



HAL
open science

Thermodynamique de la fusion partielle du manteau terrestre en présence de CO -H O

Malcolm Massuyeau

► **To cite this version:**

Malcolm Massuyeau. Thermodynamique de la fusion partielle du manteau terrestre en présence de CO -H O. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2015. Français. NNT : 2015ORLE2062 . tel-01362099

HAL Id: tel-01362099

<https://theses.hal.science/tel-01362099>

Submitted on 8 Sep 2016

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

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

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS

THÈSE présentée par :
Malcolm MASSUYEAU

soutenue le : **16 décembre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre

**Thermodynamique de la fusion partielle du
manteau terrestre en présence de CO₂-H₂O.**

THÈSE co-dirigée par :

Fabrice GAILLARD

Chargé de recherche, ISTO, CNRS, Orléans

Bruno SCAILLET

Directeur de recherche, ISTO, CNRS, Orléans

Co-encadrant :

Yann MORIZET

Maître de conférences, LPGN Université Nantes, Nantes

RAPPORTEURS :

Peter ULMER

Professeur, ETH, Zurich

Rodolphe VUILLEUMIER

Professeur, ENS, Paris

JURY :

Michel PICHAVANT

Directeur de recherche, ISTO, CNRS, Orléans

Jean-Louis BODINIER

Directeur de recherche, Géosciences Montpellier, CNRS,
Montpellier

Tahar HAMMOUDA

Maître de conférences, LMV, Clermont-Ferrand

Michel GREGOIRE

Directeur de recherche, GET, CNRS, Toulouse

Remerciements

Je tiens à remercier en priorité chaque membre du jury : Rodolphe Vuilleumier, Peter Ulmer, Jean-Louis Bodinier, Tahar Hammouda, Michel Grégoire, Michel Pichavant, Yann Morizet et enfin Fabrice Gaillard, qui m'ont fait l'honneur de rapporter sur ma thèse.

Je remercie mes directeurs de thèse, Bruno Scaillet et Fabrice Gaillard, pour la confiance qu'ils ont su m'accorder en me donnant ce sujet de thèse. Plus particulièrement, un grand merci à toi Fabrice, pour m'avoir formé et soutenu constamment tout au long de ce parcours, ce qui me donne aussi l'occasion de te féliciter pour ta patience. L'obtention de cette thèse et sa bonne réalisation sont également à mettre au crédit de mon co-encadrant de thèse, Yann Morizet, sans qui je ne serais pas là où j'en suis aujourd'hui. Je te remercie Yann pour ta disponibilité et ta bonne humeur permanente, celles-ci ont indubitablement été des aides précieuses.

Je remercie les financements ANR et ERC du projet ELECTROLITH (ERC project # 279790 et ANR project #2010 BLAN62101), projet coordonné par Fabrice Gaillard.

Je ne peux oublier de remercier tous les thésards et collègues, aussi bien universitaires que du CNRS, que j'ai pu rencontrer et côtoyer tout au long de ces quatre ans : Giada, Caro, Rémi, Esteban, Rémy, Fred, Juan, Lionel, Jacques, Yann, Rabi, Papy, Sarah, Alex, Nolwenn, Valentin, Hugues, Max, Micka, Johann, Yoyo, Laurent, et tous ceux que j'ai pu oublier. Je me fais un devoir et une obligation de citer à part mes précieux amis et « colocs », mademoiselle Leïla et messieurs Colin, David, et Armel, avec qui j'ai passé des moments inoubliables au sein de la Villa. Merci à vous pour tout ce qu'on a pu vivre en son sein, cela fut parfait.

Maintenant, je me dois de remercier ceux qui ont participé à ma vie orléanaise en général. Je commencerais forcément par mon très cher ami et collègue Sébastien, qui m'a offert son amitié mais aussi son hospitalité pendant la fin de thèse. Je ne peux pas oublier également ma petite Caroline, avec qui j'ai passé des moments délicieux à parler de musique et de jeux vidéo. Enfin, de grosses pensées à toute l'équipe en général : Manu, Manue, Aurore, Gary, Charlotte, Chaton, Sylvain, Shamaya, Amélie, Mimie, Arnaud, Claudie, David, Davy, Carlotta, Nico, Hélène, Christian.... et encore une fois des pensées également à tous ceux que j'ai pu oublier.

Mes dernières pensées vont bien entendu à mes amis d'enfance de Vendée, et surtout à ma famille, ma mère, mes deux frères, ma sœur, mes neveux et nièces, mon beau-frère et mes belles-sœurs, qui m'ont accompagné tout au long de ma vie et sont entièrement à l'origine de celui que je suis aujourd'hui. Je vous aime...

... Et toi aussi papa. Je pense fort à toi.

I. Avant-propos	12
I.1. Organisation du manuscrit	14
I.1.1.	14
I.1.1.1.	14
I.2. Organisation des chapitres	14
I.3. Bibliographie, liste de figures, liste de tables, annexes	16
II. Introduction	18
II.1. Eau et carbone dans le manteau supérieur terrestre	21
II.2. Le partage de l'eau entre le liquide magmatique, les minéraux nominalement anhydres et les minéraux hydratés	24
II.3. Le CO ₂ dans le manteau supérieur terrestre	29
II.4. Implications de la présence de CO ₂ -H ₂ O dans le manteau supérieur terrestre : objectifs de cette étude	35
III. Etat de l'art sur la fusion partielle du manteau en présence de CO₂	37
III.1. Solubilité du carbone dans les liquides magmatiques saturés en CO ₂	40
III.2. Composition des liquides magmatiques en coexistence avec olivine-orthopyroxène(-clinopyroxène)	44
III.3. Immiscibilité entre les liquides carbonatés et les liquides silicatés	57
III.4. Coexistence graphite-diamant avec un liquide carbonaté	66
IV. Modélisation thermodynamique des équilibres de phases pour les liquides magmatiques	69

IV.1. Concepts généraux de thermodynamique	72
IV.1.1. Système et environnement	72
IV.1.2. Phases et grandeurs thermodynamiques	73
IV.1.3. Etats, transformations et équilibres	73
IV.1.4. Composition chimique et composants d'un système	75
IV.1.5. Potentiels chimiques	75
IV.1.6. Relation de Gibbs-Duhem	76
IV.1.7. Energie libre de Gibbs	76
IV.1.8. Mesure relative des potentiels thermodynamiques	77
IV.1.9. Etat de référence	78
IV.1.10. Equilibre chimique	78
IV.1.11. Propriétés d'excès	79
IV.1.12. Energie libre d'excès G^{XS} et coefficient d'activité γ	81
IV.1.13. Les données d'immiscibilité : de fortes contraintes sur les propriétés thermodynamiques d'excès	84
IV.2. Etat de l'art sur les modèles thermodynamiques des propriétés d'excès des liquides magmatiques	85
IV.3. Gestion et utilisation des incertitudes expérimentales et thermodynamiques	94
V. Modélisation thermodynamique de la fusion partielle en présence de CO₂-H₂O	98
V.1. Choix des composants pour décrire l'espace compositionnel du liquide	101
V.2. Un modèle pour l'activité de SiO ₂ dans le liquide magmatique le long du joint compositionnel carbonatite-kimberlite-mellilitite-basanite	103
V.2.1. Abstract	105

V.2.2. Introduction	107
V.2.3. Modelling	109
V.2.3.1. Experimental database	109
V.2.3.2. Calculation of silica activities from thermodynamic database	109
V.2.3.3. Model for the activity coefficient $\gamma_{SiO_2(l)}$	112
V.2.3.4. Uncertainties, bias and strength of the model:	114
V.2.3.5. Optimization	115
V.2.4. Discussion	116
V.2.4.1. Observed versus predicted effect of pressure, temperature and bulk composition on a_{SiO_2} in magmatic liquids	116
V.2.4.2. Evolution of the melt along a ridge adiabat	117
V.2.4.3. Evolution of the melt along a cratonic geotherm	119
V.2.5. Conclusion	120
Acknowledgements	120
References	122
Tables	131
Figures	134
Supplementary information	140
V.3. En direction d'un modèle multi-composants pour décrire pleinement le système : modèle CMAS-CO ₂ -H ₂ O (<i>THERMantle</i>)	164
V.3.1. Philosophie	164
V.3.2. Calcul des activités de Al ₂ O ₃ -MgO-CaO-CO ₂ à partir de la base de données thermodynamiques	165
V.3.2.1. Equilibres cristal-liquide	165
V.3.2.2. Equilibre redox	168
V.3.2.3. Equilibre fluide-liquide	169

V.3.2.4. Equilibres liquide-liquide (immiscibilité)	170
V.3.3. Procédure d'optimisation	170
V.3.3.1. Incertitudes sur les données expérimentales	171
V.3.3.2. Incertitudes sur les paramètres de la base de données thermodynamiques	172
V.3.3.3. Optimisation des paramètres dérivés en utilisant les incertitudes	172
V.3.4. Description de la calibration du modèle	172
V.3.5. Résultats préliminaires	178
VI. Application : relation entre kimberlites de Groupe I et OIB	186
VI.1. Les kimberlites	190
VI.2. Les kimberlites et les OIB : le rôle des plumes asthénosphériques	194
VI.2.1. Introduction	194
VI.2.2. Méthodes	195
VI.2.3. Résultats	200
VI.2.4. Discussion	203
VI.2.5. Conclusion	207
VII. Conclusions générales & Perspectives.....	211
Bibliographie.....	218
Liste des figures	240
Liste des tables	250
Annexes.....	252

Annexe n°1	254
Annexe n°2	255
Annexe n°3	259

I. Avant-propos

I.1. Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est composé de sept chapitres, dont la numérotation est faite en chiffre romain (I, II, III,). Chacun de ces chapitres est subdivisé en plusieurs parties, dont la numérotation est définie par le numéro du chapitre et un numéro en chiffre arabe (1, 2, 3, ...). La numérotation dans ces parties obéit à la hiérarchie suivante :

I.1.1.

I.1.1.1.

Les figures et tables sont numérotées selon le format suivant : « I-1 », où le premier chiffre (romain) indique le numéro du chapitre, et le deuxième chiffre (arabe) indique la position de la figure (ou de la table) par rapport aux autres figures du même chapitre.

Les équations sont numérotées par un chiffre arabe les unes après les autres.

De manière globale, les composants liquides et fluides décrits dans les équilibres réactionnels se distinguent par les symboles (*l*) et (*fl*), respectivement.

I.2. Organisation des chapitres

Chacun des chapitres II, III, IV, V et VI commence par un paragraphe qui résume succinctement le contenu de chaque partie et met en avant les principaux points abordés.

Le chapitre II est une introduction globale à cette présente étude. Des notions générales sont rappelées quant à la structuration de la Terre et la minéralogie du manteau supérieur terrestre, enveloppe terrestre au cœur de cette étude. Les effets primordiaux de l'eau et du CO₂ sur la fusion du manteau sont ici reportés, comme une conséquence notamment de leur mode de stockage dans celui-ci.

Le chapitre III représente une synthèse globale de la composition des liquides en présence de CO_2 et H_2O à travers la large base de données expérimentales existante. C'est ainsi l'occasion de présenter cette importante base de données, en construction depuis maintenant plus de quarante ans, en présentant les principales évolutions de la composition du liquide comme une fonction de la pression, de la température, de la complexité compositionnelle du système, mais aussi de l'équilibre qu'il entretient avec une ou des autres phases cristallines, fluides, voire même liquides dans les cas d'immiscibilité.

Le chapitre IV met en place la base thermodynamique utile à cette étude, en rappelant les concepts fondamentaux, en introduisant les paramètres et potentiels principaux et en définissant les formalismes indispensables à l'étude thermodynamique des équilibres de phases pour les liquides magmatiques. Un état de l'art sur les modèles thermodynamiques consacrés au liquide magmatique est également fait, où divers aspects tels que les formalismes utilisés et la philosophie suivie pour la calibration de ces modèles sont présentés. Un point important est notamment mis en avant : la prise en compte et l'utilisation des incertitudes aussi bien thermodynamiques que expérimentales, parfois trop négligées dans ces modèles.

Le chapitre V est le cœur de cette étude, dans lequel un modèle permettant de calculer l'activité de la silice dans le liquide magmatique est décrit. Ce modèle thermodynamique est le premier travail de modélisation à ce jour à avoir été réalisé pour comprendre, décrire et quantifier la transition entre des liquides carbonatitiques et des liquides silicatés, évaluant également l'effet de l'eau et des alcalins. Cette partie correspond à un article publié dans *Chemical Geology* (Massuyeau et al. 2015), et contrairement au reste du manuscrit, les figures et tables principales de l'article sont placées juste après la section « References ». Des premières applications sont présentées à la fin de cet article. La fin du chapitre est consacrée à la mise en place d'un modèle décrivant plus précisément les propriétés thermodynamiques du liquide en considérant un système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-CO}_2$, et dont l'un des efforts principaux est la gestion des incertitudes expérimentales et thermodynamiques. Des résultats préliminaires sont montrés et discutés.

Le chapitre VI démontre l'intérêt et la force du modèle pour le calcul de l'activité de SiO_2 dans le liquide magmatique en présence de $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. En plus des applications déjà illustrées dans Massuyeau et al. (2015), l'emploi du modèle permet de montrer la relation entre les kimberlites de Groupe I retrouvés au sein des cratons, et les OIB échantillonnés au niveau des points chauds. Ces deux types de liquide magmatique sont liés à la remontée de panaches mantelliques très profonds, et leur variation chimique est liée à une différence d'épaisseur de la lithosphère.

Le chapitre VII présente des conclusions générales sur l'ensemble de ce chapitre, et donne des pistes quant à l'évolution future de ce travail.

I.3. Bibliographie, liste de figures, liste de tables, annexes

La bibliographie est en fin de manuscrit et suit le chapitre VII. Elle est présentée de façon classique avec dans l'ordre les noms des auteurs, l'année de la publication, le titre de la publication, le nom de la revue pour les articles ou l'université d'accueil pour les thèses.

Une liste des figures paraissant dans le manuscrit, ainsi qu'une liste des tables, suivent la bibliographie.

Trois annexes viennent terminer cet ensemble.

L'annexe n°1 est un tableau récapitulatif des principaux symboles utilisés dans le manuscrit.

L'annexe n°2 présente la base de données expérimentales utilisée dans les modélisations thermodynamiques, distinguant notamment les données dans des systèmes simplifiés (CMS-CMAS) de celles dans des systèmes complexes, voire quasi-naturels.

L'annexe n°3 est un article récemment soumis dans la revue Nature, dans lequel le modèle d'activité de la silice dans le liquide magmatique publié dans Massuyeau et al. (2015) est utilisé et combiné à un modèle bi-phasique. Cette étude permet de prédire la ségrégation et l'accumulation de couches de liquides magmatiques, riches en $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, au niveau de la LAB et ainsi d'expliquer les discontinuités géophysiques qui y sont observées. Sa référence actuelle est :

Richard, G., Massuyeau, M., Gaillard, F. Melt-rich layers triggered by mantle convection and the sharpness of the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. Submitted to Nature.

II. Introduction

Au cours de cette introduction différentes notions générales vont être définies, basiques pour certaines d'entre elles mais indispensables à replacer dans le cadre de notre étude.

Dans une première partie, quelques généralités vont être rappelées concernant la structuration interne de la Terre, ses différentes enveloppes terrestres, en plaçant le curseur sur le manteau supérieur terrestre et sur sa composition minéralogique. La proportion des différents minéraux joue un rôle déterminant dans le mode de stockage des espèces volatiles CO_2 et H_2O au sein du manteau supérieur.

Les parties 2 et 3 sont consacrées au partage de H_2O et CO_2 qui s'établit entre les différents minéraux silicatés constituant la majeure partie de la péridotite (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle/grenat), les phases minérales accessoires et le liquide magmatique. Ces deux parties sont ainsi l'occasion de notifier et d'expliquer l'influence de ces éléments volatils sur la fusion de la péridotite et la présence de faibles fractions de liquide magmatique au sein du manteau terrestre.

Enfin une dernière partie souligne les intérêts du travail entrepris au cours de cette étude, en mettant l'accent sur la nécessité de comprendre dans sa globalité la base de données expérimentales existante sur l'influence de CO_2 - H_2O dans la fusion de la péridotite afin de répondre à des problématiques actuelles et pertinentes.

II.1. Eau et carbone dans le manteau supérieur terrestre

La Terre est composée de 3 grandes couches internes que sont la croûte (inférieure et supérieure), le manteau (inférieur et supérieur), et le noyau (interne et externe). Le manteau est la couche prédominante sur Terre, aussi bien du point de vue du volume (> 80 % du volume terrestre) que de la masse (65 % de la masse terrestre). Cette présente étude s'intéressera principalement au manteau supérieur, qui s'étend d'environ 5-30 km jusqu'à 670 km de profondeur. Une autre nomenclature est également utilisée pour décrire les 670 premiers kilomètres de profondeur, plus basée sur des notions de comportement mécanique : la lithosphère, enveloppe rigide constituée de la croûte et de la partie la plus superficielle du manteau supérieur, et l'asthénosphère, région caractérisée par un comportement ductile, et représentant la partie du manteau supérieur sujette à des processus de convection. La lithosphère a une épaisseur très variable, allant de 0 km au niveau des rides océaniques jusqu'à 250 km au niveau des zones de craton. La lithosphère mantellique est chimiquement appauvrie, contrairement à l'asthénosphère, qui s'étend depuis la base de la lithosphère jusqu'à la transition entre le manteau supérieur et inférieur (~670 km de profondeur).

