer les paramètres thermodynamiques propres aux systèmes MFSH et MFASH.

- Nous avons également déterminé dans notre étude que la présence d'aluminium inhibait l'incorporation de l'eau dans l'olivine, et ce de façon variable avec la pression et la température. Afin de prendre en compte cet effet, il serait donc nécessaire d'inclure dans le modèle un facteur compositionnel, qui varierait avec la pression et la température.

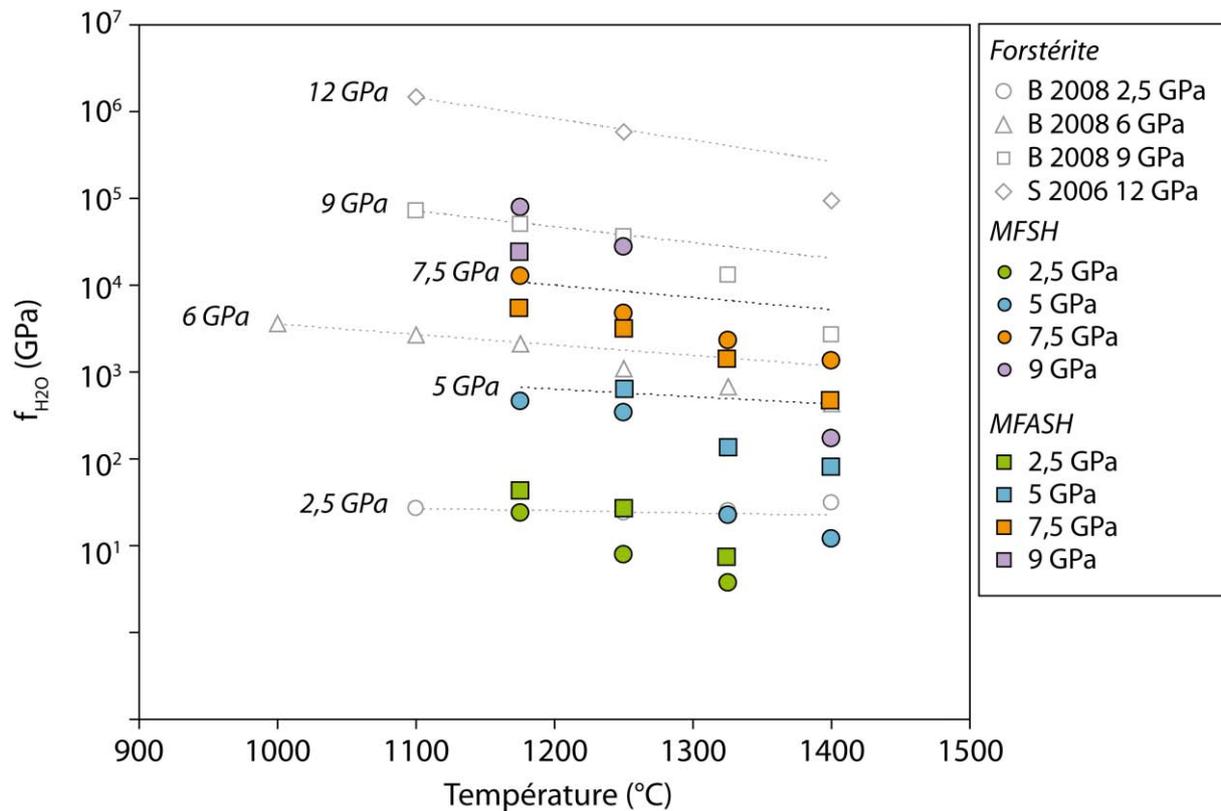


Figure IV-14. Comparaison entre les fugacités de l'eau dans le liquide à l'équilibre avec forstérite (présentées figure IV-7) et fugacités de l'eau calculées à l'équilibre avec olivine et pyroxène dans les systèmes MFSH et MFASH, à l'aide des paramètres thermodynamiques compilés dans le tableau IV-1. Les lignes en pointillés symbolisent l'évolution de la fugacité de l'eau pure, calculée à partir de son équation d'état (Pitzer et Sterner, 1994).

Sur la figure IV-13, nous pouvons également noter que la solubilité de l'eau dans l'olivine, dans les deux systèmes, augmente avec la profondeur jusqu'à 200 km, puis diminue à partir de cette profondeur (flèche bleue sur la figure IV-13). Ce comportement a préalablement été détaillé dans le chapitre III de ce manuscrit : à partir de 1325°C, la solubilité de l'eau dans l'olivine suit une courbe en forme de cloche, avec un maximum à 7,5 GPa. La diminution de la solubilité de l'eau à haute température à partir de 7,5 GPa a également été observée dans les pyroxènes. Ceci suggère que ce comportement de la solubilité de l'eau serait contrôlé par un facteur non-inhérent au minéral considéré. Ce facteur pourrait être lié à une variation des propriétés physico-chimiques du liquide à l'équilibre avec les deux phases minérales entre 7,5 et 9 GPa. Cependant, la variation que nous avons observée dans les liquides concerne le passage à un fluide supercritique, que nous avons placé entre 5 et 7,5 GPa à partir de la texture de nos liquides, soit en dessous de la gamme de pression considérée ici. Il n'est également pas possible d'expliquer ce comportement en invoquant la transformation de l'orthopyroxène en clinopyroxène, car nous avons déterminé

qu'elle avait lieu en dessous de 7,5 GPa. Il serait nécessaire d'effectuer une expérience au-delà de 9 GPa, afin de conforter cette tendance en cloche, ou au contraire de montrer que la diminution observée à partir de 7,5 GPa est un artefact.

La figure IV-15 présente les courbes de saturation calculées dans l'orthopyroxène et le clinopyroxène, dans les systèmes MFSH et MFASH :

✓ La courbe de saturation de l'eau dans l'orthopyroxène a été construite jusqu'à 7,5 GPa, en faisant varier le coefficient de partage de l'eau entre pyroxène et olivine, comme indiqué dans la figure IV-11.

✓ La courbe de saturation de l'eau dans le clinopyroxène a, quant à elle, été construite en deux étapes :

- Jusqu'à 7,5 GPa, la courbe de saturation de l'eau dans le clinopyroxène est construite à l'aide d'une valeur de partage entre orthopyroxène et clinopyroxène, obtenue à 4 GPa et 1405°C par Tenner et al. (2009), et égale à 1,2.

- Au-delà de 7,5 GPa, nous utilisons l'équation présentée dans la figure IV-11, qui établit la variation du partage entre clinopyroxène et olivine en fonction de la profondeur, le long du géotherme, déterminée à partir de notre étude.

Comme dans le cas de l'olivine, la saturation de l'eau augmente dans l'orthopyroxène et le clinopyroxène, pour atteindre dans le système MFSH un maximum de 185 ppm pds H₂O à 7,5GPa pour l'orthopyroxène et d'environ 970 ppm pds H₂O dans le clinopyroxène, au sommet de la zone de transition. Les modèles calculés dans le système MFASH montrent des valeurs environ deux fois supérieures à celles calculées dans le système MFSH. Toutefois, étant donné la faible proportion de pyroxène dans le manteau supérieur, cet effet ne sera pas important sur la saturation de l'eau du manteau supérieur terrestre.

Les données expérimentales se trouvent systématiquement en dessous des courbes synthétiques. Ceci est attendu étant donné que les modèles sont construits à partir de celui de l'olivine. Pour les raisons évoquées précédemment dans le cas de l'olivine, il ne nous est pour l'instant pas possible de donner une explication à cette observation.