Le manteau supérieur est essentiellement constitué de péridotite, roche ultramafique composée en grande majorité de SiO_2 , MgO et FeO , mais aussi en proportion plus faible de Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , CaO , MnO , Na_2O et K_2O . Bien que l'olivine soit le minéral dominant, les proportions modales des minéraux constitutifs de la péridotite évoluent selon les conditions pression (P) – température (T). Dans la classification internationale actuelle, les roches ultramafiques du manteau supérieur terrestre sont classées selon la proportion des minéraux cardinaux suivants : olivine, orthopyroxène et clinopyroxène (figure II-1).

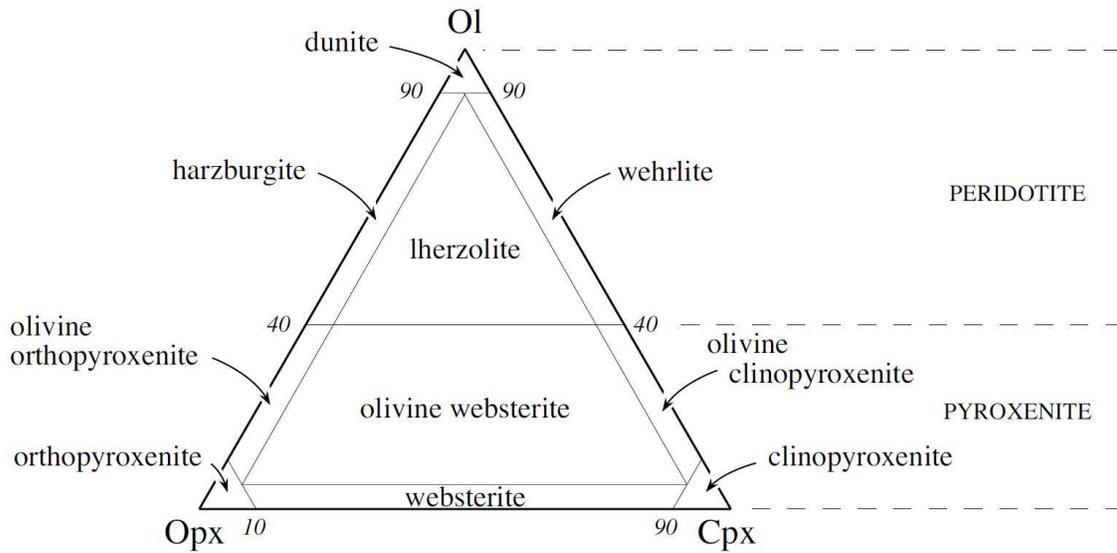


Figure II-1 : Classification modale des roches ultramafiques basée sur les proportions d'olivine (Ol), d'orthopyroxène (Opx) et de clinopyroxène (Cpx).

Une phase alumineuse est également présente, dont la nature change en fonction de la pression. Dans le domaine mantellique, une transition s'effectue entre une péridotite dite à spinelle, qui est la phase alumineuse à basse pression, et une péridotite dite à grenat, qui est la phase stable à haute pression. Cette transition peut varier en pression comme une fonction de la température (Gasparik, 1984 ; Klemme & O'Neill, 2000). La proportion des différentes phases minéralogiques constituant le manteau supérieur terrestre (global) change avec la profondeur (Irifune & Isshiki, 1998 ; Stixrude & Lithgow-Bertelloni, 2005, 2007 ; Hirschmann et al., 2009), avec l'olivine qui reste la phase cristalline majeure et le grenat qui devient de plus en plus stable en profondeur. L'orthopyroxène est absent du manteau au-delà de 300 km de profondeur.

L'eau et le carbone sont les éléments volatils les plus abondants sur Terre, avec des concentrations de plusieurs centaines de ppm au sein du manteau terrestre (Aubaud et al., 2005 ; Cartigny et al., 2008 ; Dasgupta & Hirschmann, 2010 ; Marty, 2012 ; Michael & Graham, 2015), et dont le rôle prépondérant dans la fusion partielle du manteau supérieur terrestre a depuis longtemps été mis en évidence par les observations naturelles et les études expérimentales. Leur comportement durant ces processus de fusion partielle est directement lié à leur mode de stockage dans la péridotite. L'eau est principalement stockée dans les minéraux silicatés (Aubaud et al., 2004 ; Hirschmann et al., 2005 ; Ardia et al., 2012). Sous certaines conditions de pression, température et composition, l'eau peut également être stockée au sein de minéraux hydratés (i.e.

H₂O dans la formule stœchiométrique), tels que la pargasite ou la phlogopite (Green et al., 2010 ; Kovács et al., 2012). Le carbone présente une solubilité très faible dans les minéraux silicatés, de l'ordre de quelques ppm maximum (Keppler et al., 2003 ; Shcheka et al., 2006 ; Rosenthal et al., 2015), et son stockage se fait principalement via des minéraux accessoires tels que la dolomite, la magnésite, le graphite ou le diamant (Dasgupta & Hirschmann, 2010). L'état d'oxydation du manteau supérieur régit la phase sous laquelle le carbone est stocké : dans des conditions assez oxydantes, les phases carbonatées seront stabilisées, sinon, une phase graphite ou diamant prévaut (Frost & McCammon, 2008 ; Stagno & Frost, 2010 ; Foley, 2011 ; Rohrbach & Schmidt, 2011 ; Stagno et al., 2013). Comme expliqué dans la suite de cette introduction, seule la présence de carbonates diminue fortement les températures du solidus de la péridotite.

II.2. Le partage de l'eau entre le liquide magmatique, les minéraux nominalement anhydres et les minéraux hydratés

Initialement contenue dans les principaux minéraux silicatés de la péridotite, nominalement anhydres (appelés NAMs pour « Nominally Anhydrous Minerals»), l'eau a un comportement incompatible lorsque des processus de fusion partielle opèrent et a donc une plus forte affinité pour le liquide magmatique. Cependant, toute l'eau ne va pas dans le liquide et un partage s'effectue entre les NAMs et le liquide magmatique (Aubaud et al, 2004 ; Hirschmann et al., 2005, 2009). Cette notion de partage intervient à travers un coefficient, dit coefficient de partage, noté D , dont la formule générale est la suivante :

$$1. D_i^{A/B} = \frac{[i]^A}{[i]^B},$$

avec i , le composant considéré (ici, H_2O) dont le partage s'opère entre une phase A (minéral) et une phase B (liquide magmatique). Plusieurs études expérimentales ont été réalisées afin de mesurer ces coefficients de partage pour les différents NAMs et de pouvoir quantifier la capacité de stockage moyenne de l'eau dans la péridotite. La mesure de ces différents coefficients de partage permet de pouvoir calculer un coefficient de partage moyen de l'eau entre la péridotite et le liquide magmatique, $D_{H_2O}^{péridotite/liquide\ magmatique}$ (Aubaud et al., 2004 ; Hirschmann et al., 2005, 2009 ; Ardia et al., 2012), selon la formule suivante :

$$2. D_{H_2O}^{péridotite/liquide\ magmatique} = \sum_i D_{H_2O}^{i/liquide\ magmatique} X_i \text{ (à } P \text{ et } T \text{ fixées),}$$

avec i = olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, grenat, spinelle, et X_i la fraction modale du minéral i .

Les proportions modales des minéraux constituant la péridotite sont donc une information essentielle. Elles varient en fonction de la pression et de la température. Typiquement, comme évoqué dans la première partie de cette introduction, une transition se produit au sein de l'assemblage minéralogique de la lithosphère mantellique entre une phase spinelle et une phase grenat. Bien que la transition soit graduelle, et caractérisée par une pente de Clapeyron (dP/dT) >

0, le grenat est globalement la phase stable et majoritaire aux pressions égales ou supérieures à 3 GPa, avec seulement des quantités négligeables de spinelle pour des pressions aux alentours de 3 GPa. Cette distinction a son importance, étant donné que $D_{H_2O}^{spinelle/liquide\ magmatique}$ est négligeable alors que $D_{H_2O}^{grenat/liquide\ magmatique} = 0.003$ (Hirschmann et al., 2009). Les proportions minérales peuvent être bien différentes d'un contexte géodynamique à l'autre. Effectivement, alors que la lithosphère mantellique en domaine océanique est caractérisée globalement par 60% olivine, 21% d'orthopyroxène, 12% de clinopyroxène et 7% de grenat à 3 GPa (Hirschmann et al., 2009), la lithosphère cratonique, pour cette même pression, est constitué essentiellement d'olivine et d'orthopyroxène (85% et 15%, respectivement ; Afonso & Schutt, 2012). La connaissance de $D_{H_2O}^{péridotite/liquide\ magmatique}$ est fondamentale pour prédire l'influence de l'effet de l'eau sur la fusion de la péridotite. Cet effet peut être quantifié via une approche cryoscopique (Hirschmann et al., 1999 ; Aubaud et al., 2004 ; Hirschmann et al., 2009), qui consiste à quantifier la relation entre la quantité de H₂O dissoute dans le liquide et la température de fusion partielle T_{fus} considérée pour obtenir ce liquide, à une pression donnée, par rapport à la température de fusion de la péridotite dans un cas anhydre, $T_{fus}^{péridotite\ anhydre}$. Cette température de fusion de la péridotite hydratée est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$3. \quad T_{fus} = \frac{T_{fus}^{péridotite\ anhydre}}{\left(1 - (R/\Delta\hat{S}) \ln(1 - X_{OH}^{liquide})\right)}$$

avec $X_{OH}^{liquide}$ la fraction molaire de H₂O dans le liquide magmatique considérée dissoute sous forme hydroxyle OH⁻, et $\Delta\hat{S}$ l'entropie molaire de fusion obtenue à partir de l'entropie de fusion par unité de masse, ΔS , via l'équation :

$$4. \quad \Delta\hat{S} = M\Delta S,$$

où M est le nombre de grammes dans une mole de composant silicaté, représentant une moyenne de tous les composants (silicatés) autres que H₂O. Ici, d'après Hirschmann et al. (2009), M vaut 59g/mole sur une base oxyde, qui avec $\Delta S = 0.4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$, donne une valeur pour $\Delta\hat{S}$ de $23.6 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. A partir de cette équation, l'effet de l'eau sur les températures de fusion de la péridotite peut être déduit (figure II-2). Il est cependant important d'insister sur le fait que ces températures de fusion sont calculées, prédites et non mesurées, principalement dû au fait qu'il est très difficile

de quantifier l'influence de quelques centaines de ppm H₂O sur le solidus de la péridotite. Néanmoins ces valeurs permettent de montrer les grandes tendances. De manière générale, l'évolution des conditions pression-température définissant le solidus de la péridotite hydratée suit une tendance plus ou moins similaire à celle du solidus de la péridotite anhydre, avec une augmentation de la température de fusion lorsque la pression augmente. A pression fixée, l'ajout de l'eau dans le système diminue les températures du solidus de la péridotite, et augmente linéairement la teneur en H₂O dans le premier liquide stabilisé au solidus (figure II-3). Cet abaissement des températures de fusion est proportionnel à la teneur en eau présente dans la péridotite, contenue dans les NAMs. Par exemple, la température de fusion de la péridotite anhydre est d'environ 1370°C à 2 GPa, et diminue à 1325°C, puis 1290°C pour des teneurs en H₂O dans la péridotite de 100 et 200 ppm respectivement (figure II-2). Avec augmentation de la teneur en eau dans le système, le solidus de la péridotite affiche un escarpement de plus en plus proéminent vers 90-100 km, qui s'explique par la diminution brutale de $D_{H_2O}^{péridotite/liquide\ magmatique}$ en raison de la stabilisation du grenat aux dépens de l'orthopyroxène et de la diminution de Al₂O₃ dans les pyroxènes (Mierdel et al., 2007 ; Hirschmann et al., 2009). Cette diminution progressive de la température de fusion de la péridotite à pression fixée lorsque la teneur en eau dans la péridotite augmente est liée à la stabilisation de liquides au solidus dont la teneur en eau dissoute augmente progressivement également (figure II-3). Si l'eau est présente en excès, une phase fluide aqueuse peut être présente (hors du comportement supercritique que les systèmes peuvent atteindre sous certaines conditions). Une fois le système saturé, la température de fusion de la péridotite ne peut plus diminuer. Le solidus de la péridotite saturée en eau a été défini dans plusieurs études (Kushiro et al., 1968 ; Green, 1973 ; Millhollen et al., 1974 ; Kawamoto & Holloway, 1997 ; Grove et al., 2006 ; Till et al., 2012 ; Green et al., 2010 ; Green et al., 2014 ; Green, 2015). Le solidus de la péridotite saturée en eau tel que contraint expérimentalement par Green et al. (2010) est représenté en figure II-4. Les solidus obtenus dans les études précédemment mentionnées sont globalement similaires à celui-ci dans leur forme générale, avec une forte diminution de la température lorsque la pression augmente entre 0 et 1.5-3 GPa, avant que cette tendance s'amenuise, s'annule, voire même s'inverse comme représenté en figure II-4.

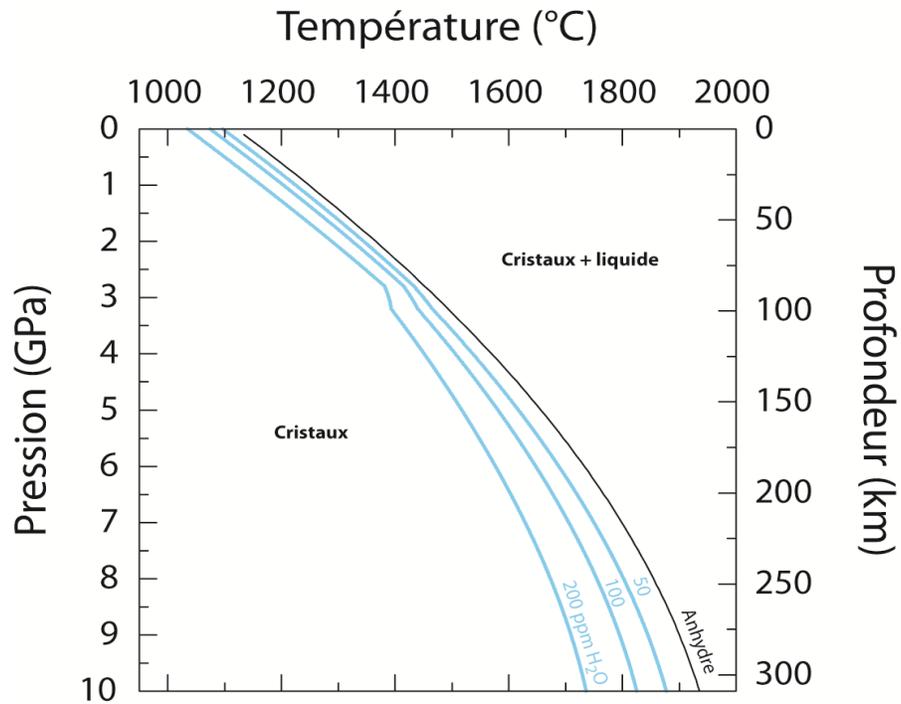


Figure II-2 Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence d'eau (courbes bleues ; Hirschmann et al., 2009). Différentes teneurs en eau sont considérées dans la péridotite, contenues dans les NAMs : 50, 100 et 200 ppm.

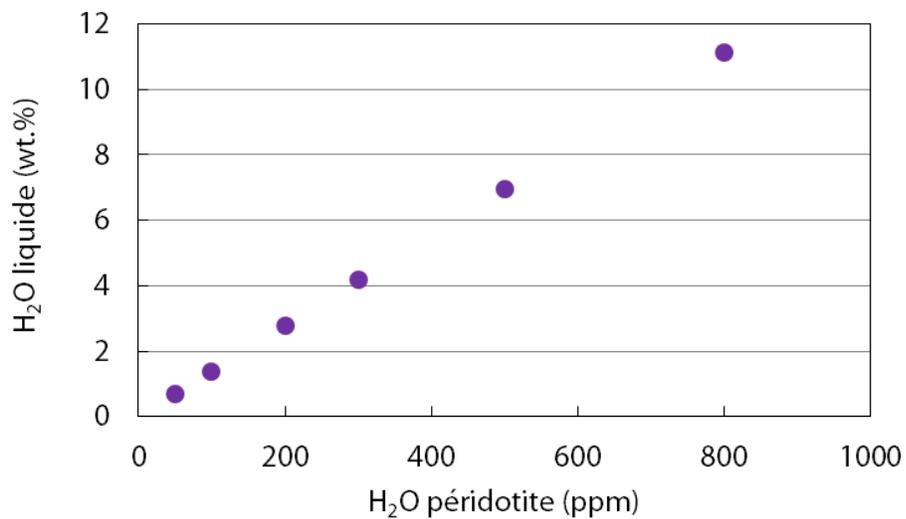


Figure II-3 : Evolution de la solubilité en eau dans le liquide silicaté obtenu au solidus en fonction de la teneur en eau initiale de la péridotite, à 3 GPa (Hirschmann et al., 2009).

Ainsi, le changement dans la pente dP/dT , son évolution aux hautes pressions ainsi que les minima obtenus en température pour le solidus de la péridotite saturée en H_2O sont sujets à des variations plus ou moins importantes entre ces différentes études, que Green et al. (2014) expliquent par deux raisons : une difficulté à distinguer clairement une phase liquide d'une phase fluide (Green et al., 2010, 2014 ; Kovács et al., 2012), et une différence notable dans le ratio H_2O/Na_2O initial de la péridotite influençant sur la stabilisation de la pargasite (amphibole). La pargasite est un minéral hydraté qui contient jusqu'à 1.8 wt.% H_2O et qui est stable sous des pressions inférieures à 3 GPa et des températures inférieures à 1070°C (figure II-4). Sous ces conditions, la pargasite est la phase majeure de stockage de l'eau, rendant alors impossible la présence d'une phase fluide pour des teneurs en eau dans la péridotite inférieures à 1000-4000 ppm (Green et al., 2010, 2014 ; Green, 2015).

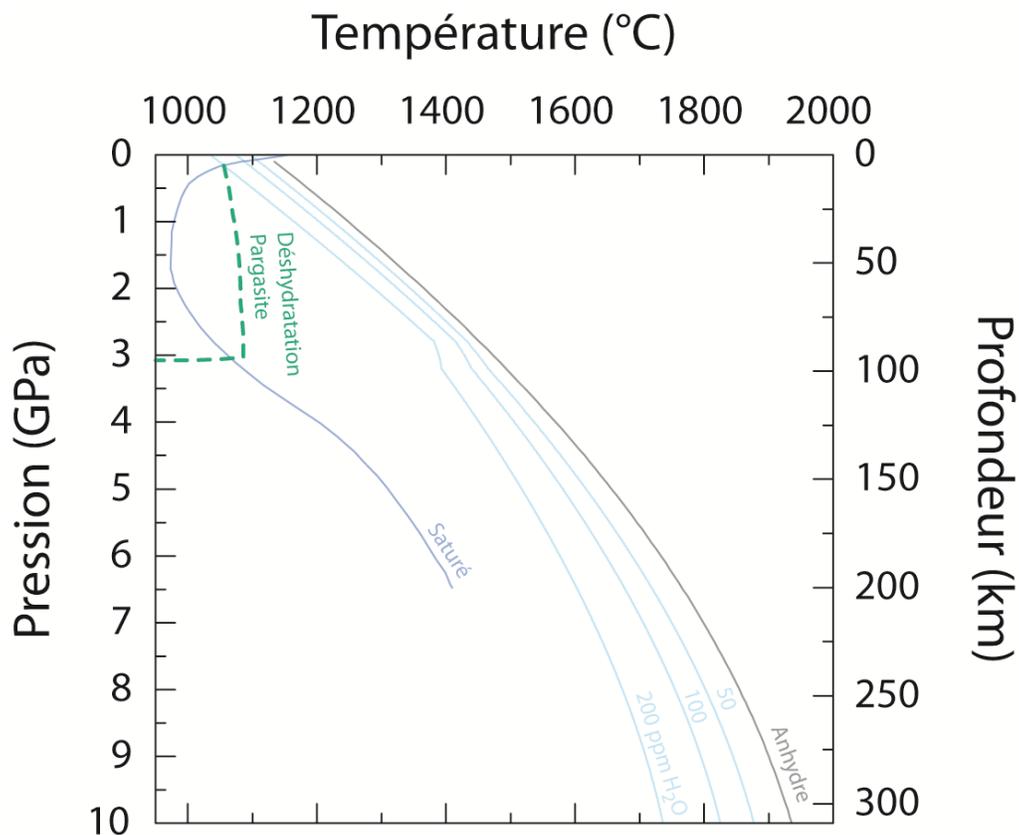
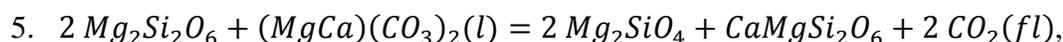


Figure II-4 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence d'eau pour des conditions sous-saturées (courbes bleues ; Hirschmann et al., 2009) et saturées (courbe violette ; Green et al., 2010). La courbe de déshydratation de la pargasite est également reportée (courbe verte en tirets ; Green et al., 2010).

II.3. Le CO₂ dans le manteau supérieur terrestre

L'étude expérimentale sur l'effet du CO₂ dans le manteau supérieur est un travail commencé maintenant il y a plus de 40 ans, avec deux principales équipes pionnières dont les leaders étaient respectivement David H. Eggler et Peter J. Wyllie. Toutes deux ont souligné le changement majeur dans les conditions pression-température du solidus de la péridotite en présence de CO₂ (péridotite carbonatée), aux pressions aux alentours de 2 GPa. Effectivement, la température diminue de près de 300°C entre 1.5 et 2.2 GPa (figure II-5). Cette diminution brutale de la température est nommée « ledge » (Eggler, 1987a,b ; Hammouda & Keshav, 2015), et sépare un domaine de faible pression où le CO₂ est stable sous forme fluide, d'un domaine de plus hautes pressions où le CO₂ est stabilisé sous forme d'un liquide carbonaté. La réaction qui gouverne cette transition dans la phase hôte du CO₂ est une réaction de carbonatation :



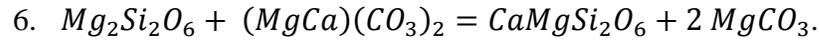
où $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ est le composant enstatite dans l'orthopyroxène, $(\text{CaMg})(\text{CO}_3)_2(l)$ est le composant dolomite du liquide, Mg_2SiO_4 est le composant forstérite dans l'olivine, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ est le composant diopside dans le clinopyroxène (Wyllie & Huang, 1976b ; Eggler, 1978 ; Wallace & Green, 1988 ; Falloon & Green, 1990 ; Dalton & Wood, 1993 ; Moore & Wood, 1998). Cette transition est liée à un changement de spéciation du carbone, où une oxydation de l'espèce moléculaire CO₂ donne l'espèce carbonatée CO₃²⁻. Le ledge sépare alors le solidus de la péridotite carbonatée en deux parties distinctes :

1 – aux pressions < ~2 GPa, le solidus est probablement similaire à celui de la péridotite anhydre en raison de la faible solubilité du CO₂ dans le liquide magmatique ;

2 – aux pressions plus hautes que ~2 GPa, les températures du solidus sont nettement inférieures à celui de la péridotite anhydre, avec plusieurs centaines de degrés de différence.

Dans les conditions subsolidus (température inférieure à celle définissant le solidus de la péridotite en présence de CO₂ pour une pression donnée), le CO₂ est stabilisé sous forme de solides carbonatés, toujours suivant la réaction 5 (i.e. la dolomite dans la réaction n'est plus un composant d'une phase liquide mais celui d'une phase solide) (Newton & Sharp, 1975). A plus haute pression, la composition du solide carbonaté dans l'assemblage subsolidus devient de plus

en magnésien, avec un équilibre s'établissant entre la dolomite, la magnésite ($MgCO_3$) et les pyroxènes, suivant l'équation suivante :



Les divergences entre Eggler et Wyllie s'élèvent dans le débat concernant le mécanisme expliquant cette transition et la diminution brutale de la température associée, et sont résumées brillamment par Hammouda & Keshav (2015).

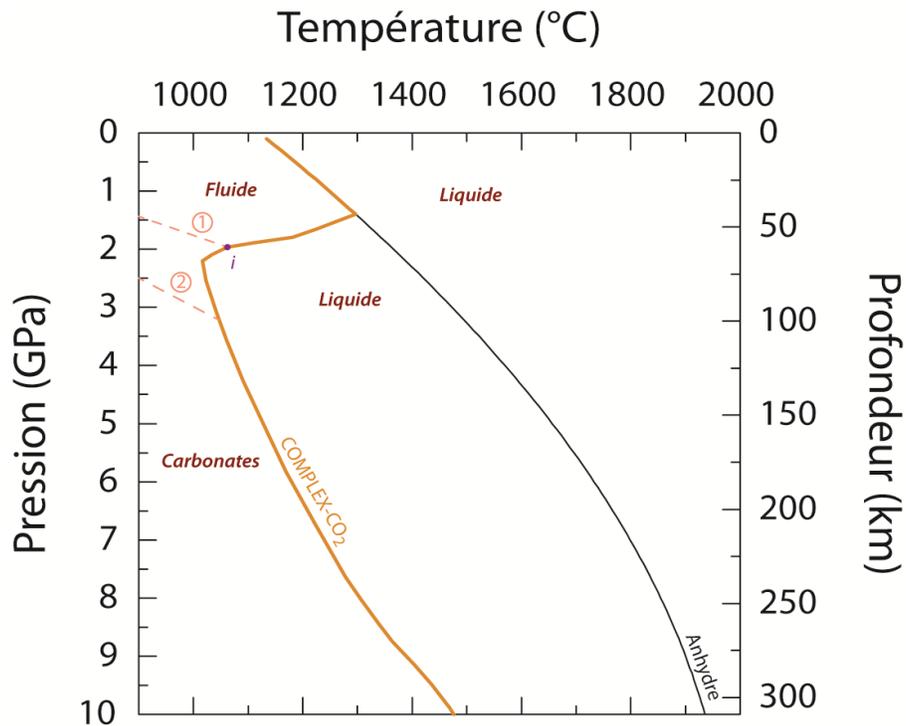


Figure II-5 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence de CO_2 (courbes orange ; modifié d'après Dasgupta, 2013). Le solidus de la péridotite en présence de CO_2 est modifié d'après Dasgupta (2013) pour des pressions inférieures à 2 GPa afin de rejoindre le solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000). Cette modification est basée sur la supposition que le CO_2 sous forme fluide doit avoir une influence négligeable sur le solidus de la péridotite en raison de la faible solubilité du CO_2 dans les liquides basaltiques. La réaction 1 correspond à la transition du CO_2 présent sous forme fluide à basse pression, à sa stabilisation sous formes de solides carbonatés à haute pression (équation 5 dans le texte). Le point « i » est un point invariant, obtenu à l'intersection de la réaction 1 avec le solidus de la péridotite carbonatée. La réaction 2 marque le changement dans la composition de la phase carbonatée solide, passant d'une composition dolomitique $CaMg(CO_3)_2$ à une composition magnésitique $MgCO_3$ (équation 6 dans le texte).

Eggler et collaborateurs expliquent cette transition par une dissolution progressive du CO₂ (phase fluide) dans le liquide avec la pression entre 2 et 3 GPa (Eggler, 1973, 1974, 1975, 1978 ; Eggler et al., 1976). Autrement dit, bien que cette transition soit brutale, le liquide évolue progressivement entre un basalte et une kimberlite, avec une solubilité en CO₂ maximum de 20-25 wt.%. Pour Wyllie et collaborateurs, le ledge est dû à l'existence de la réaction 5 et à son intersection avec le solidus de la péridotite carbonatée, résultant en un point invariant, noté « *i* » en figure II-5, où un liquide carbonatitique avec à peu près 40 wt.% CO₂ coexiste avec de la forstérite, enstatite, diopside, une phase fluide et des carbonates cristallins (Wyllie & Huang, 1975a,b, 1976a,b). La transition entre un liquide globalement basaltique, et ce liquide carbonatitique précédemment évoqué, représente un « saut » compositionnel encore plus important que celui prédit par Eggler et collaborateurs, et cela dans un intervalle de pression plus restreint de quelques kilobars.

Cette transition brutale et abrupte en pression entre deux liquides compositionnellement bien distincts est confirmée par les travaux récents de Keshav & Gudfinnsson (2013) et Novella et al. (2014) dans le système CMAS. De plus, à travers leurs expériences, ces auteurs apportent une lumière nouvelle sur l'origine de ce ledge, en plaçant une contrainte invariante en pression-température sur le solidus de la péridotite carbonatée dans le système simplifié CMAS-CO₂. Cette contrainte est située à la température maximale du solidus de ce système (figure II-6), et consiste en la coexistence de deux liquides immiscibles (un de composition carbonatitique, avec >40 wt.% CO₂, un autre de composition silicaté avec ~7 wt.% CO₂) avec l'assemblage suivant : forsterite-enstatite-diopside-spinelle-vapeur. L'immiscibilité entre les deux liquides (carbonaté et silicaté) serait donc la cause première de l'apparition de ce ledge si l'on en croit ces auteurs.

Quelle que soit la complexité du système chimique considérée, le ledge est une caractéristique du solidus lorsque le CO₂ est présent (figure II-6). Néanmoins, à pression donnée, la température de fusion de la péridotite est généralement de plus en plus faible au fur et à mesure que la complexité du système s'élève (i.e. lorsque le système se rapproche d'un système naturel). Ainsi, à 4 GPa, la température au solidus dans le système CMS-CO₂ est de 1320°C, diminuant à 1290°C avec ajout de l'aluminium (système CMAS-CO₂) et jusqu'à 1080°C dans un système quasi-naturel (Dasgupta, 2013 ; Dasgupta et al., 2013). L'ajout de l'eau dans le système accentue cet effet, avec une température au solidus de 980°C à 4 GPa (Wallace & Green, 1988).

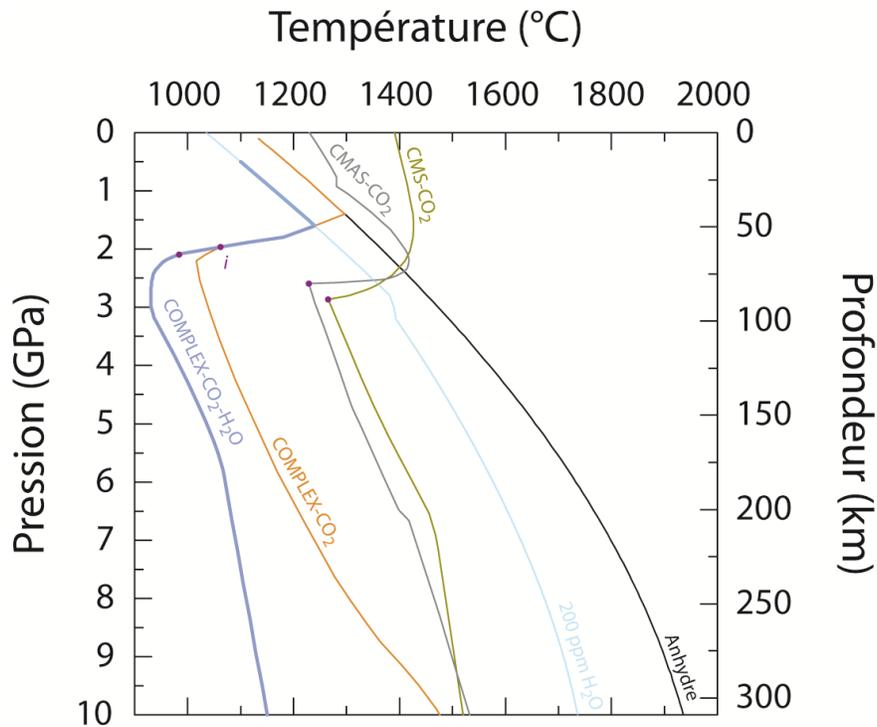


Figure II-6 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence de CO₂ pour des systèmes complexes (courbe orange ; modifié d'après Dasgupta, 2013) et des systèmes simples CMS (courbe verte) et CMAS (courbe grise). Le solidus « CMS-CO₂ » est une combinaison du solidus d'après Dalton & Presnall (1998b) entre 0 et 7 GPa, et le solidus déterminé dans Keshav et al. (2011) aux pressions plus hautes. Le solidus « CMAS-CO₂ » est une combinaison du solidus d'après Keshav & Gudfinnsson (2013) entre 0 et 6.5 GPa, et le solidus d'après Keshav et al. (2011) aux pressions plus hautes. Le solidus de la péridotite carbonatée en présence de H₂O est également reporté (courbe violette), modifié à partir de Wallace & Green (1988) pour des pressions inférieures à 2 GPa afin de rejoindre le solidus de la péridotite hydratée obtenue pour une teneur en H₂O dans la péridotite de 200 ppm (Hirschmann et al., 2009). Cette modification est basée sur la supposition que le CO₂ sous forme fluide doit avoir une influence négligeable sur le solidus de la péridotite en raison de la faible solubilité du CO₂ dans les liquides basaltiques.