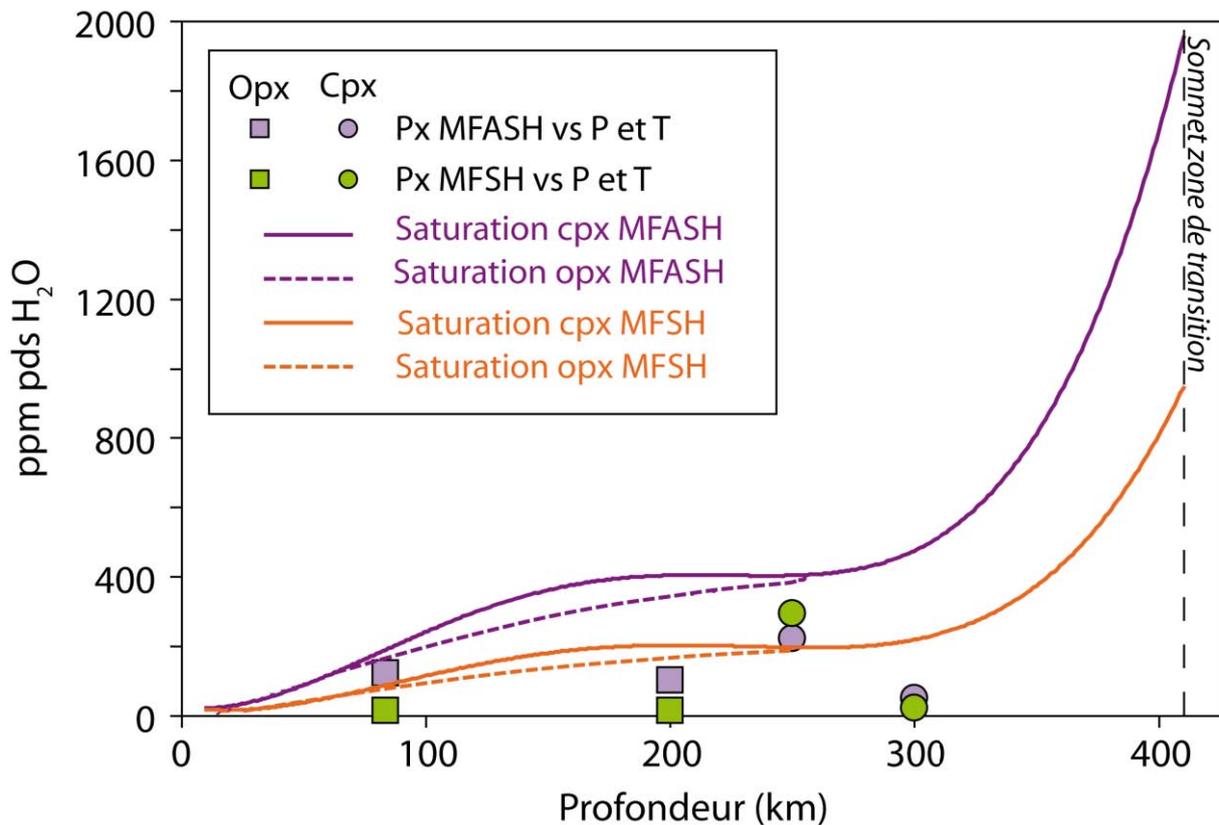


Figure IV-15. Courbes de saturation de l'eau dans l'orthopyroxène (courbes en pointillés) et dans le clinopyroxène (courbes en trait plein), construites à partir des lois de variation des coefficients de partage entre pyroxènes et olivines obtenues dans les systèmes MFSH (orange) et MFASH (violet) (équations figure IV-11) et d'un coefficient de partage entre clinopyroxène et orthopyroxène égal à 1,2 (Tenner et al., 2009). Les orthopyroxènes sont symbolisés par les carrés et les clinopyroxènes par les cercles. La couleur verte est relative aux données expérimentales obtenues dans le système MFSH et violette pour celles obtenues dans le système MFASH.

En combinant les données obtenues dans l'olivine, l'orthopyroxène, le clinopyroxène, présentées ci-dessus, et les données concernant le grenat, déterminées par Mookherjee et Karato (2010) et corrigées de l'activité de l'eau dans le liquide, nous avons pu construire un modèle global, synthétisant la saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre en fonction de la profondeur, et le long du géotherme. Ce modèle prend en compte l'évolution de la proportion des différentes phases dans le manteau supérieur terrestre (figure IV-16).

Ce modèle prédit une concentration en eau maximale d'environ 2200 ppm pds H₂O au sommet de la zone de transition, à 410 km de profondeur. Cette teneur est inférieure aux valeurs prédites par les précédents modèles, 2800 ppm pds H₂O (Bolfan-Casanova, 2005) et 5500 ppm pds H₂O (Hirschmann et al., 2005). En prenant en compte les facteurs correctifs proposés ci-dessus, et qui restent à calculer, cette concentration en eau à 410 km de profondeur devrait encore être réduite.

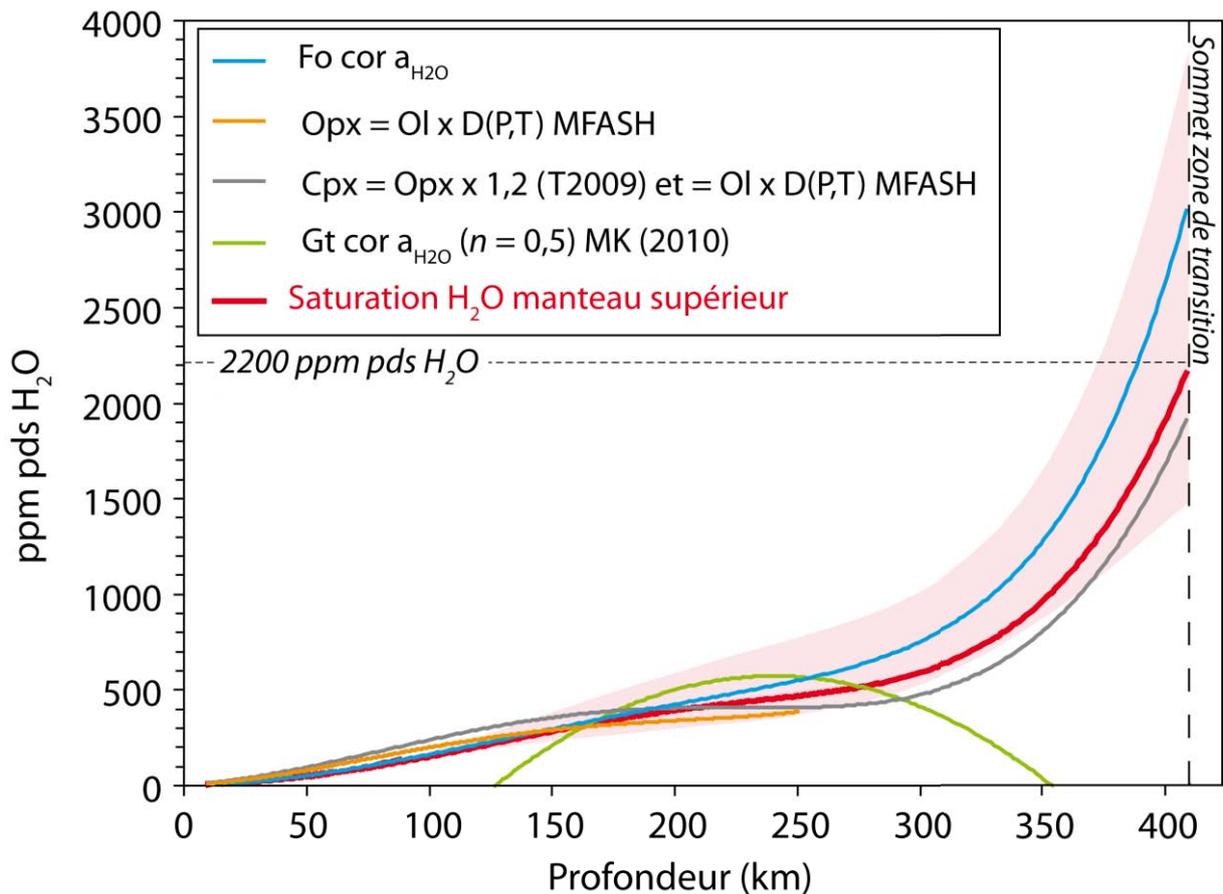


Figure IV-16. Modèle de saturation de l'eau dans le manteau convectif. A 410 km de profondeur, la saturation atteint un maximum de 2200 ppm pds H₂O au sommet de la zone de transition, à 410 km de profondeur. Fo : forstérite ; Opx : orthopyroxène, courbe calculée à partir des coefficients de partage établis dans cette étude, Cpx : clinopyroxène, courbe calculée à partir des coefficients de partage établis par Tenner et al. (2009) jusqu'à 7,5 GPa, et à partir des coefficients de partage obtenus dans notre étude ; Gt : grenat, corrigé de l'activité de l'eau dans le liquide (Mookherjee et al., 2010).