La présence du CO₂ sous forme carbonatée est limitée à faible pression par la réaction de carbonatation précédemment évoquée (équation 5), réaction d'oxydation impliquant des conditions de f_{O_2} (i.e. fugacité en oxygène) assez élevées (Brey et al., 1983). Cependant, la f_{O_2} au sein du manteau diminue avec la pression (Frost & McCammon, 2008 ; Foley, 2011), et la spéciation du carbone devient alors une fonction de la profondeur. Effectivement, une transition se produit en profondeur entre une phase solide (ou liquide, selon les conditions pression -

température) carbonatée dans laquelle le carbone est dissout sous forme CO_3^{2-} , et une phase solide carbone réduite, C^0 , graphite ou diamant selon les conditions pression-température (Day, 2012). Cette transition est liée à la réaction du carbone avec l'assemblage silicaté du manteau à péridotite selon la réaction suivante :



Pour résumé, la fusion de la péridotite carbonatée est donc dépendante de deux aspects principaux :

- 1- la f_{O_2} du manteau, qui spécifie sous quelle forme le carbone est stabilisé ;
- 2- les conditions pression-température qui spécifient le solidus de la péridotite carbonatée.

Suivant un profil adiabatique typique d'une ride océanique caractérisé par une température potentielle T_p (i.e. la température à une pression de 1 bar dans un régime adiabatique) de 1350°C , la fusion partielle de la péridotite anhydre sans CO_2 débute vers 2 GPa, et est liée à la position du croisement entre le solidus et le profil adiabatique. Le début de fusion de la péridotite carbonatée en profondeur n'est pas limité par cette position, mais par la f_{O_2} du manteau. Dès lors que cette dernière permet la stabilisation des espèces carbonatées, la fusion peut se produire ; on parle alors de fusion redox (i.e. « redox melting » dans les publications) (Rohrbach et al., 2007 ; Rohrbach & Schmidt, 2011 ; Stagno et al., 2013). Une partie plus ou moins importante du manteau supérieur terrestre peut donc être soumise à la fusion, selon la profondeur à laquelle les carbonates sont stabilisés. Une grande majorité des conditions pression – température du manteau asthénosphérique, définies par différents profils adiabatiques (McKenzie & Bickle, 1988 ; Green & Falloon, 2005 ; Herzberg et al., 2010 ; Dasgupta et al., 2013), sont comprises entre le solidus de la péridotite carbonatée et le solidus de la péridotite anhydre sans CO_2 (figure II-7), engendrant de faibles taux de fusion et produisant de faibles fractions de liquide, généralement inférieures à 1%. Cette fusion est qualifiée dans la littérature de « incipient melting », formant des liquides magmatiques plutôt riches en CO_2 ($\pm \text{H}_2\text{O}$ si présent) alors qu'aux plus hautes températures, la fusion partielle se caractérise par des liquides riches en SiO_2 , plus appauvris en CO_2 (Dasgupta & Hirschmann, 2006 ; Dasgupta et al., 2007, 2013).

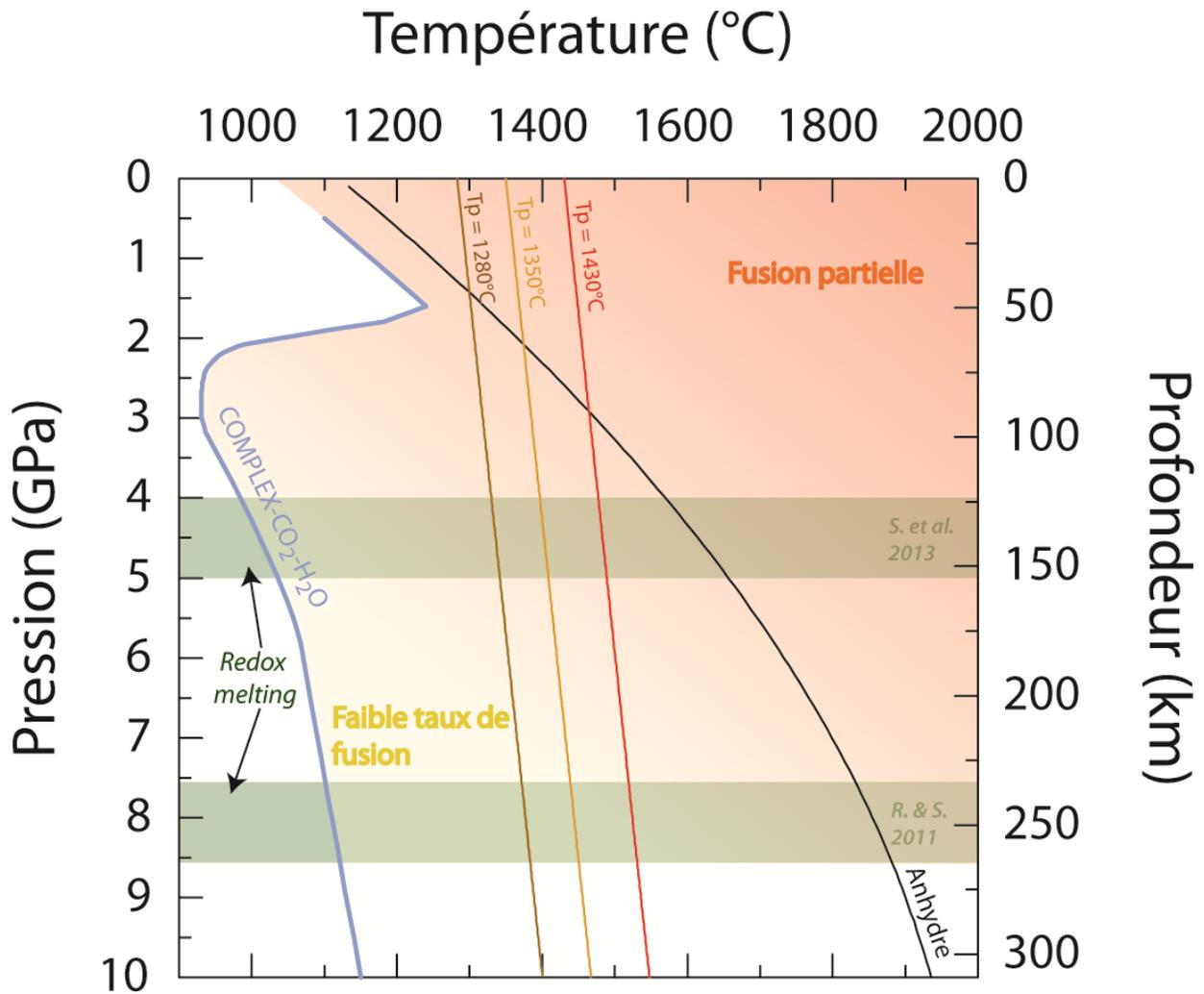


Figure II-7 : Conditions pression-température séparant le domaine de faible taux de fusion (i.e. « incipient melting ») du domaine de fusion partielle. Les solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et de la péridotite carbonatée en présence de H_2O (courbe violette ; modifié d'après Wallace & Green, 1988) sont reportés (plus de détails dans la légende de la figure II-6), ainsi que des profils adiabatiques caractérisés par différentes températures potentielles : $T_p = 1280^\circ C$, $1350^\circ C$ et $1430^\circ C$. Egalement, les domaines de fusion redox comme définis par Rohrbach et al. (2011) et Stagno et al. (2013) sont reportés.

II.4. Implications de la présence de CO₂-H₂O dans le manteau supérieur terrestre : objectifs de cette étude

Cette brève introduction a été l'occasion de démontrer qu'une large gamme de conditions pression – température - f_{O_2} du manteau supérieur permet de stabiliser de faibles fractions de liquides magmatiques riches en CO₂-H₂O. Une variation dans les conditions pression – température – teneurs en CO₂-H₂O dans le manteau peut influencer fortement sur la composition des liquides magmatiques. Contraindre l'évolution de la chimie des liquides magmatiques en présence de CO₂-H₂O est un objectif primordial dans la compréhension de nombreuses problématiques, telles que les conditions de formation des kimberlites, laves riches en CO₂-H₂O observées au niveau des zones de craton et présentant un fort intérêt économique en tant que principaux hôtes des diamants (Agashev et al., 2008), ou les conditions de formation des natro-carbonatites observées à la surface du Oldoinyo Lengai. Outre ces aspects pétrologiques, de nombreuses observations et discontinuités géophysiques trouvent leur origine dans la présence de ces faibles fractions de liquides riches en CO₂ et H₂O au sein du manteau. Ainsi, une étude récente publiée dans la revue Nature (Sifré et al., 2014) explique les anomalies de conductivité électrique observées au niveau de la LAB (« Lithosphere-Asthenosphere Boundary ») par la présence de ces liquides.

Actuellement, un important et inestimable travail expérimental a été réalisé afin de contraindre de mieux en mieux la composition de ces liquides magmatiques en présence de CO₂-H₂O dans les conditions du manteau supérieur terrestre. Le résultat de cet effort considérable est une large base de données expérimentales, avec des expériences réalisées dans une vaste gamme de conditions pression - température - composition. A ce titre, la complexité de cette base de données peut devenir un réel problème lorsque l'on veut essayer de trouver de la cohérence entre ces points, les interpoler, afin de pouvoir ensuite extrapoler et prédire la composition des liquides dans des conditions différentes. L'objectif de cette étude est de comprendre cette base de données expérimentales, sa diversité, et l'utiliser pleinement pour mettre en place un modèle thermodynamique permettant de relier ces points expérimentaux entre eux et de décrire les propriétés du liquide magmatique en présence de CO₂-H₂O, ainsi que d'apporter des réponses aux problématiques précédemment soulevées.

III. Etat de l'art sur la fusion partielle du manteau en présence de CO₂

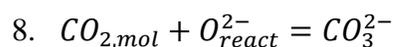
L'introduction de cette étude a souligné le rôle prépondérant de la présence de CO₂, et plus particulièrement de sa spéciation, sur l'abaissement des températures de fusion de la péridotite. L'objectif principal de ce chapitre est de présenter la base de données expérimentales dans sa globalité, en hiérarchisant l'ensemble selon des parties qui décrivent les principaux types d'équilibres considérés dans la calibration des modèles thermodynamiques entrepris dans la suite de cette étude. Une première partie montre l'évolution de la solubilité en CO₂ dans les liquides magmatiques saturés en CO₂ aux pressions inférieures à 2 GPa, en abordant notamment les effets de pression et de composition du liquide, et en introduisant des premières notions thermodynamiques fondamentales à cette étude. Cette partie se distingue des 3 autres parties suivantes, pour lesquelles le CO₂ (lorsque présent dans les études expérimentales) est stabilisé sous formes de carbonates dans les conditions subsolidus. La deuxième partie traite les équilibres cristal-liquide, et plus particulièrement l'équilibre orthopyroxène-olivine-liquide. Cet équilibre est le plus représenté dans la base de données expérimentales, aussi bien pour les données expérimentales obtenues en présence de CO₂ que sans. Les principales variations des oxydes composant le liquide sont analysées comme une fonction des conditions pression – température – complexité du système, et l'effet de l'eau et des alcalins sur la composition du liquide est également discuté. Cette partie met aussi en avant une transition plus ou moins non-linéaire et abrupte entre des liquides carbonatés pauvres en SiO₂, obtenus aux conditions de température proches du solidus, et des liquides silicatés plus appauvris en CO₂ lorsque les températures sont plus élevées. Le caractère de cette transition souligne une non-idéalité dans le mélange entre les espèces carbonatées et silicatées, qui peut se manifester par l'immiscibilité entre deux liquides stables de composition distincte : un liquide silicaté et un liquide carbonaté. Ces données d'immiscibilité font l'objet de la partie 3, alors que la partie 4 évoque les équilibres redox, soit les équilibres entre un liquide plus ou moins riche en CO₂ et une phase minérale C⁰ (graphite ou diamant). Ces données sont très rares dans la littérature mais placent de fortes contraintes sur le comportement du CO₂ dans le liquide, et notamment son comportement thermodynamique.

III.1. Solubilité du carbone dans les liquides magmatiques saturés en CO₂

Aux pressions inférieures à ~2 GPa (si un système naturel est considéré), et pour des températures inférieures à celles définissant le solidus de la péridotite (sèche ou hydratée), le CO₂ est présent sous forme d'une phase fluide (figure II-5). Dans cette étude seront considérées uniquement les données expérimentales allant des termes kimberlitiques jusqu'aux termes basaltiques, dont les teneurs en SiO₂ varient globalement entre 20 wt.% et 55 wt.%, et la phase fluide coexistante est constituée de CO₂ ± H₂O. Aucune espèce réduite, type CH₄ ou CO, n'est présente dans la phase fluide.

Pour des températures typiques d'une ride océanique ou d'un point chaud (figure II-7), un liquide basaltique est produit, plus ou moins alcalin, plus ou moins riche en H₂O, dont la solubilité en CO₂ est inférieure à 1 wt.%.

Dans le liquide basaltique, CO₂ initialement disponible dans la phase fluide se dissout dans le liquide magmatique selon l'équilibre suivant :



où $\text{CO}_{2,mol}$ et CO_3^{2-} sont les formes moléculaires et carbonatées du CO₂ dans le liquide magmatique, et O_{react}^{2-} indique des oxygènes susceptibles de pouvoir réagir avec $\text{CO}_{2,mol}$ afin de former des ions carbonatés. En figure III-1, la solubilité du CO₂ est calculée comme une fonction de la teneur en SiO₂ du liquide magmatique à 1250°C, en utilisant le logiciel VolatileCalc développé par Newman & Lowenstern (2002). Dans ce modèle est considérée que la teneur en alcalins est inversement corrélée avec la teneur en SiO₂ (Dixon, 1997). Ainsi, la solubilité en CO₂ augmente avec la diminution de la teneur en SiO₂ des liquides et avec l'augmentation de la teneur en alcalins.

La solubilité en CO₂ dans la phase liquide est aussi une fonction de la pression (figure III-1), qui définit la fugacité de cette espèce volatile dans la phase fluide, f_{CO_2} , avec :

$$9. f_{\text{CO}_2} = X_{\text{CO}_2(fl)} P \phi_{\text{CO}_2(fl)}$$

où $X_{CO_2(fl)}$ représente la fraction de CO_2 dans la phase fluide, P est la pression totale et $\phi_{CO_2(fl)}$ est le coefficient de fugacité de CO_2 dans la phase fluide. Dans les liquides basaltiques, la solubilité de cette espèce volatile obéit à la loi de Henry :

$$10. f_{CO_2} = kX_{CO_2(l)},$$

où la concentration de CO_2 dissoute dans le liquide magmatique ($X_{CO_2(l)}$) est considérée proportionnelle à son activité dans la phase gazeuse (via la constante k), soit ici sa fugacité f_{CO_2} .

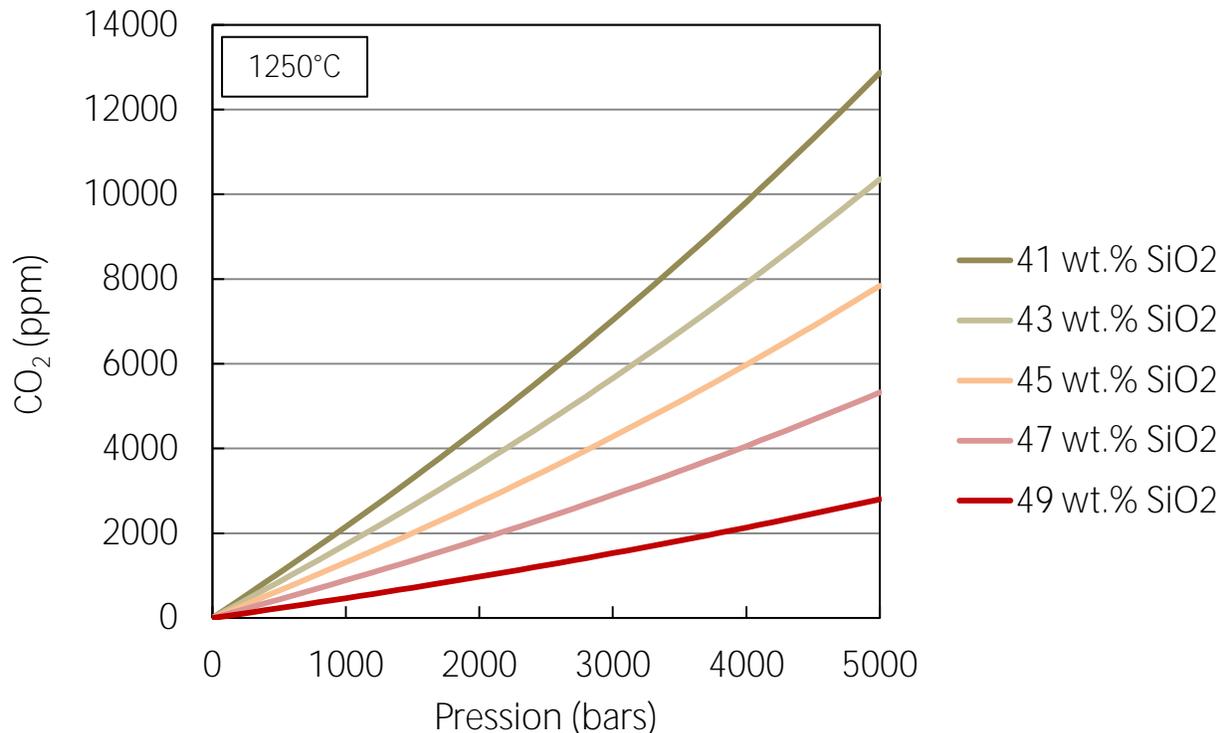


Figure III-1 : Variation de la solubilité du CO_2 (en ppm, soit 10^{-4} wt.%) dans un liquide magmatique en fonction de la pression et de la teneur en SiO_2 du liquide (entre 41 wt.% et 49 wt.%). Les calculs sont effectués en utilisant le logiciel VolatileCalc (Newman & Lowenstern, 2002).