IV-III. Implications du modèle

De récentes études expérimentales indiquent que de la fusion peut se produire au niveau du manteau supérieur terrestre profond et de la zone de transition (Wang et Takahashi, 2000 ; Dasgupta et Hirschmann, 2006). Le liquide formé dans ces conditions possède une densité équivalente à celle des roches avoisinantes, ne lui permettant pas de migrer vers la surface (Suzuki et Ohtani, 2003 ; Matsukage et al., 2005). Si du liquide est séquestré au sommet de la discontinuité sismique à 410 km de profondeur, alors on s'attend à observer une couche à faible vitesse sismique (LVL pour *low velocity layer*). De nombreuses observations sismiques ont été réalisées à l'échelle régionale et indiquent une diminution de la vitesse des

ondes sismiques juste au dessus de la zone de transition à 410 km de profondeur (Revenaugh et Sipkin, 1994 ; Vinnik et Farra, 2007) relative à la présence de liquides silicatés. Toutefois, les études régionales ne permettent pas de déterminer si ce liquide est distribué à l'échelle globale.

Récemment, Tauzin et al. (2010) ont conduit une étude de conversion des ondes sismiques P en ondes S à partir de stations sismiques distribuées à l'échelle globale. Leurs résultats montrent l'existence globale d'une couche à faible vitesse sismique, localisée à 350 km de profondeur (figure IV-17). Cette couche varie de 30 à 100 km d'épaisseur sur de très courtes distances, passant même, parfois, sous la limite de résolution des stations (i.e. inférieure à 30 km). Plusieurs facteurs sont invoqués pour expliquer la formation de liquide à cette profondeur : (1) une température anormalement élevée, pouvant être provoquée par la présence d'un panache mantellique, peut excéder le solidus sec des roches mantelliques provoquant ainsi leur fusion, (2) de la fusion par relâchement de fluides aqueux, provoqués par la déshydratation des minéraux hydratés entraînés au niveau des zones de subduction, ou (3) de fortes concentrations en eau peuvent abaisser le solidus des roches silicatés et provoquer leur fusion. Toutefois, l'étude sismique réalisée par Tauzin et al. (2010) permet de déterminer que la LVL n'est pas observée selon un contexte géodynamique particulier, tel que les panaches mantelliques, les zones de subduction ou un environnement tectonique spécifique et est présente à l'échelle globale.

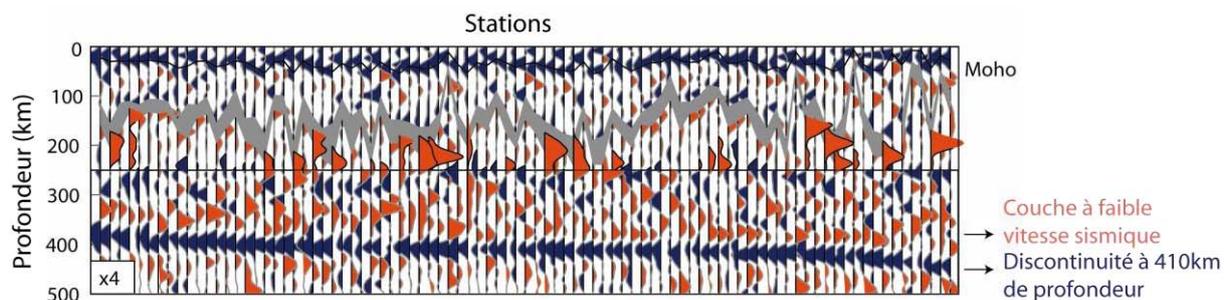


Figure IV-17. Signal sismique associé à la structure du manteau. En bleu, au bas des enregistrements, apparaît le sommet de la zone de transition à 410 km de profondeur. Les triangles rouges au-dessus de cette ligne matérialisent la couche à faible vitesse sismique qui indique la présence de fusion partielle. D'après Tauzin et al. (2010).

Bercovici et Karato (2003) prédisent au travers de leur modèle « *water filter transition zone* », l'existence d'une fine couche de liquide partiel au sommet de la zone de transition à 410 km de profondeur qui couvre de larges régions, ce qui pourrait expliquer les observations de Tauzin et al. (2010). Sous l'effet de l'entrée dans le manteau profond des plaques

plongeantes au niveau des zones de subduction, du matériel provenant de la zone de transition remonte dans le manteau supérieur terrestre, afin de compenser l'excès de masse pénétrant au niveau des zones de subduction. La wadsleyite, phase principale constituant la zone de transition, peut accommoder jusqu'à 3 %pds d'eau (Inoue, 1994 ; Kohlstedt et al., 1996, Kawamoto et al., 1996 ; Demouchy et al., 2005). Lors de la remontée, du matériel fortement hydraté va donc se retrouver dans un milieu dont la capacité de stockage de l'eau est moindre, ce qui va entraîner la diminution de la température du solidus hydraté sous le géotherme du manteau convectif et provoquer sa fusion partielle.

Karato (2011) propose un diagramme de phase schématique afin de comprendre la fusion partielle que peut subir un matériau hydraté au sommet de la zone de transition, comme expliqué ci-dessus par Bercovici et Karato (2003). A partir des données de notre modèle de saturation de l'eau dans le manteau supérieur terrestre, il est possible d'apporter des précisions à ce diagramme schématique (figure IV-18). Quand du matériel remonte de la zone de transition, la fusion aura lieu à 410 km de profondeur si sa concentration en eau excède 2200 ppm pds H₂O selon notre modèle (appelé C1 dans le diagramme proposé par Karato, 2011, sa figure 6). Tauzin et al. (2010) observe la présence de liquide partiel à 350 km de profondeur. D'après notre modèle, le matériel qui remonte de la zone de transition contiendrait 950 ppm pds H₂O afin d'expliquer la formation de liquide à cette profondeur (C2 dans le diagramme proposé par Karato, 2011, sa figure 6).

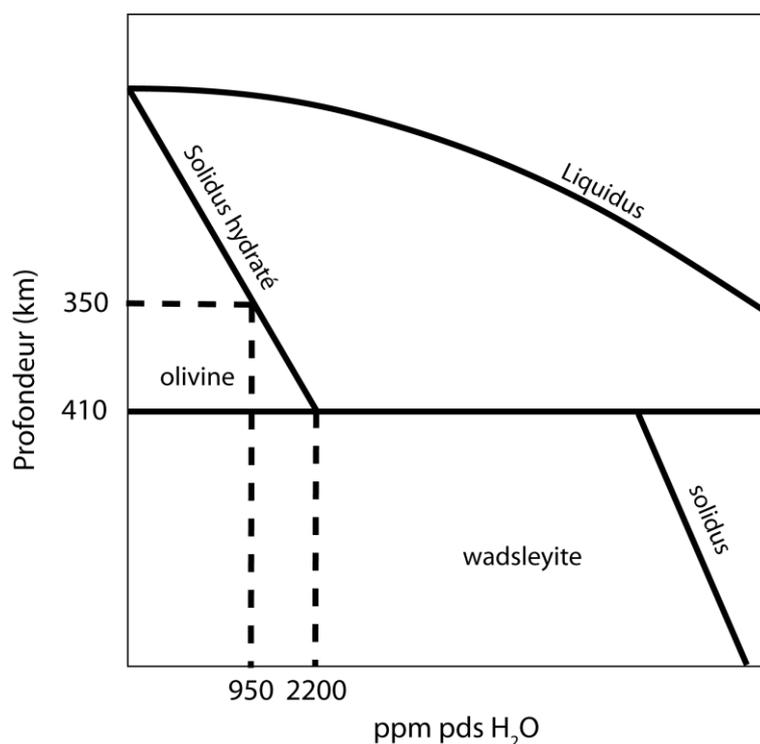


Figure IV-18. Diagramme de phase du sommet de la zone de transition à 410 km de profondeur et du manteau supérieur terrestre proposé par Karato (2011). Le modèle de saturation de l'eau effectué dans notre étude permet de déterminer que la fusion observée par Tauzin et al. (2010) à 350 km de profondeur est provoquée par la remontée de matériel provenant de la zone de transition contenant 950 ppm pds H₂O. D'après Karato (2011).