Cependant, la loi de Henry n'est valable que dans le cas de faibles concentrations dissoutes de CO_2 dans la phase liquide, ce qui revient à dire que le coefficient d'activité de CO_2 dans la phase liquide, $\gamma_{CO_2(l)}$, est constant avec la pression pour une composition donnée (les autres composants du liquide sont fixés et varient peu en réponse à la variation de CO_2). Effectivement, bien que

toutes ces notions seront reprises et développées au cours du chapitre suivant, considérons la formule générale de l'activité appliquée au CO₂ dissout dans le liquide, $a_{CO_2(l)}$:

$$11. a_{CO_2(l)} = X_{CO_2(l)} \gamma_{CO_2(l)}.$$

Si le liquide est composé de trois composants i, j et CO₂, le coefficient d'activité de CO₂ peut être formulé via une équation semi-empirique :

$$12. \gamma_{CO_2(l)} = e^{\left(\frac{\left((1-X_{CO_2(l)})^{X_i} W_{CO_2,i} + (1-X_{CO_2(l)})^{X_j} W_{CO_2,j} - X_i X_j W_{ij} \right)}{RT} \right)},$$

avec R , la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), T , la température en kelvin (K), X_i et X_j , les fractions molaires de i et j , respectivement, et W , des paramètres de Margules décrivant des interactions symétriques ($W_{ij} = W_{ji}$) binaires (décrivent les interactions entre deux composants). A température fixée, l'équation 12 montre que les faibles concentrations de CO₂ dissoutes dans le liquide magmatique entraînent une faible variation de $\gamma_{CO_2(l)}$, et donc que $a_{CO_2(l)}$ varie également plus ou moins linéairement avec la pression puisque, en combinant les équations 9, 10 et 11, $a_{CO_2(l)}$ vaut :

$$13. a_{CO_2(l)} = \frac{X_{CO_2(fl)} P \phi_{CO_2(fl)}}{k} \gamma_{CO_2(l)}.$$

où $X_{CO_2(fl)} \approx 1$, et k , $\gamma_{CO_2(l)}$ et $\phi_{CO_2(fl)}$ sont quasi constants.

Avec la diminution de la teneur en SiO₂ du liquide magmatique jusqu'à atteindre des termes carbonatitiques, en passant par des termes intermédiaires kimberlitiques, la solubilité en CO₂ devient très importante, jusqu'à plus de 40 wt.% (figure III-2). Dans les basses pressions, entre 0 et 4000 bars, l'effet de pression sur la solubilité de CO₂ dans les liquides magmatiques devient de moins en moins linéaire avec la diminution de SiO₂ (recalculée sur une base anhydre et sans CO₂). La solubilité de CO₂ s'éloigne donc progressivement d'une loi de Henry, et $\gamma_{CO_2(l)}$ peut donc varier de plus en plus significativement avec la chimie du liquide ce qui correspond à des variations dans l'énergie libre d'excès de mélange entre les espèces de moins en moins négligeables.

Toute cette analyse permet de mettre en évidence les premiers signes d'un mélange non idéal entre les espèces silicatées et carbonatées au sein du liquide magmatique, et de l'importance de bien modéliser le coefficient d'activité d'un composant pour la bonne description des relations activité-composition.

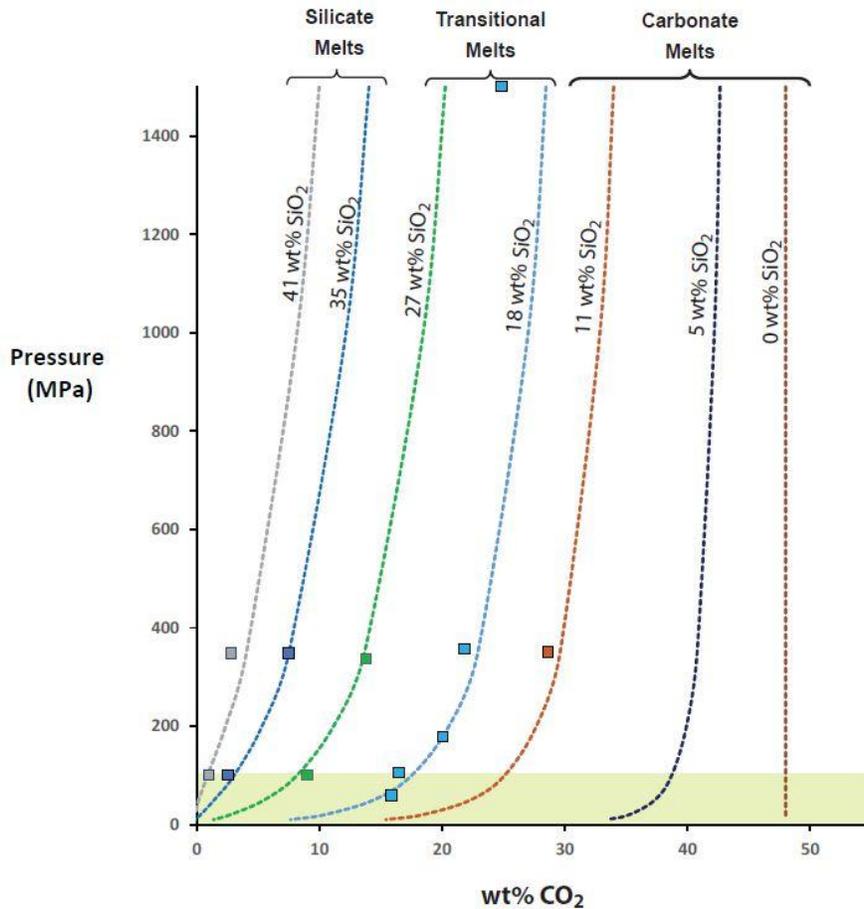


Figure III-2 : Solubilité en CO₂ dans les liquides haplo-kimberlitiques modélisée comme une fonction de la pression, pour une composition de liquide variant entre 0 et 41 wt.% SiO₂. Le liquide coexiste avec une phase fluide CO₂. Des points expérimentaux sont également reportés, dont les couleurs correspondent à la composition de la courbe de même couleur (d'après Moussallam et al., 2015).

III.2. Composition des liquides magmatiques en coexistence avec olivine-orthopyroxène(-clinopyroxène)

Pour des pressions approximativement supérieures à 2 GPa, les liquides carbonatitiques (< 20 wt.% SiO₂, selon la classification dans Le Maitre et al., 2002) sont stabilisés au solidus de la péridotite en présence de CO₂ ± H₂O (Wallace & Green, 1988 ; Dalton & Wood, 1993 ; Dalton & Presnall, 1998a,b ; Stagno & Frost, 2010 ; Dasgupta & Hirschmann, 2006 ; Dasgupta et al., 2007 ; Brey et al., 2008 ; Dasgupta et al., 2013). Ces liquides carbonatitiques sont des compositions plus ou moins intermédiaires entre les différents pôles carbonatés purs : CaCO₃, MgCO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, FeCO₃ (pour les principaux), étant donné que les températures de fusion de ces derniers sont très élevées (figure III-3) et que seulement des solutions solides entre eux dans différentes proportions permettent d'abaisser considérablement ces températures de fusion (Buob et al., 2006 ; Shatskiy et al., 2015).

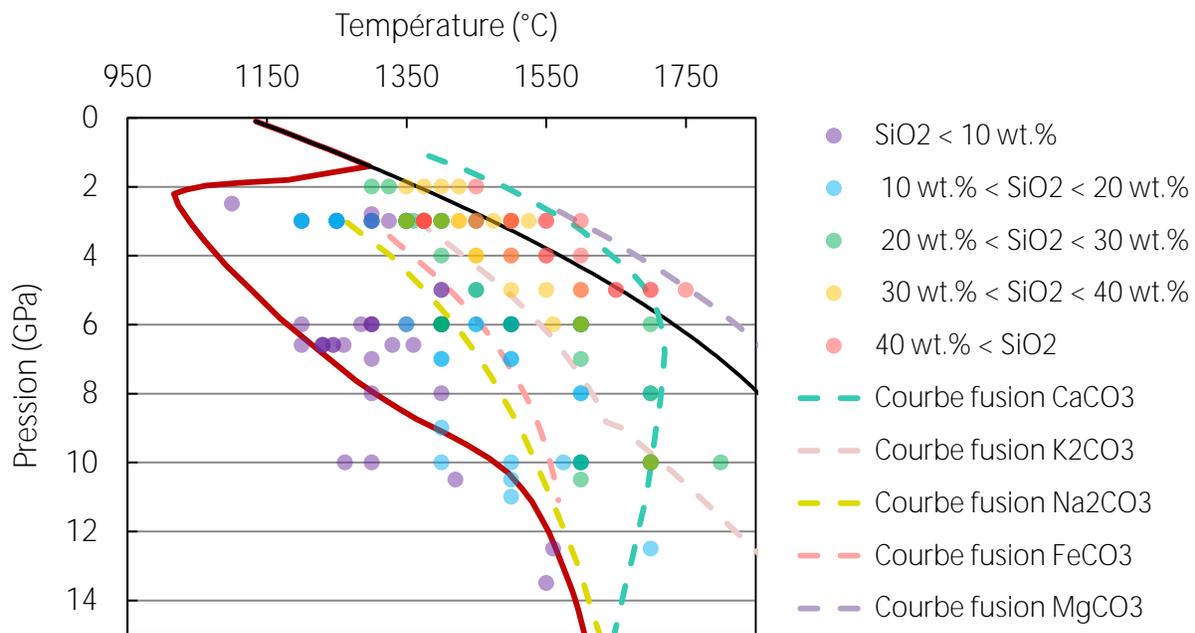


Figure III-3 : Conditions pression-température des points expérimentaux obtenus dans un système complexe anhydre en présence de CO₂, avec les températures du solidus de la péridotite anhydre avec CO₂ (Dasgupta, 2013) et sans CO₂ (Hirschmann, 2000). Les courbes de fusion des carbonates purs sont d'après Li (2015 ; CaCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃), Tao et al. (2013 ; FeCO₃) et Katsura & Ito (1990 ; MgCO₃).

La composition chimique des liquides magmatiques varie entre deux pôles majeurs : un pôle carbonatitique, qui contient plus de 30-40 wt.% de CO₂ avec moins de 20 wt.% de SiO₂, et un pôle silicaté, à tendance basanitique (Dasgupta et al., 2007), avec des teneurs en SiO₂ supérieures à 40 wt.% et des concentrations en CO₂ généralement inférieures à 10 wt.%.

La composition des liquides magmatiques est une fonction de la température et de la pression (figure III-4), avec une diminution globale de la teneur en SiO₂ lorsque la température diminue ou la pression augmente, et cela quel que soit les systèmes considérés : simples ou complexes, hydratés ou non, avec ou sans CO₂. Tout comme pour SiO₂, la pression entraîne une diminution de la teneur en Al₂O₃ dans le liquide (figure III-5A). L'effet de la température est moins linéaire, malgré une diminution globale de Al₂O₃ dans les liquides avec une augmentation de la température (figure III-5B). Cette évolution de la teneur en Al₂O₃ comme une fonction de la température et de la pression est liée au champ de stabilité du grenat, principale phase alumineuse pour des pressions supérieures à ~2.5-3 GPa. Avec augmentation de la pression, le grenat devient de plus en plus stable, de plus en plus présent (Walter, 1998). A pression fixée, une augmentation de la température entraîne une augmentation du degré de fusion des phases solides silicatées. Le grenat est l'une des premières phases à disparaître, indépendamment de la présence ou non de CO₂ dans le système (Walter, 1998 ; Dasgupta et al., 2007). Sa fusion progressive entraîne une augmentation de la teneur en Al₂O₃ dans le liquide, et lors de sa disparition complète du système, l'augmentation de la température entraîne une dilution de Al₂O₃ par des apports progressifs de SiO₂, mais aussi de FeO et MgO (figure III-6) qui vont être liés à la fusion de l'orthopyroxène puis de l'olivine aux plus hautes températures (Takahashi, 1986 ; Baker & Stolper, 1994 ; Pickering-Witter & Johnston, 2000 ; Wasylenki et al., 2003 ; Dasgupta et al., 2007 ; Tenner et al., 2012). Alors que la plupart des points expérimentaux suivent globalement une même tendance quel que soit le système chimique de base considéré, certains points se situent en dehors. Dans le cas du FeO (figure III-6B), les points marginaux sont liés à des systèmes plus oxydants (Brey et al., 2008, 2011). Les points riches en MgO, situés en dehors de la tendance principale dans la figure III-6A, ont été synthétisés dans des systèmes sans CaO (Stagno & Frost, 2010).

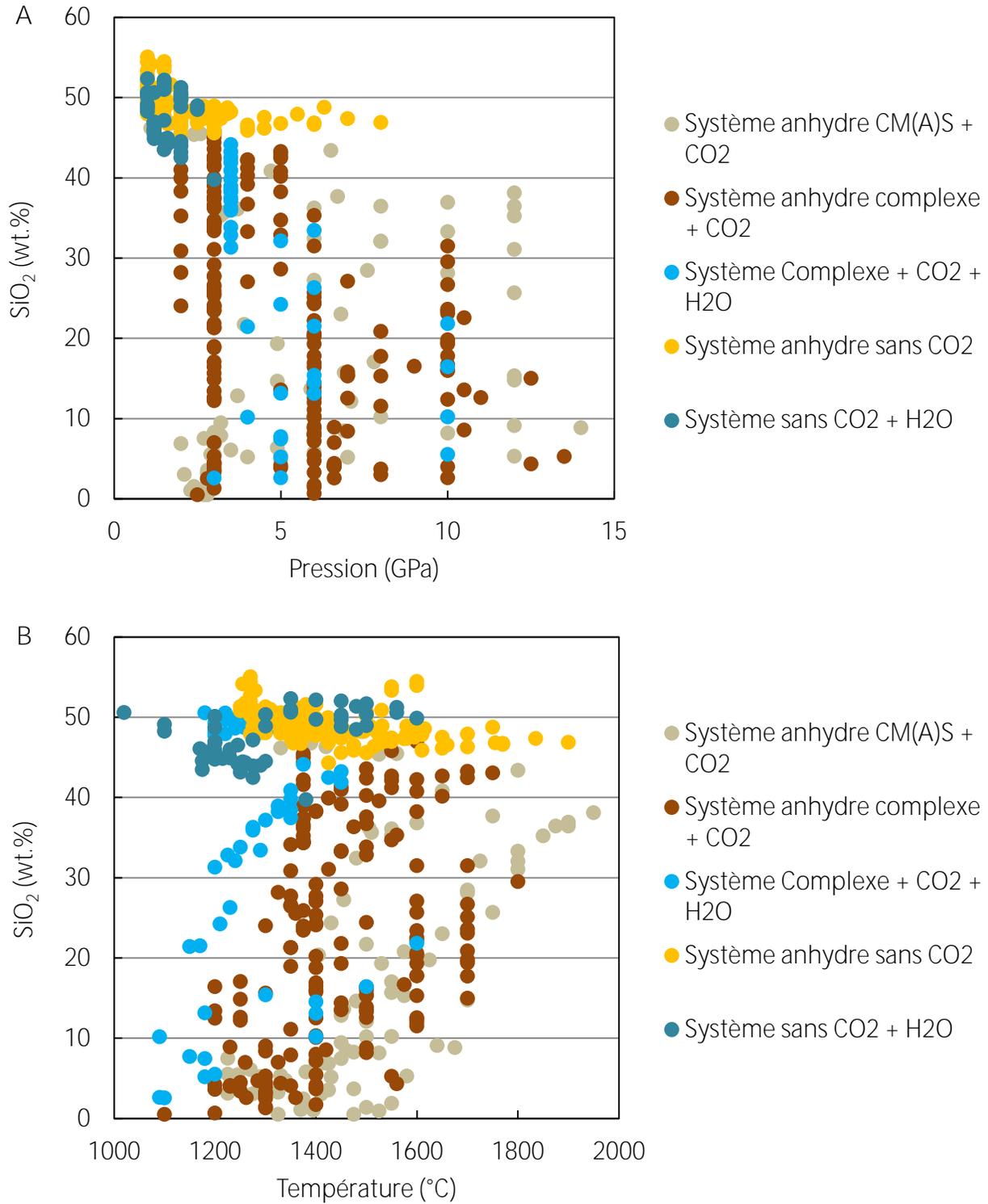


Figure III-4 : Teneur en SiO_2 des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction (A) de la pression et (B) de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité.