IV-IV- Perspectives

Il existe de nombreuses perspectives à cette étude. En voici cinq :

- Des analyses Raman permettraient de confirmer les teneurs en eau mesurées par spectroscopie infrarouge dans l'olivine et le pyroxène, et aussi de mesurer les teneurs en eau dans les grenats. Les analyses Raman sur des échantillons tels que les nôtres présentent l'avantage de posséder un faisceau de la taille du micron. Ainsi, cette technique permettrait également de mesurer l'eau dans les échantillons présentant des grains trop petits pour être analysables à l'infrarouge. Toutefois, étant donné les très faibles concentrations en eau dans nos échantillons, les analyses Raman nécessitent beaucoup de puissance afin d'améliorer la résolution. Des essais ont été effectués sur quelques échantillons mais les données n'ont pu être traitées pour le moment.
- Des analyses XANES ont été réalisées au cours de cette thèse, mais par manque de temps, les données acquises n'ont pu être traitées entièrement. Ces données permettront de contraindre le rapport Fe^{3+}/Fe_{tot} dans l'olivine et le pyroxène, et permettront de déterminer l'effet de l'oxydation du fer sur l'incorporation de H^+ dans ces phases.
- Des expériences en systèmes MFSH et MFASH doivent être réalisées en conditions subsolidus, afin de pouvoir calculer les paramètres thermodynamiques relatifs à ces deux systèmes. Ces données permettront de quantifier l'activité de l'eau dans le liquide à l'équilibre avec le résidu solide et d'améliorer le modèle de saturation de l'eau présenté dans cette étude.
- Il faudrait effectuer des expériences dans les systèmes MFSH et MFASH au-delà de 9 GPa afin de déterminer si la diminution de la solubilité de l'eau dans l'olivine et le pyroxène observée à partir de 7,5 GPa, est un artefact, ou si cette tendance est réelle.
- Enfin, lorsque tous les paramètres contrôlant la saturation de l'eau dans le manteau supérieur seront contraints pour les assemblages minéralogiques utilisés dans cette étude, il pourrait être envisagé de complexifier le système afin de se rapprocher encore plus des conditions physico-chimiques du manteau supérieur terrestre. Par exemple, il faudrait utiliser des compositions de départ permettant d'obtenir la cristallisation à l'équilibre d'olivine, orthopyroxène, clinopyroxène et grenat.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

Akaogi, M., Yusa, H., Shiraishi, K., 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.

Angel, R., Hugh-Jones, D., 1994. Equations of state and thermodynamic properties of enstatite pyroxenes. *J. Geophys. Res.* 99, 19777-19783.

Aubaud, C., Hauri, E.H., Hirschmann, M.M., 2004. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Geophys. Res. Lett.* 31, 1-4.

B

Bai, Q., Kohlstedt, D.L., 1992. Substantial hydrogen solubility in olivine and implications for water storage in the mantle. *Nature.* 357, 672-674.

Bai, Q., Kohlstedt, D.L., 1993. Effects of chemical environment on the solubility and incorporation mechanism for hydrogen in olivine. *Phys. Chem. Minerals.* 19, 460-471.

Bali, E., Bolfan-Casanova, N., Koga, K., 2008. Pressure and temperature dependence of H solubility in forsterite : an implication to water activity in the Earth interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* 268, 354-363.

Bell, D.R., Rossman, G.R., 1992a. Water in the Earth's mantle: The role of nominally anhydrous minerals. *Science.* 255, 1391-1397.

Bell, D.R., Rossman, G.R., 1992b. The distribution of hydroxyl in garnets from the subcontinental mantle of southern Africa. *Contrib. Mineral. Petrol.* 111, 161-178.

Bell, D.R., Ihinger, P.D., Rossman, G.R., 1995. Quantitative analysis of trace OH in garnet and pyroxenes. *Am. Mineral.* 80, 465-474.

Bell, D.R., Rossman, G.R., Maldener, J., Endisch, D., Rauch, F., 2003. Hydroxide in olivine: A quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *J. Geophys. Res.* 108 (B2), 2105-doi : 10.1029/2001JB000679.

Bell, D.R., Rossman, G.R., Moore, R.O., 2004. Abundance and partitioning of OH in a high-pressure magmatic system megacrysts from the Monastery Kimberlite, South Africa. *J. Petrol.* 45, 1539-1564.

Bercovici, D., Karato, S., 2003. Whole mantle convection and transition-zone water filter. *Nature.* 425-39, 44.

Berry, A.J., Hermann, J., O'Neill, H.St.C., Foran, G.J., 2005. Fingerprinting the water site in mantle olivine. *Geology*. 33, 869-872.

Berry, A.J., O'Neill, H.St.C., Hermann, J., Scott, D.R., 2007. The infrared signature of water associated with trivalent cations in olivine. *Earth Planet. Sci. Lett.* 261, 134-142.

Bolfan-Casanova, N., Keppler, H., Rubie, D.C., 2000. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO₂-H₂O system up to 24 GPa: Implications for the distribution of water in the Earth's lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 182, 209-221.

Bolfan-Casanova, N., 2005. Water in the Earth's mantle. *Mineral. Mag.* 69, 229-257.

Böhlher, R., Arndt, J., 1974. Direct determination of the quartz-coesite transition by in-situ X-ray measurements. *Contrib. Mineral. Petrol.* 48, 149-152.

Bromiley, G.D., Keppler, H., 2004. An experimental investigation of hydroxyl solubility in jadeite and Na-rich clinopyroxenes. *Contrib. Mineral. Petrol.* 147, 189-200.

Bromiley, G.D., Keppler, H., McCammon, C., Bromiley, F.A., Jacobsen, S.D., 2004. Hydrogen solubility and speciation in natural, gem-quality chromian diopside. *Am. Mineral.* 89, 941-949.

Bromiley, G.D., Bromiley, F.A., 2006. High-pressure transitions and hydrogen incorporation into MgSiO₃ enstatite. *Am. Mineral.* 91, 1094-1101.

C

Carpenter-Woods, S., Mackwell, S., Dyar, D., 2000. Hydrogen in diopside: Diffusion profiles. *Am. Mineral.* 85, 480-487.

Chakraborty, S., 1997. Rates and mechanisms of Fe-Mg interdiffusion in olivine at 980°-1300°C. *J. Geophys. Res.* 102, 12317-12331.

Chen, J., Inoue, T., Yurimoto, H., Weidner, D.J., 2002. Effect of water on olivine-wadsleyite phase boundary in the (Mg,Fe)₂SiO₄ system. *Geophys. Res. Lett.* 29, doi .1029/2001GL014429.

Crichton, W.A., Ross, N.L., Frost, D.J., Kung, J., 1999. Comparative compressibilities of anhydrous and hydrous wadsleyites. *J. of Conf. Abst. (EUG)*. 657.

D

Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2006. Melting in the Earth's deep mantle caused by carbon dioxide. *Nature*. 440, 659-662.

Demouchy, S., Mackwell, S., 2003. Water diffusion in synthetic iron-free forsterite. *Phys. Chem. Minerals.* 30, 486-494.

Demouchy, S., 2004. Water in the Earth's interior: Thermodynamics and kinetics of hydrogen incorporation in olivine and wadsleyite. Manuscrit de thèse, Université de Bayreuth, Allemagne.

Demouchy, S., Deloule, E., Frost, D.J., Keppler, H., 2005. Pressure and temperature dependence of the water solubility in Fe-free wadsleyite. *Am. Mineral.* 90, 1084-1091.

Demouchy, S., Mackwell, S., 2006. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Phys. Chem. Minerals.* 33, 347-355.

Demouchy, S., Jacobsen, S.D., Gaillard, F., Stern, C.R., 2006. Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology.* 34, 429-432.