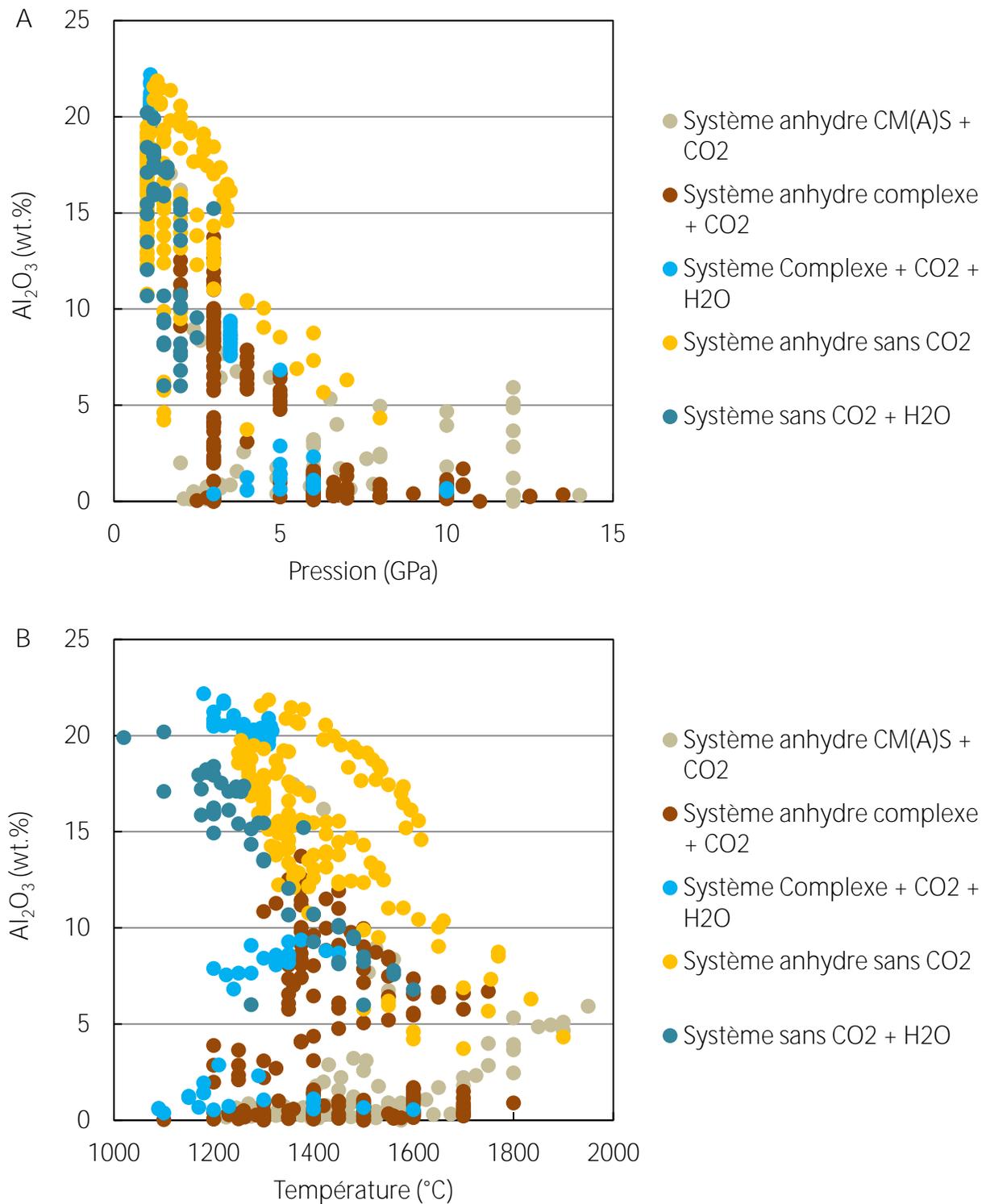


Figure III-5 : Teneur en Al_2O_3 des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction (A) de la pression et (B) de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité.

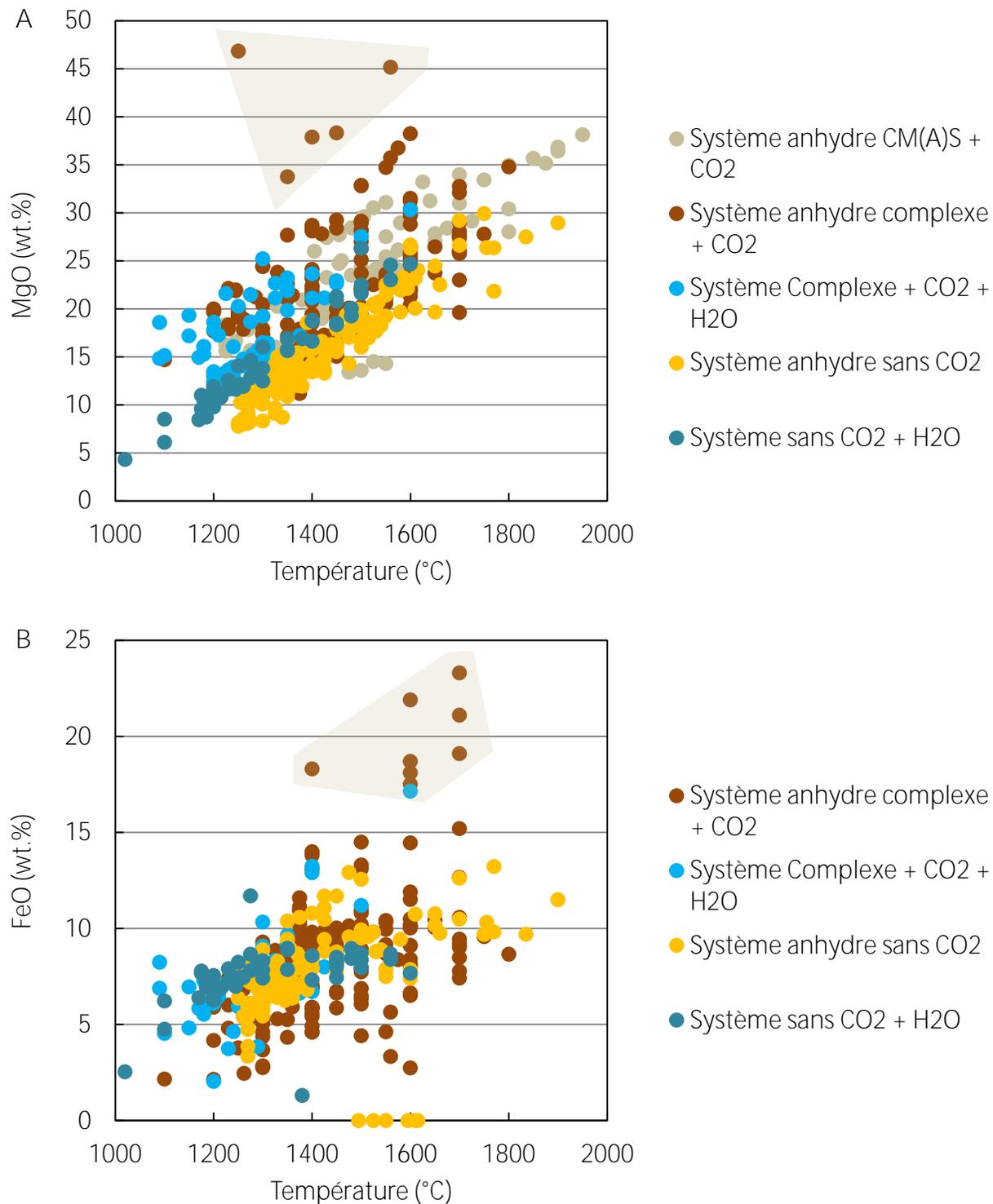


Figure III-6 : Teneur (A) en MgO et (B) en FeO des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité. Les encadrés délimitent les points qui sont trop éloignés de la tendance globale affichée pour chaque oxyde.

Le rapport molaire CaO/MgO montre une forte variation avec la pression (Dalton & Wood, 1993), plus particulièrement pour les liquides carbonatitiques aux teneurs en SiO₂ < 10 wt.% (Hammouda & Keshav, 2015) où ce rapport peut monter jusqu'à 2-2.5 aux pressions ≤ 3 GPa, et diminuer jusqu'à des valeurs inférieures à 1 au-delà de 10 GPa (figure III-7).

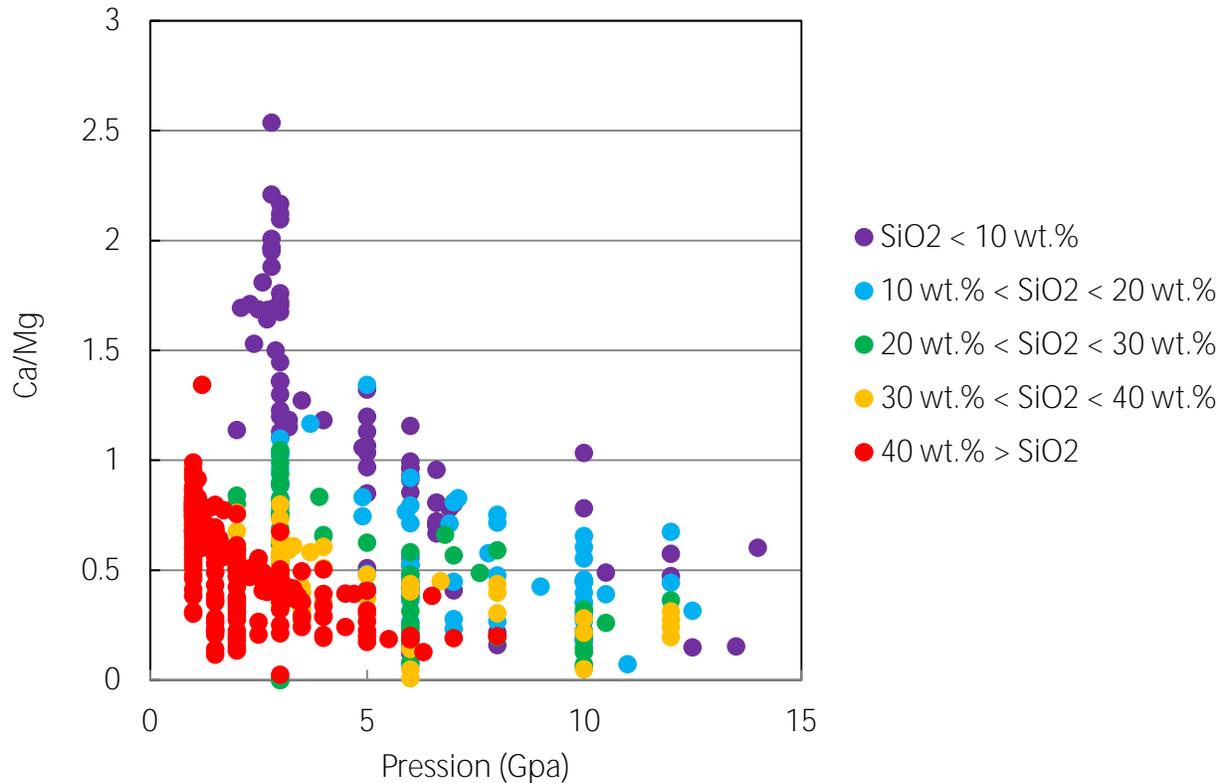
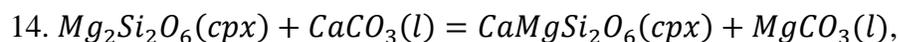


Figure III-7 : Effet de la pression sur le rapport molaire CaO/MgO dans les liquides expérimentaux en équilibre avec olivine et orthopyroxène. Une distinction est faite entre les différents points expérimentaux en fonction de leur teneur en SiO₂.

Cette évolution est liée à la transition progressive d'un assemblage à olivine+orthopyroxène, à un assemblage à olivine+ clinopyroxène en diminuant la pression (Dalton & Wood, 1993 ; Moore & Wood, 1998). Une autre façon de comprendre cette variation du rapport CaO/MgO est de regarder l'évolution du coefficient de partage K_d de la réaction suivante :



soit la réaction de partage de CaO-MgO entre la phase clinopyroxène et le liquide magmatique. Dalton & Wood (1993) reportent que K_d de cette réaction, qui vaut :

$$15. K_d = \frac{X_{MgCO_3}^{liquide} X_{CaMgSi_2O_6}^{cpx}}{X_{CaCO_3}^{liquide} X_{Mg_2Si_2O_6}^{cpx}},$$

doit diminuer avec une diminution de la pression selon les calculs thermodynamiques basés sur les phases carbonatées solides, allant donc dans le sens d'une augmentation de CaCO₃ dans le liquide.

L'addition d'H₂O diminue fortement les températures du solidus de la péridotite (partie II.2.), mais influence également la composition des liquides magmatiques. Dans les systèmes sans CO₂, l'effet de l'eau sur la composition du liquide varie en fonction de la pression et n'est pas le même pour une péridotite à spinelle et pour une péridotite à grenat (Tenner et al., 2012). Des expériences faites à 1 GPa, donc dans le champ de stabilité du spinelle, ont montré que l'eau dissoute dans le liquide favorisait une augmentation de la teneur en SiO₂ du liquide (sur une base anhydre) en comparaison à leurs homologues dans un système anhydre (Hirose & Kawamoto, 1995 ; Gaetani & Grove, 1998). Dans le champ de stabilité du grenat, l'inverse se produit (Tenner et al., 2012). De manière générale, l'analyse de l'ensemble des données hydratées montre une évolution de la teneur en SiO₂ inversement corrélée avec la teneur en H₂O dans le liquide (figure III-8).

Les données sur la fusion de la péridotite carbonatée en présence de H₂O sont assez rares, et pour aucune d'entre elles les teneurs en CO₂ et H₂O sont mesurées. Ainsi, ces concentrations peuvent seulement être estimées par bilan de masse lorsque les études le permettent (Massuyeau et al., 2015 ; partie V.2.). La somme de CO₂ et H₂O (obtenue par différence à 100 de la somme des oxydes) se situe dans la même tendance que celle définie en figure III-8 (figure III-9A), ainsi que dans celle définie par l'évolution de la teneur en SiO₂ comme une fonction de la teneur en CO₂ en figure III-11 (figure III-9B).

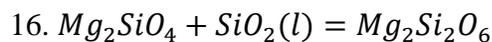
Tout comme dans le cas des données en présence de CO₂ et H₂O, les données riches en alcalins (Na₂O + K₂O) sont assez rares. Brey et al. (2011) ont réalisé des expériences à hautes pressions (6 – 10 GPa) dans des systèmes péridotitiques carbonatés riches en K₂O. Une corrélation inverse est observée entre SiO₂ et K₂O dans le liquide magmatique, ce dernier étant plus concentré dans les liquides carbonatitiques. Cette tendance peut être observée en figure III-10, représentant

l'évolution de la teneur en SiO₂ comme une fonction de la teneur en alcalins Na₂O + K₂O pour tous les liquides magmatiques présents dans la base de données expérimentales et affichant des teneurs minimum > 3 wt.% pour cette somme (82 points expérimentaux). La tendance globale confirme l'analyse faite pour l'étude de Brey et al. (2011).

La transition entre le pôle carbonaté et le pôle silicaté est linéaire lorsque l'on observe l'évolution de la teneur de SiO₂ en fonction de CO₂ (figure III-11), avec une pente qui est proche de -1 aussi bien dans les systèmes simples que complexes. Ainsi, bien que la complexité chimique du système influence grandement les températures de fusion de la péridotite (partie II.3.), la variation de CO₂ en fonction de SiO₂ est similaire entre les systèmes chimiques simplifiés et complexes (figure III-11). Cependant, à pression égale, un liquide avec les mêmes teneurs en CO₂ et SiO₂ dans un système simplifié est obtenu à une température plus importante que dans un système complexe. Tout comme pour les différences de température des solidus, l'origine de ce décalage en température est liée à la présence ou non des alcalins, FeO ou encore TiO₂.

Cette relation inverse entre CO₂ et SiO₂ résulte en parti d'un effet de dilution. A pression fixée, le liquide carbonatitique stabilisé au solidus va s'enrichir progressivement en SiO₂ avec la température suite à la fusion progressive des minéraux silicatés (Dasgupta et al., 2007 ; figure III-12A), alors que le CO₂ va suivre une tendance inverse.

Tous ces liquides analysés coexistent avec de l'olivine et de l'orthopyroxène, et l'existence de cet assemblage tamponne l'activité de SiO₂ dans le liquide magmatique via l'équilibre suivant :



où Mg_2SiO_4 est le composant forstérite dans l'olivine, $Mg_2Si_2O_6$ est le composant enstatite dans l'orthopyroxène, et $SiO_2(l)$ est le composant silice du liquide magmatique. A partir de cet équilibre chimique, l'activité de SiO₂(l) ($a_{SiO_2(l)}$) peut être calculée en utilisant différentes bases de données thermodynamiques (partie V.2. ; détails dans la légende de la figure III-12). En considérant que SiO₂(l) se comporte comme un composant idéal et se mélange de façon idéale avec les autres composants du liquide, son activité est égale à sa fraction molaire, soit :

$$17. a_{SiO_2(l)} = X_{SiO_2(l)}$$

Les résultats de ce mélange idéal à 3 GPa et pour une température variant entre 1250 et 1600°C sont reportés en figure III-12B.

Indépendamment de la base de données expérimentales utilisée, cette dilution ne se fait pas au travers d'un mélange idéal entre les différentes espèces mises en jeu. Au contraire, comme souligné pour les notions de solubilité de CO₂ dans les liquides kimberlitiques, de fortes contributions énergétiques d'excès sont exigées au sein du liquide, principalement liées au mélange entre SiO₂ et CO₂ qui est clairement non idéal (figure III-12B). A pression fixée, cette non-idéalité s'exprime également à travers une transition non linéaire entre un liquide carbonatitique et un liquide silicaté riche en CO₂ (Dasgupta et al., 2007 ; figure III-12A). Dans un intervalle de moins de 50°C, le liquide passe de ~7 wt.% SiO₂ à une teneur en SiO₂ légèrement supérieure à 20 wt.%. Un écart similaire en SiO₂ (entre 20 et 35 wt.%) est obtenu entre 1350 et 1525 °C, soit presque le triple de l'écart de température décrit précédemment. Cette transition entre un liquide très riche en CO₂ et un liquide intermédiaire est lié au début de fusion des phases solides silicatées (Dasgupta et al., 2007), dont le « solidus » est caractérisé par des températures plus faibles que le solidus de la péridotite anhydre sans CO₂ (Hirschmann, 2000), avec une différence d'environ 120 °C à 3 GPa.

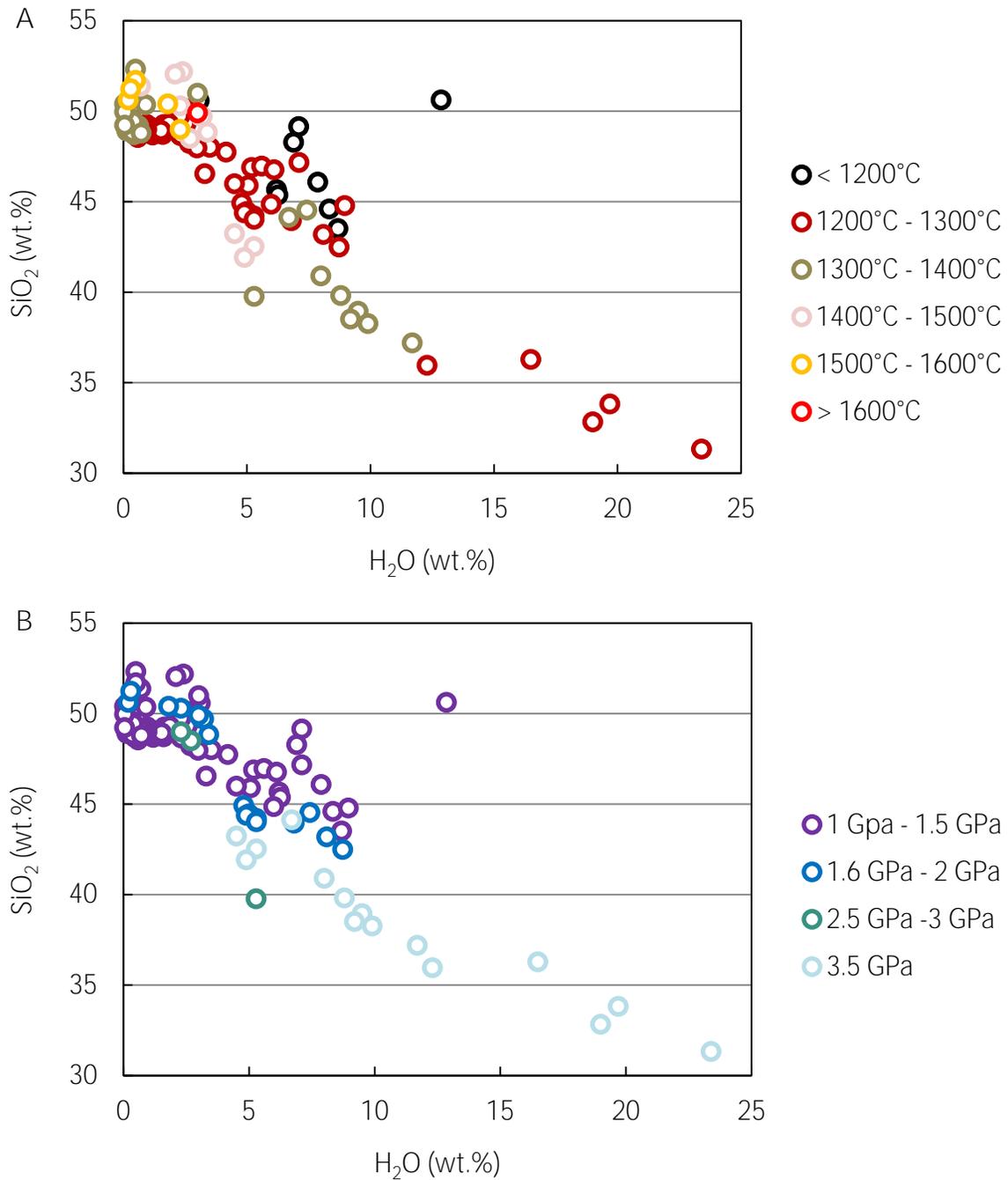


Figure III-8 : Evolution de la teneur en SiO₂ en fonction de la teneur en H₂O des liquides expérimentaux aux teneurs nulles ou faibles (< 3 wt.%) en CO₂. Une distinction est faite entre les points expérimentaux basée sur (A) la température ou (B) la pression. La base de données expérimentales représentée est : Hirose & Kawamoto (1995), Gaetani & Grove (1998), Falloon & Danyushevsky (2000), Parman & Grove (2004), Grove et al. (2006), Liu et al. (2006), Tenner et al. (2012). Les points à 3.5 GPa sont de Tenner et al. (2012), dont les teneurs en CO₂ dans le liquide sont < 3 wt.%. Les liquides expérimentaux de Liu et al. (2006) à 1.1 GPa ont des teneurs en H₂O < 1 wt.%.

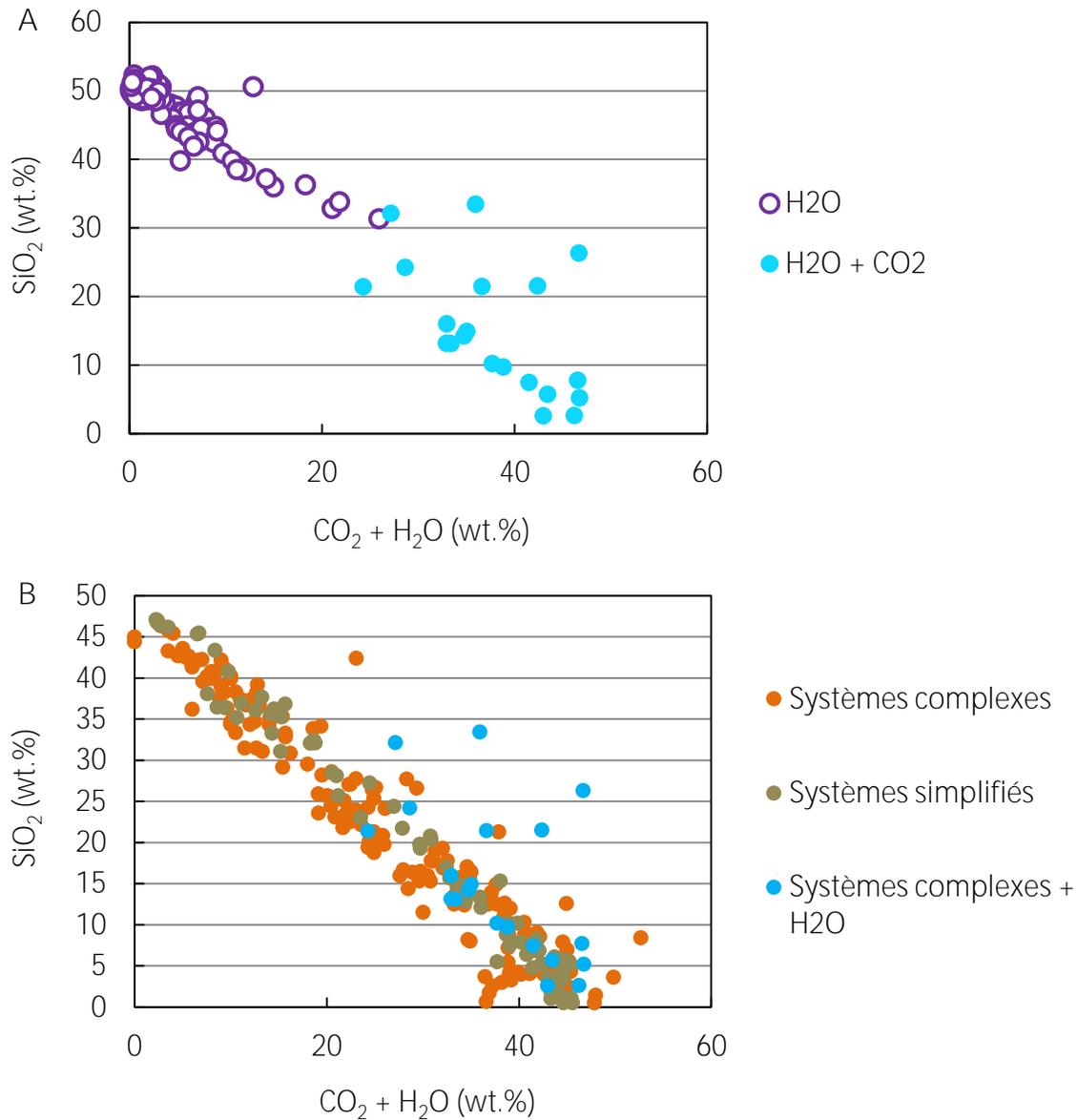


Figure III-9 : Evolution de la teneur en SiO₂ en fonction de la teneur en CO₂+H₂O. Pour les deux figures, la base de données expérimentales représentée pour les systèmes riches en CO₂ et H₂O (« H₂O + CO₂ » en figure (A), « Systèmes complexes + H₂O » en figure (B)) est : Thibault et al. (1992), Brey et al. (2009), Foley et al. (2009), Girsch et al. (2011). (A) La base de données expérimentales représentée pour les points « H₂O » est : Hirose & Kawamoto (1995), Gaetani & Grove (1998), Falloon & Danyushevsky (2000), Parman & Grove (2004), Grove et al. (2006), Liu et al. (2006), Tenner et al. (2012). Les points à 3.5 GPa sont de Tenner et al. (2012), dont les teneurs en CO₂ dans le liquide sont < 3 wt.%. Les liquides expérimentaux de Liu et al. (2006) à 1.1 GPa ont des teneurs en H₂O < 1 wt.%. (B) Les points « Systèmes simplifiés » (CMS + CMAS) et « Systèmes complexes » représentent les liquides magmatiques anhydres obtenus en présence de CO₂.

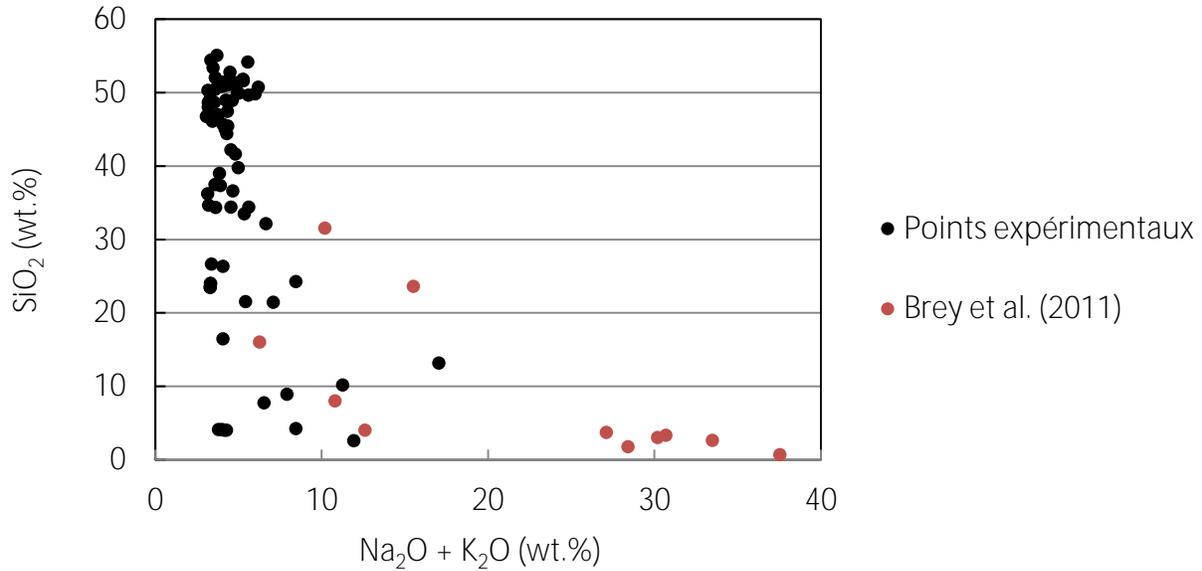


Figure III-10 : Evolution de la teneur en SiO_2 (wt.%) comme une fonction de la teneur en alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) pour les liquides magmatiques avec $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 3$ wt.%. Une distinction est faite entre les expériences de Brey et al. (2011) et le reste des points expérimentaux concernés.

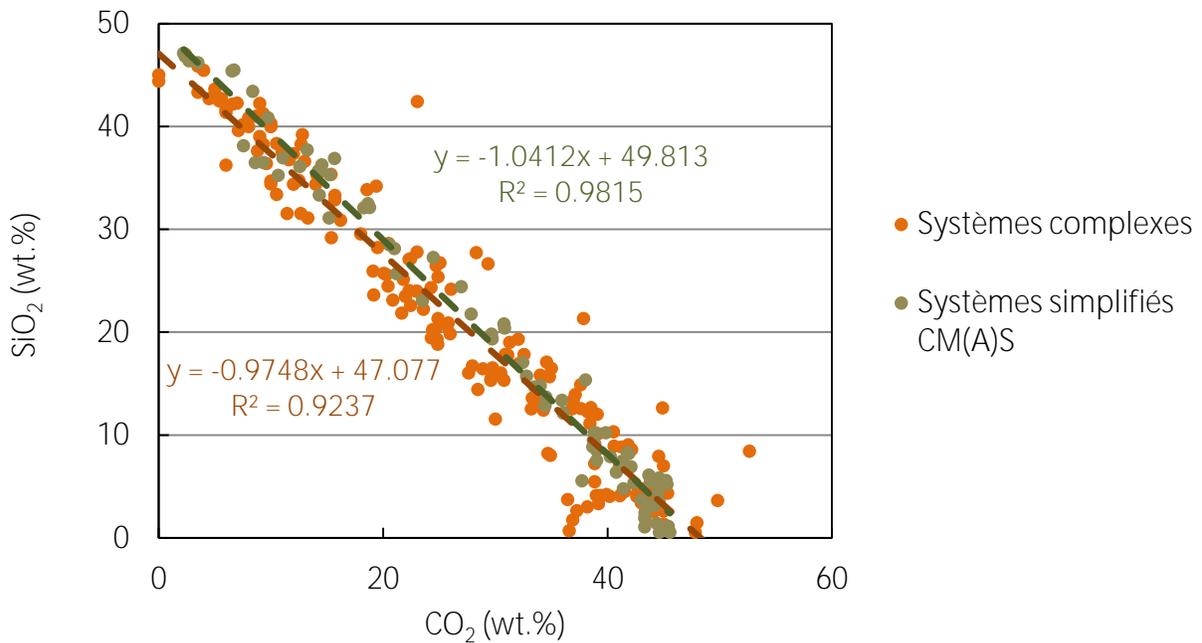


Figure III-11 : Evolution de la teneur en SiO_2 en fonction de la teneur en CO_2 pour les systèmes simplifiés (CMS + CMAS) et complexes en présence de CO_2 . La teneur en CO_2 est calculée par la différence à 100 du total des autres oxydes ou par bilan de masse. Un fit linéaire est également reporté pour chaque type de système, avec son équation correspondante.