Dobson, P.F., Skogby, H., Rossman, G.R., 1995. Water in boninite glass and coexisting orthopyroxene: Concentration and partitioning. *Contrib. Mineral. Petrol.* 118, 414-419.

Downs, R.T., Zha, C.S., Duffy, T.S., Finger, L.W., 1996. The equation of state of forsterite to 17.2 GPa and effects of pressure media. *Am. Mineral.* 81, 51-55.

E, F

Evans, R.L., Hirth, G., Baba, K., Forsyth, D., Chave, A., Mackie, R., 2005. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates. *Nature.* 437, 249-252.

Fei, Y., Mao, H.K., 1993. Static compression of Mg(OH)₂ to 78 GPa at high temperature and constraints on the equation of state of fluid H₂O. *J. Geophys. Res.* 98, 11875-11884.

Frost, D.J., Dolejs, D., 2007. Experimental determination of the effect of H₂O on the 410-km seismic discontinuity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 256, 182-195.

G

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

Gasparik, T., Newton, R.C., 1984. The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.* 85, 186-196.

Gapsarik, T., 2003. Phase diagrams for geoscientists. An atlas of the Earth's interior. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.* 462 pp.

Gilbert, H.J., Sheehan, A.F., Dueker, K.G., Molnar, P., 2003. Receiver functions in the Western United States, with implications for upper mantle structure and dynamics. *J. Geophys. Res.* 108 (B5), 2229, doi. 10.1029/2001JB001194.

Grant, K.J., Kohn, S.C., Brooker, R.A., 2006. Solubility and partitioning of water in synthetic forsterite and enstatite in system MgO-SiO₂-H₂O-Al₂O₃. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151, 651-664.

Grant, K.J., Ingrin, J., Lorand, J-P., Dumas, P., 2007a. Water partitioning between mantle minerals from peridotite xenoliths. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154, 15-34.

Grant, K.J., Kohn, S.C., Brooker, R.A., 2007b. The partitioning of water between olivine, orthopyroxene and melt synthesised in the system albite-forsterite-H₂O. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 227-241.

H

Hauri, E.K., Gaetani, G.A., Green, T.H., 2006. Partitioning of water during melting of the Earth's upper mantle at H₂O-undersaturated conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 715-734.

Hazen, R.M., Weinberger, M., Yang, H., Prewitt, C.T., 2000. Comparative high-pressure crystal chemistry of wadsleyite β -(Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄, with x = 0 to 0.25. *Am. Mineral.* 85, 770-777.

Hercule, S., Ingrin, J., 1999. Hydrogen in diopside: Diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *Am. Mineral.* 84, 1577-1587.

Hier-Majumder, S., Anderson, I.M., Kohlstedt, D.L., 2005. Influence of protons on Fe-Mg interdiffusion in olivine. *J. Geoph. Res.* 110, 1-12.

Hirose, K., Kawamoto, T., 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 133, 463-473.

Hirschmann, M.M., 2000. Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochem. Geophys. Geosys.* 1, doi. 10.1029/2000GC00070.

Hirschmann, M.M., Aubaud, C., Withers, A.C., 2005. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 167-181.

Hirth, G., Kohlstedt, D.L., 1996. Water in oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* 144, 93-108.

Hirth, G., Evans, R.L., 2000. Comparison of continental and oceanic mantle electrical conductivity: Is the Archean lithosphere dry? *Geoph. Geoph. Geosys.* 1, doi:10.1038/nature04014.

Holl, C.M., Smyth, J.R., Jacobsen, S.D., 2003. The effect of water on the compressibility of wadsleyite. *Eos Trans. Am. Geophys. Union Fall Meet. Suppl.* 84, T11C-0414, 2003.

I

Ingrin, J., Beran, A., 2001. Hydrogen content in spinel lherzolite xenoliths coming from different depths (Kilbourne Hole, NM). *Terra Abstract.* X, 458.

Ingrin, J., Blanchard, M., 2006. Diffusion of hydrogen in minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* 62, 291-320.

Inoue, T., 1994. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system Mg_2SiO_4 - $MgSiO_3$ - H_2O up to 15 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.* 85, 237-263.

Inoue, T., Weidner, D.J., Northrup, P.A., Parise, J.B., 1998. Elastic properties of hydrous ringwoodite (χ phase) in Mg_2SiO_4 . *Earth Planet. Sci. Lett.* 160, 107-113.

Irfune, T., Isshiki, M., 1998. Iron partitioning in a pyrolite mantle and the nature of the 410-km discontinuity. *Nature.* 392, 702-705.

Ito, E., Takahashi, E., 1989. Post-spinel transformation in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 and some geophysical implications. *J. Geophys. Res.* 94, 10637-10646.

J

Jacobsen, S.D., Smyth, J.R., 2006. Effect of water on sound velocities of ringwoodite in transition zone. In *Earth's Deep Water Cycle, Geophys. Monogr. Ser. edited by S.D. Jacobsen and S. van der Lee, AGU, Washington, D.C.* 168, 131-145.

Jamtveit, B., Brooker, R., Brooks, K., Melchior Larsen, L., Pedersen, T., 2001. The water content of olivines from the North Atlantic Volcanic Province. *Earth Planet. Sci. Lett.* 186, 401-415.

Johannes, W., Bode, B., 1978. Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. *Contrib. Mineral. Petrol.* 67, 221-225.

Jung, H., Karato, S., 2001. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science.* 293, 1460-1463.

K

Karato, S., Paterson, M.S., Fitzgerald, D., 1986. Rheology of synthetic olivine aggregates: Influence of grain size and water. *J. Geophys. Res.* 91, 8151-8176.

Karato, S., 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*. 347, 272-273.

Karato, S., 2011. Water distribution across the mantle transition zone and its implications for global material circulation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 301, 413-423.

Katayama, I., Nakashima, S., 2003. Hydroxyl incorporation from deep subducted crust: Evidence from H₂O transport into the mantle. *Am. Mineral.* 88, 229-234.

Katayama, I., Nakashima, S., Yurimoto, H., 2005. Water content in natural eclogite and implication for water into the deep upper mantle. *Lithos*. 86, 245-259.

Katsura, T., Ito, E., 1989. The system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄ at high pressures and temperatures: Precise determination of the stabilities of olivine, modified spinel and spinel. *J. Geophys. Res.* 94, 15663-15670.

Katsura, T., Yamada, H., Nishikawa, O., Song, M., Kubo, A., Shinmei, T., Yokoshi, S., Aizawa, Y., Yoshino, T., Walter, M.J., Ito, E., 2004. Olivine-wadsleyite transition in the system (Mg,Fe)₂SiO₄. *J. Geophys. Res.* 109. doi: 10.1029/2003JB002438.

Kawamoto, T., Hervig, R.L., Holloway, J.R., 1996. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth's mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 142, 587-592.

Kawamoto, T., Holloway, J.R., 1997. Melting temperature and partial melt chemistry of H₂O-saturated mantle peridotite to 11 Gigapascals. *Science*. 276, 240-243.

Kawamoto, T., 2004. Hydrous phase stability and partial melt chemistry in H₂O-saturated KLB-1 peridotite up to the uppermost lower mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Int.* 143-144, 387-395.

Klemme, S., O'Neill, HStC., 2000. The effect of Cr on the solubility of Al in orthopyroxene: experiments and thermodynamic modelling. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140, 84-98.

Koch-Müller, M., Matsyuk, S.S., Wirth, R., 2004. Hydroxyl in omphacites and omphacitic clinopyroxènes of upper mantle to lower crustal origin beneath the Siberian platform. *Am. Mineral.* 89, 921-931.

Koga, K., Hauri, E., Hirschmann, M., Bell, D.R., 2003. Hydrogen concentration analyses using SIMS and FTIR: Comparison and calibration for nominally anhydrous minerals. *Geoch. Geophys. Geosyst.* 4, 1-20.

Kohlstedt, D.L., Keppler, H., Rubie, D.C., 1996. Solubility of water in the α , β and γ phases of (Mg,Fe)₂SiO₄. *Contrib. Mineral. Petrol.* 123, 345-357.

Kohlstedt, D.L., Mackwell, S.J., 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Z. Phys. Chem.* 207, 147-162.

Kohlstedt, D.L., Mackwell, S.J., 1999. Solubility and diffusion of “water” in silicate. In: Wright, K., Catlow, R (eds) *Microscopic properties and processes in minerals*. Kluwer, Dordrecht, 539-559.

Kovacs, I., Hermann, J., O’Neill, H.St.C., Fitz Gerald, J., Sambridge, M., Horvath, G., 2008. Quantitative absorbance spectroscopy with unpolarized light: Part II. Experimental evaluation and development of a protocol for quantitative analysis of mineral IR spectra. *Am. Mineral.* 93, 765-778.

Kröger, F.A., Vink, H.J., 1956. Relation between the concentration of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics 3* (Steiz, F. and Turnhall, D., editors). Academic Press, New York. 367-435.

Kubo, T., Ohtani, E., Kato, T., Shinmei, T., Fujino, K., 1998. effects of water on the a-b transformation kinetics in San Carlos olivine. *Science.* 281, 85-87.

Kudoh, Y., Takéuchi. T., 1985. The crystal structure of forsterite under high pressure to 149 kbar. *Z. Kristallogr.* 171, 291-302.

Kushiro, I., 1972. Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *J. Petrol.* 13, 311, 334.

L

Lemaire, C., Kohn, S.C., Brooker, R.A., 2004. The effect of silica activity on the incorporation mechanisms of water in synthetic forsterite: a polarised infrared spectroscopic study. *Contrib. Mineral. Petrol.* 147, 48-57.

Libowitzky, E., Rossman, G.R., 1996. Principles of quantitative absorbance measurements in anisotropic crystals. *Phys. Chem. Minerals.* 23, 319-327.

Libowitzky, E., Rossman, G.R., 1997. An IR absorption calibration for water in minerals. *Am. Mineral.* 82, 1111-1115.

Libowitzky, E., 1999. Correlation of O-H stretching frequencies and OH...O hydrogen bond lengths in minerals. *Monatsh Chem.* 130, 1047-1059.

Litasov, K.D., Ohtani, E., 2002. Phase relations and melt compositions in CMAS-pyrolite-H₂O system up to 25 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.* 134, 105-127.

Litasov, K.D., Ohtani, E., sano, A., Suzuki, A., Funakoshi, K., 2005. In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: Implication for the 660-km discontinuity. *Earth Planet. Sci. Lett.* 238, 311-328.

Litasov, K.D., Ohtani, E., Kagi, H., Jacobsen, S.D., Ghosh, S., 2007. Temperature dependence and mechanism of hydrogen incorporation in olivine at 12.5-14.0 GPa. *Geoph. Res. Lett.* 34, 1-5.

Liu, X., Wang, Y., Liebermann, R.C., Maniar, P.D., Navrotsky, A., 1991. Phase transition in CaGeO₃ perovskite: evidence from X-ray powder diffraction, thermal expansion and heat capacity. *Phys. Chem. Minerals.* 18, 224-230.

Lu, R., Keppler, H., 1997. Water solubility in pyrope to 100 kbar. *Contrib. Mineral. Petrol.* 129, 35-42.

M

Mackwell, S.J., Kohlstedt, D.L., Paterson, M.S., 1985. The role of water in the deformation of olivine single crystals. *J. Geophys. Res.* 90, 11319-11333.

Mackwell, S.J., Kohlstedt, K.L., 1990. Diffusion of hydrogen in olivine: Implications for water in the mantle. *J. Geophys. Res.* 95, 5079-5088.

Matsukage, K., Jing, Z., Karato, S., 2005. Density of hydrous silicate melts at the condition of Earth's deep upper mantle. *Nature.* 438, 488-491.

Matsyuk, S.S., Langer, K., 2004. Hydroxyl in olivines from mantle xenoliths in kimberlites of the Siberian platform. *Contrib. Mineral. Petrol.* 147, 413-437.

Matveev, S., O'Neill, HStC., Ballhaus, C., Taylor, W.R., Green, D.H., 2001. Effect of silica activity on OH- IR spectra of olivine: Implications for low-*a*SiO₂ mantle metasomatism. *J. Petrol.* 42, 721-729.

Matveev, S., Portnyagin, M., Ballhaus, C., Brooker, R., Geiger, C.A., 2005. FTIR spectrum of phenocryst olivine as an indicator of silica saturation in magmas. *J. Petrol.* 46, 603-614.

McKenzie, D., Bickle, M.J., 1988. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. *J. Petrol.* 29, 625-679.

Mei, S., Kohlstedt, D.L., 2000a. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 1. Diffusion creep regime. *J. Geophys. Res.* 105, 21457-21469.

Mei, S., Kohlstedt, D.L., 2000b. Influence of water on plastic deformation of olivine aggregates 2. Dislocation creep regime. *J. Geophys. Res.* 105, 21471-21481.

Merrill, R. B., and Wyllie, P. J., 1973. Absorption of iron by platinum capsules in high pressure rock melting experiments. *Am. Mineral.* 58, 16-20.

Mibe, K., Fujii, T., Yasuda, A., 1999. Control of the location of the volcanic front by aqueous fluid connectivity in the mantle wedge. *Nature.* 401, 259-262.

Mibe, K., Fujii, T., Yasuda, A., 2002. Composition of aqueous fluids coexisting with mantle minerals at high pressure and its bearing on the differentiation of the Earth's upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66, 2273-2285.

Mibe, K., Kanzaki, M., Kawamoto, T., Matsukage, K.N., Fei, Y., Ono, S., 2007. Second critical endpoint in the peridotite-H₂O system. *Jour. Geophys. Res.* 112, doi: 10.1029/2005JB004125.

Mierdel, K., Keppler, H., 2004. The temperature dependence of water solubility in enstatite. *Contrib. Mineral. Petrol.* 148, 305-311.

Mierdel, K., Keppler, H., Smyth, J.R., Langenhorst, F., 2007. Water solubility in aluminous orthopyroxène and the origin of Earth's astenopshere. *Science.* 315, 364-368.

Miller, G.H., Rossman, G.R., Harlow, G.E., 1987. The natural occurrence of hydroxide in olivine. *Phys. Chem. Minerals.* 14, 461-472.

Morishima, H., Kato, T., Suto, M., Ohtani, E., Urakawa, S., Utsumi, W., Shimomura, O., Kikegawa, T., 1994. The phase boundary between α - and β -Mg₂SiO₄ determined by in-situ X-ray observation. *Science.* 265, 1202-1203.

Mosenfelder, J.L., Deligne, N.I., Asimow, P.D., Rossman, G.R., 2006. Hydrogen incorporation in olivine from 2-12 GPa. *Am. Mineral.* 91, 285-294.

Mookherjee, M., Karato, S., 2010. Solubility of water in pyrope-rich garnet at high pressures and temperature. *Geophys. Res. Lett.* 37, 1-5.

N

Nakamura, A., Schmalzried, H., 1983. On the nonstoichiometry and point defects of olivine. *Phys. Chem. Min.* 10, 27-37.

P

Paterson, M.S., 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.* 15, 20-29.

Peslier, A.H., Luhr, J.F., Post, J., 2002. Low water contents in pyroxenes from spinel-peridotites of the oxidized, sub-arc mantle wedge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 201, 69-86.

Pitzer, K.S., Sterner, S.M., 1994. Equations of state valid continuously from zero to extreme pressures for H₂O and CO₂. *J. Chem. Phys.* 101, 3111-3116.

Pownceby, M.I., O'Neill, H.St.C., 1994. Thermodynamic data from redox reactions at high temperatures: IV, calibration of the Re-ReO₂ oxygen buffer from EMF and NiO+Ni-Pd redox sensor measurements. *Contrib. Mineral. Petrol.* 118, 130-136.

R

Rauch, M., Keppler, H., 2002. Water solubility in orthopyroxene. *Contrib. Mineral. Petrol.* 143, 525-536.

Revenaugh, J., Sipkin, S., 1994. Seismic evidence for silicate melt atop the 410-km discontinuity. *Nature.* 369, 474-476.

Robinson, J.A.C., Wood, B.J. 1998. The depth of the spinel to garnet transition at the peridotite solidus. *Earth Planet. Sci. Lett.* 164, 277-284.

Rossman, G.R., Aines, R.D., 1991. The hydrous components in garnets:Grossular-hydrogrossular. *Am. Mineral.* 76, 1153-1164.

S

Schmalzried, H., 1995. Chemical kinetics of solids. VCH Verlagsgesellschaft, Weiheim, p38.

Schmidt, M.W., Ulmer, P., 2004. A rocking multianvil: Elimination of chemical segregation in fluid-saturated high-pressure experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68, 1889-1899.

Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta. Cryst. A.*, 32, 751-767.

Shi, P., Saxena, S.K., Sundman, B., 1992. Sublattice solid solution model and its application to orthopyroxene (Mg,Fe)₂Si₂O₆. *Phys. Chem. Minerals.* 18, 393-405.

Simpson, F., 2002. Intensity and direction of lattice preferred orientation of olivine: Are electrical and seismic anisotropies of the Australian mantle reconcilable? *Earth Planet. Sci. Lett.* 203, 535-547.

Skogby, H., Bell, D.R., Rossman, G.R., 1990. Hydroxide in pyroxene: Variations in the natural environment. *Am. Mineral.* 75, 764-774.

Skogby, H., 2006. Water in natural mantle minerals I: Pyroxenes. *Rev. Mineral. Geochem.* 62, 155-167.

Smyth, J., Bell, D.R., Rossman, G.R., 1991. Incorporation of hydroxyl in upper-mantle clinopyroxenes. *Nature.* 351, 732-735.

- Smyth, J.R., Frost, D.J., 2002.** The effect of water on the 410-km discontinuity: An experimental study. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1-5.
- Smyth, J.R., Holl, C.M., Frost, D.J., Jacobsen, S.D., 2004.** High pressure crystal chemistry of hydrous ringwoodite and water in the Earth's interior. *Phys. Earth Planet. Int.* 143-144, 271-278.
- Smyth, J.R., Frost, D.J., Nestola, 2005a.** Hydration of olivine and the Earth's deep water cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69, A746.
- Smyth, J.R., Holl, C.M., Langenhorst, F., Laustsen, H.M.S., Rossman, G.R., Kleppe, A., McCammon, C.A., Kawamoto, T., van Aken, P.A., 2005b.** Crystal chemistry of wadsleyite II and water in the Earth's interior. *Phys. Chem. Minerals.* 31, 691-705.
- Smyth, J.R., Frost, D.J., Nestola, F., Holl, C.M., Bromiley, G., 2006.** Olivine hydration in the deep upper mantle: Effects of temperature and silica activity. *Geophys. Res. Lett.* 33, 1-5.
- Smyth, J.R., Jacobsen, S.D., 2006.** Nominally anhydrous minerals and Earth's deep water cycle. In *Earth's Deep Water Cycle, Geophys. Monogr. Ser. edited by S.D. Jacobsen and S. van der Lee, AGU, Washington, D.C.* 168, 1-11.
- Sobolev, A.V., Chaussidon, M., 1996.** H₂O concentrations in primary melts from supra-subduction zones and mid-ocean ridges: Implications for H₂O storage and recycling in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 137, 1-4.
- Stalder, R., Ulmer, P., Thompson, A.B., Günther, D., 2001.** High pressure fluids in the system MgO-SiO₂-H₂O under upper mantle conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 140, 607-618.
- Stalder, R., Skogby, H., 2002.** Hydrogen incorporation in enstatite. *Eur. J. Mineral.* 14, 1139-1144.
- Stalder, R., 2004.** Influence of Fe, Cr and Al on hydrogen incorporation in orthopyroxene. *Eur. J. Mineral.* 16, 703-711.
- Stalder, R., Klemme, S., Ludwig, T., Skogby, H., 2005.** Hydrogen incorporation in orthopyroxene : interaction of different trivalent cations. *Contrib. Mineral. Petrol.* 150, 473-485.
- Stocker, R.L., Smyth, D.M., 1978.** Effect of enstatite activity and oxygen partial pressure on the point-defect chemistry of olivine. *Phys. Earth Planet. Int.* 16, 146-156.
- Suzuki, A., Ohtani, E., 2003.** Density of peridotite melts at high pressure. *Phys. Chem. Mineral.* 30, 449-456.

T

Takahashi, E., 1986. Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *J. Geophys. Res.* 91, 9367-9382.

Takahashi, E., 1987. I.E., Mineralogy of mantle peridotite along a model geotherm up to 700 km depth. In: *Manghnani, M.H., Syono, Y. (Eds.), High-pressure Research in Mineral Physics.* 427-437.

Tauzin, B., Debayle, E., Wittlinger, G., 2010. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle. *Nature Geoscience.* 3, doi: 10.1038/NGEO969.

Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Withers, A.C., Hervig, R.L., 2009. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting. *Chem. Geol.* 262, 42-56.

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

V, W

van der Meidje, M., Marone, F., Giardini, D., van der Lee, S., 2003. Seismic evidence for water deep in Earth's upper mantle. *Science.* 300, 1556-1558.

Vinnik, L., Farra, V., 2007. Low velocity atop the 410-km discontinuity and mantle plumes. *Earth Planet. Sci. Lett.* 262, 398-412.

Walter, M., Katsura, T., Kubo, A., Shinmei, T., Nishikawa, O, Ito, E., Leshner, C., Funakoshi, K., 2002. Spinel-garnet lherzolite transition in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ revisited: an in situ X-ray study. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 66, 2109-2121.

Wang, W., Takahashi, E., 2000. Subsolidus and melting experiments of K-doped peridotite KLB-1 to 27 GPa: Its geophysical and geochemical implications. *J. Geophys. Res.* 105, 2855-2868.

Wang, Z., Hiraga, T., Kohlstedt, D.L., 2004. Effect of H⁺ on Fe-Mg interdiffusion in olivine, (Fe,Mg)₂SiO₄. *Appl. Phys. Lett.* 85, 209-211.

Watson, E.B., Brenan, J.M., Baker, D.R., 1990. Distribution of fluids in the continental mantle. In *Continental Mantle, ed. Menzies, M.A., Clarendon Press.* 111-125.

Will, G., Hoffbauer, W., Hinze, E., Lauterjung, J., 1986. The compressibility of forsterite up to 300kbar measured by synchrotron radiation. *Physica 139 and 140B,* 193-197.

Withers, A.C., Wood, B.J., Carroll, M.R., 1998. The OH content of pyrope at high pressure. *Chem. Geol.* 147, 161-171.

Withers, A.C., Hirschmann, M.M., 2007. H₂O storage capacity of MgSiO₃ clinoenstatite at 8-13 GPa, 1100-1400°C. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154, 663-674.

Wood, B.J., 1995. The effect of H₂O on the 410-kilometer seismic discontinuity. *Science.* 268, 74-76.

X, Y

Xu, Y., Shankland, T.J., Duba, A.G., 2000. Pressure effect on electrical conductivity of mantle olivine. *Phys. Earth Planet. Int.* 118, 149-161.

Yoshino, T., Matsuzaki, T., Yamashita, T., Katsura, T., 2006. Hydrous olivine enable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature.* 443, 973-976.

Yoshino, T., Nishihara, Y., Karato, S., 2007. Complete wetting of olivine grain boundaries by a hydrous melt near the mantle transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 256, 466-472.

Z

Zerr, A., Reichmann, H.J., Euler, H., Boehler, R., 1993. Hydrostatic compression of γ -(Mg_{0.6}Fe_{0.4})SiO₄ to 50.0 GPa. *Phys. Chem. Mineral.* 19, 507-509.

Zhao, Y.H., Ginsberg, S.B., Kohlstedt, D.L., 2004. Solubility of hydrogen in olivine: dependence on temperature and iron content. *Contrib. Mineral. Petrol.* 147, 155-161.

Zhang, J., Herzberg, C., 1994. Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa. *J. Geophys. Res.* 99, 17729-17742.

ANNEXES

ANNEXE 1

Les compositions chimiques en pfu (atome par unité de formule) sont obtenues en fonction du nombre d'oxygène contenu dans la formule structurale du minéral (4 O pour le spinelle, 12 O pour le grenat, 3 O pour le pyroxène et 4 O pour l'olivine).

Calcul de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans les spinelles et les grenats par remplissage de sites

✓ Formule structurale du spinelle : $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$

Le fer divalent peut entrer dans la structure du spinelle en se substituant au magnésium et le fer trivalent à l'aluminium. Ainsi, les concentrations en Fe^{2+} et en Fe^{3+} peuvent se calculer selon :

$$Fe^{2+} = 1 - Mg^{2+}$$

$$Fe^{3+} = 2 - Al^{3+}$$

✓ Formule structurale du grenat : $X_3^{2+}Y_2^{3+}(SiO_4)_3^{4-}$

Le fer divalent peut entrer dans la structure du grenat en se substituant au magnésium. Sa concentration se calcule selon :

$$Fe^{2+} = 3 - Mg^{2+}$$

Le fer trivalent peut se substituer directement à l'Al, ou être incorporé dans la structure du grenat via le couplage avec le proton H^+ , dans le site du silicium (Mookherjee et Karato, 2010). Toutefois, les sites du silicium ne montrent pas de déficit significatif dans les grenats de cette étude, suggérant que le deuxième mécanisme d'incorporation est peu probable.

$$Fe^{3+} = 2 - Al^{3+}$$

$$Fe^{3+} + H^+ = Si^{4+}$$

ANNEXE 2

Tableau A2-1. Tableau récapitulatif des conditions expérimentales des expériences et des proportions des phases (%) calculées dans les charges. Lorsque le liquide n'a pu être analysé, les proportions des phases n'ont pu être déterminées.

P (GPa)	Echantillons	T (°C)	H ₂ O initiale (%opds)	Proportion des phases (%) ^a								
				ol	opx	cpx	spi	gt	liq			
2,5	MFSH	#955	1175	5	-	-	-	-	-	-		
		#962	1250	5	-	-	-	-	-	-		
		#956	1325	5	-	-	-	-	-	-		
		#958	1400	2	-	-	-	-	-	-		
	MFASH	#922	1175	5	41	5	-	0	-	54		
		#923	1250	5	33	7	-	0	-	60		
		#920	1325	5	17	0	-	0	-	83		
		#957	1325	2	30	49	-	5	-	17		
		#921	1400	5	0	0	-	0	-	100		
		#954	1400	2	38	31	-	6	-	24		
		#954	1400	2	38	31	-	6	-	24		
5	MFSH	#893b	1175	2	-	-	-	-	-	-		
		#895b	1250	2	-	-	-	-	-	-		
		#897b	1325	2	-	-	-	-	-	-		
		#907	1400	2	34	22	-	-	-	45		
	MFASH	#893a	1175	2	-	-	-	-	-	-		
		#895a	1250	2	-	-	-	-	-	-		
		#897a	1325	2	-	-	-	-	-	-		
		#1032a	1325	2	31	37	-	-	10	22		
		#906	1400	2	0	0	-	-	0	100		
		#1045	1400	1	32	35	-	-	0	33		
		#1045	1400	1	32	35	-	-	0	33		
		7,5	MFSH	#949	1175	2	57	-	38	-	-	5
				#945b	1250	2	56	-	38	-	-	6
#948b	1325			2	55	-	38	-	-	9		
#946	1400			2	0	-	76	-	-	24		
#1033	1400			2	68	-	24	-	-	8		
MFASH	#909		1175	2	31	-	32	-	30	7		
	#945a		1250	2	0	-	56	-	30	14		
	#964		1250	2	44	-	19	-	30	7		
	#948a		1325	2	0	-	56	-	28	16		
	#965		1325	2	45	-	18	-	30	6		
	#942	1400	2	0	-	51	-	29	20			
#1049	1325	2	45	-	18	-	29	7				

Tableau A2-1. Suite

P (GPa)	Echantillons	T(°C)	H ₂ O initiale (%pds)	Proportion des phases (%) ^a						
				ol	opx	cpx	spi	gt	liq	
9	MFSH	#1043b	1175	2	52	-	42	-	-	6
		#1044b	1250	2	-	-	-	-	-	-
		#1047b	1325	2	-	-	-	-	-	-
		#1050b	1400	2	48	-	40	-	-	12
	MFASH	#1051	1175	2	36	-	28	-	28	7
		#1044a	1250	2	-	-	-	-	-	-
		#1047a	1325	2	0	-	46	-	35	19
		#1050a	1400	2	30	-	28	-	27	15

Les lignes grisées correspondent aux expériences qui ont été reconduites.

^a Les proportions de phases ont été calculées à partir du programme écrit par Pierre Boivin.

Ol : olivine, opx : orthopyroxène ; cpx : clinopyroxène ; spi : spinelle ; gt : grenat ; liq : liquide.

ANNEXE 3

Afin de calculer les erreurs sur les rapports de composition (coefficients de partage de l'eau, Mg#...), il faut propager les erreurs des différentes variables dont ils dépendent.

Soit Y une fonction de n variables aléatoires X_i , entachées d'erreurs statistiques définies par leur écart-type σ_{xi} . Si les erreurs sur les différentes variables sont indépendantes les unes des autres (notre cas), l'écart-type σ_{yi} , sur la fonction Y, se calculera selon la loi de propagation des erreurs :

$$\sigma_Y^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\delta Y}{\delta X_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2 \quad [\text{A3-1}]$$

Exemple :

Le coefficient de partage de l'eau entre pyroxène et olivine correspond au rapport des teneurs en eau mesurées dans les deux phases, à une pression et une température donnée :

$$D_{px/ol}^{H_2O} = \frac{[H_2O]_{px}}{[H_2O]_{ol}} \quad [\text{A3-2}]$$

Les dix mesures effectuées dans l'olivine et le pyroxène ont permis de définir un écart-type pour chaque teneur en eau (σ_{px} et σ_{ol}). En utilisant [A3-1] et [A3-2], nous obtenons l'erreur associée au calcul du coefficient de partage de l'eau entre pyroxène et olivine :

$$\sigma_D = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{px}}{[H_2O]_{ol}} \right)^2 + \left(\frac{[H_2O]_{px} \times \sigma_{ol}}{[H_2O]_{ol}} \right)^2} \quad [\text{A3-3}]$$

Tableau A4-1. Tableau récapitulatif des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS , des valeurs de fugacité de l'eau pure et du fluide réel à l'équilibre avec enstatite et forstérite obtenues à partir des données de solubilité de l'eau dans la forstérite et l'olivine par Bali et al. (2008) et Smyth et al. (2006).

	P (GPa)	T (K)	ΔH (J.mol ⁻¹)	ΔS (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C _{OH} (H/10 ⁶ Si)	f_{H_2O} pure (GPa)*	f_{H_2O} calculée ^{&}
<i>Bali et al., 2008</i>	2,5	1373	41100	77,5	797	26,51	26,61
	2,5	1523			1275	24,14	23,76
	2,5	1598			1734	23,09	25,15
	2,5	1673			2703	22,14	31,21
<i>Bali et al., 2008</i>	6	1273	35900	83,4	6848	3662,32	3646,92
	6	1373			9971	2625,72	2677,73
	6	1448			12191	2101,71	2084,56
	6	1523			9487	1715,74	1079,82
	6	1598			8612	1424,92	677,90
	6	1673			7643	1201,34	430,05
<i>Bali et al., 2008</i>	9	1373	40400	87,8	19115	72904,01	72705,93
	9	1448			24492	50825,78	50306,18
	9	1523			31010	36633,63	36547,52
	9	1598			18100	27178,40	12895,34
	9	1673			6033	20678,47	2718,43
<i>Smyth et al., 2006</i>	12	1373	31200	92,1	90185	1481665,06	1480796,06
	12	1523			139107	582514,56	582375,02
	12	673			68772	268774,38	93796,25

* Valeurs obtenues à partir de l'équation d'état de l'eau pure (Pitzer et Sterner, 1994), à l'aide du site web créé par Anthony Withers

& Fugacité de l'eau du fluide réel à l'équilibre avec forstérite et enstatite, calculée à partir des données de solubilité de l'eau dans l'olivine. Ces valeurs ont été obtenues avec un exposant de fugacité $n=1$, un changement de volume ΔV de $10,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.