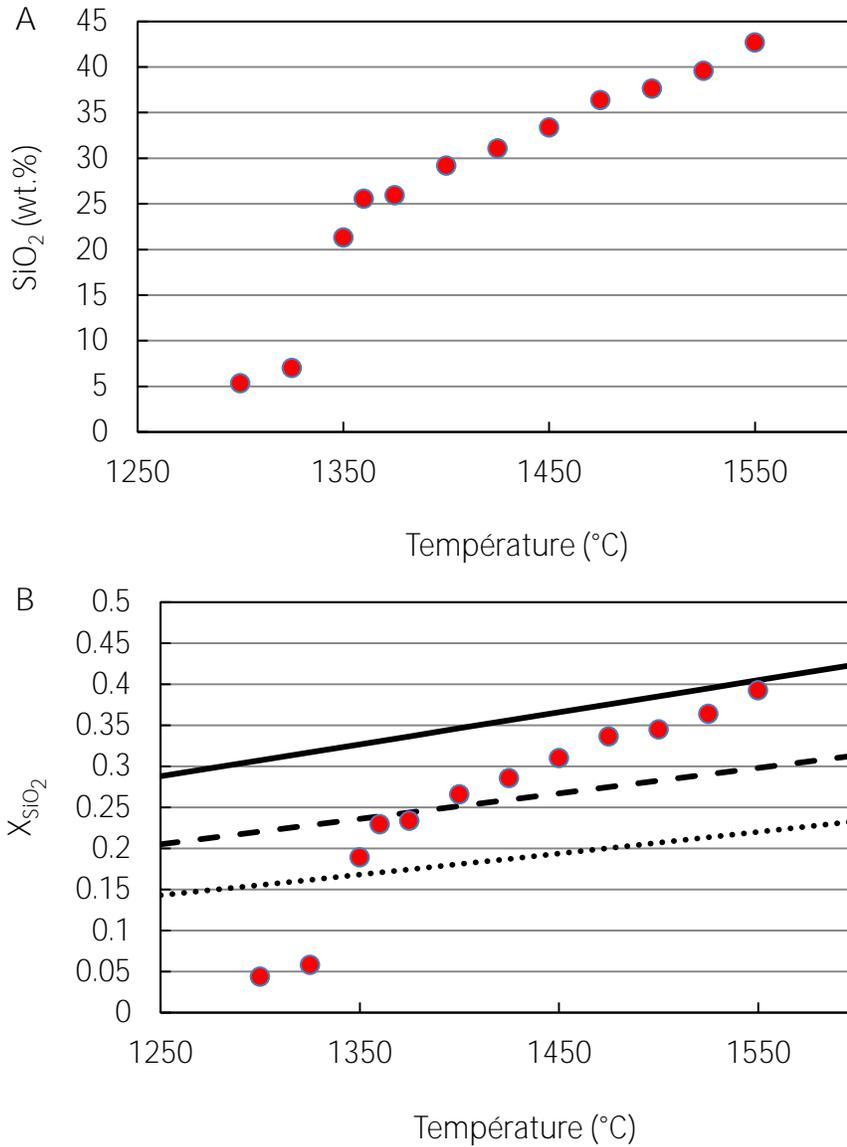


Figure III-12 : (A) Concentration en wt.% et (B) fraction molaire de SiO₂ du liquide coexistant avec un assemblage olivine-orthopyroxène, dans les expériences de Dasgupta et al. (2007). (B) Les fractions molaires en SiO₂(l) prédites par un mélange idéal ($a=X$) sont également reportées comme une fonction de la température, et calculées d'après les données thermodynamiques de Ghiorso et al. (2002 ; trait en tiretés), Holland & Powell (2011 ; trait en pointillés) et Massuyeau et al. (2015 ; trait plein). Le rapport $a_{En\%}/a_{Fo}$ est considéré pour être égal à 1.

III.3. Immiscibilité entre les liquides carbonatés et les liquides silicatés

Toutes ces indications de non-idéalité dans le mélange entre les composants silicatés et les composants carbonatés, ainsi que les fortes contributions énergétiques d'excès associées, témoignent de liquides qui doivent être plus ou moins proches des conditions d'immiscibilité. Cette immiscibilité se traduit par la coexistence de deux liquides à composition distincte : un liquide globalement silicaté et un second liquide plutôt carbonatitique (figure III-13).

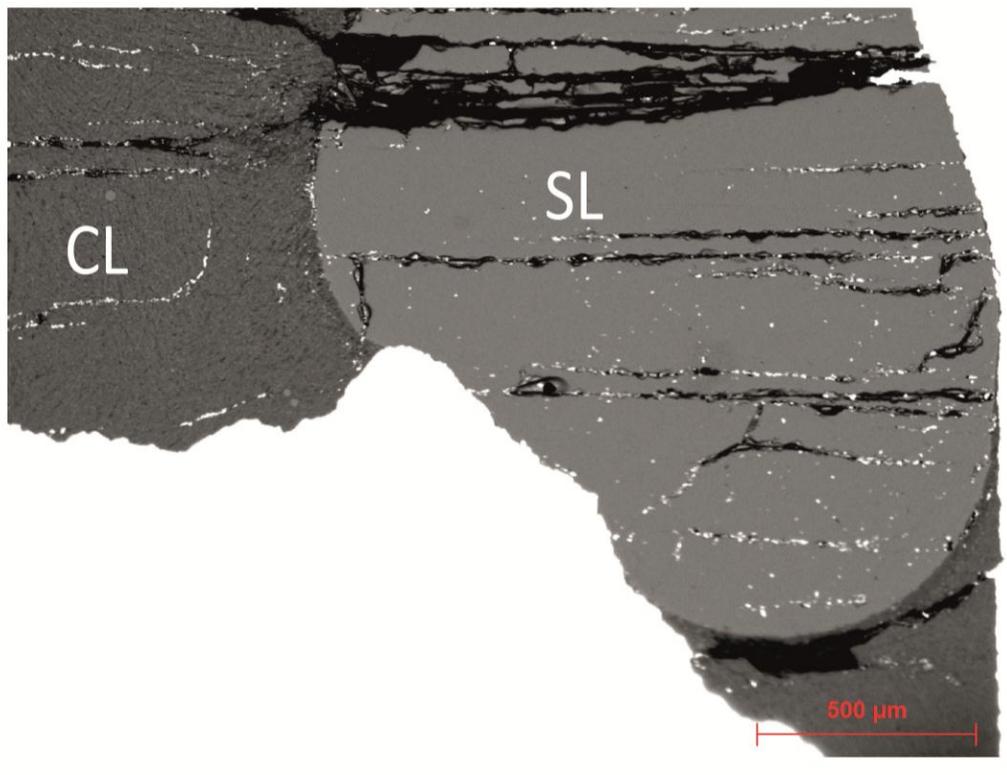


Figure III-13 : Image en électrons rétrodiffusés représentant l'immiscibilité entre deux liquides stables de composition distincte : un liquide silicaté (SL) et un liquide carbonaté (CL). Le liquide silicaté est vitrifié, entouré par un liquide carbonaté microcristallisé.

Certaines tendances compositionnelles précédemment décrites pour les assemblages orthopyroxène-olivine-liquide se retrouvent dans les liquides immiscibles. Comme intuitivement suspectée, une relation inverse est observée entre SiO_2 et CO_2 dans les deux types de liquide (figure III-14A). Au contraire, Al_2O_3 présente une relation positive avec SiO_2 (figure III-14B). La

pression élargit progressivement le solvus (i.e. ligne séparant dans un espace température - composition (ou énergie de Gibbs - composition) le champ de stabilité d'un liquide de celui où deux liquides coexistent) (figure III-15A). La température joue un rôle inverse en refermant le champ de stabilité des deux liquides (figure III-15B).

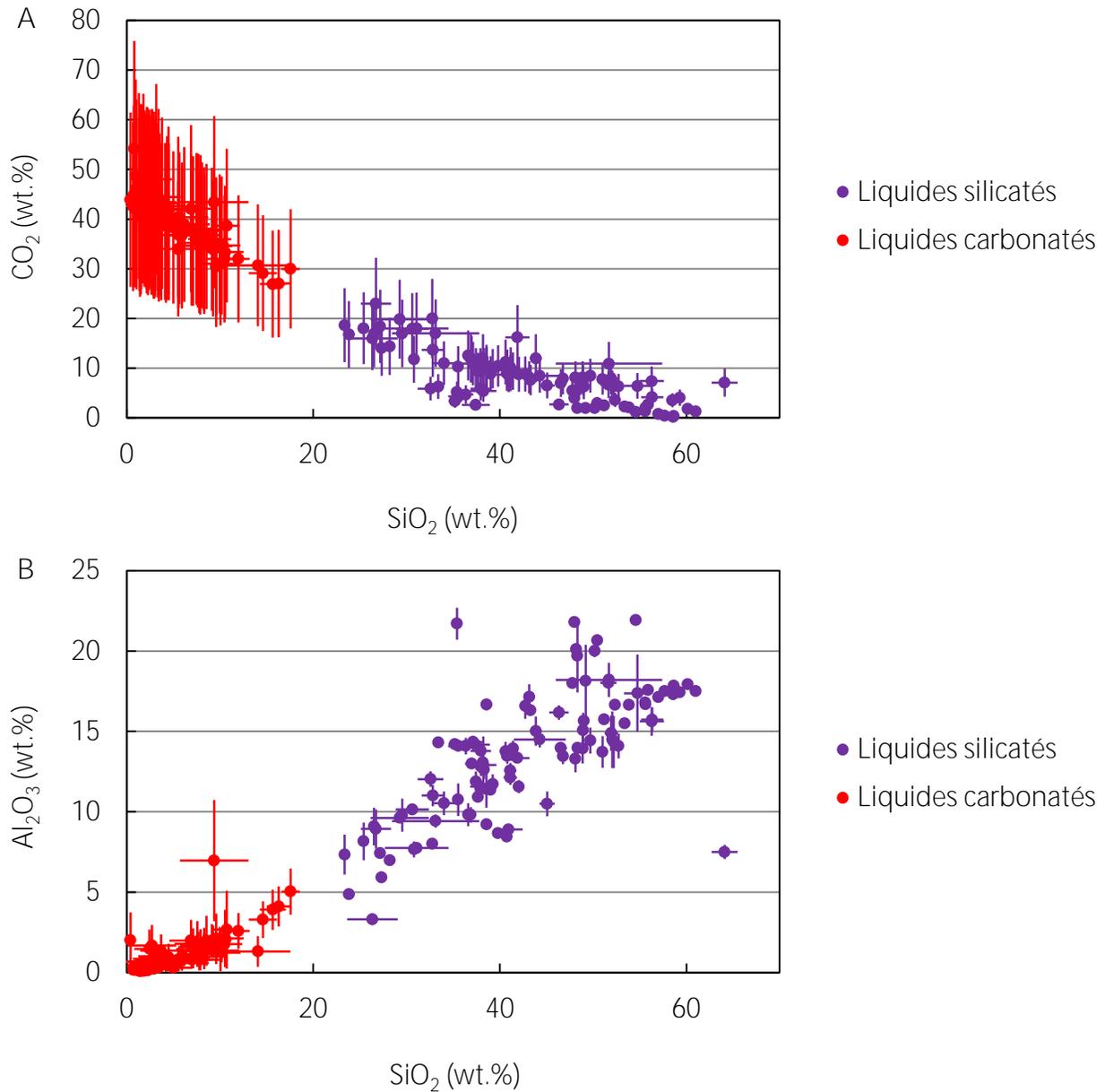


Figure III-14 : Evolution de la teneur (A) en CO₂ et (B) en Al₂O₃ des liquides silicatés et carbonatés obtenus dans les expériences d'immiscibilité, comme une fonction de la teneur en SiO₂.

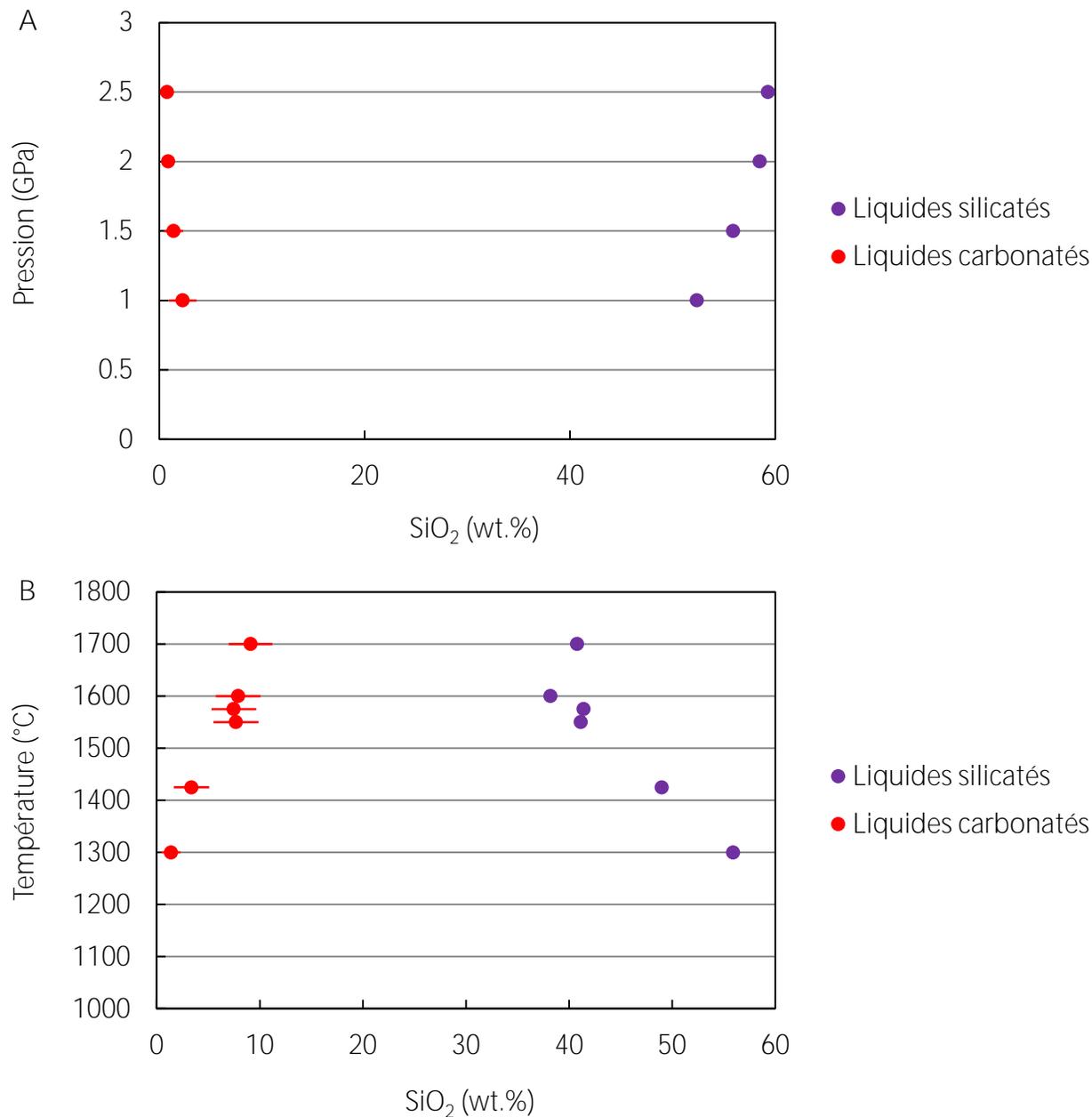


Figure III-15 : Effet (A) de la pression et (B) de la température sur la teneur en SiO₂ des liquides immiscibles obtenus par Brooker & Kjarsgaard (2011). Les expériences ont été réalisées dans un système chimique initial identique (RB100) à (A) 1300°C, et à (B) 1.5 GPa.

Outre ces paramètres intensifs, des paramètres compositionnels vont également impacter cette propension à l'immiscibilité. Principalement, le degré de sous-saturation en CO₂ de l'un des deux liquides, voire des deux liquides, joue un rôle clé. Le système est dit sous-saturé en CO₂ si la teneur en CO₂ est trop faible pour saturer le ou les liquides, et qu'aucune phase fluide n'est

observée. Ce degré de sous-saturation en CO₂ est directement relié à la quantité de CO₂ initialement incorporé dans le système, et plus il est élevé, plus la différence compositionnelle entre les deux liquides devient faible et plus la propension à l'immiscibilité tend à disparaître (Brooker, 1998 ; Brooker & Kjarsgaard, 2011). Un indicateur compositionnel intéressant de l'élargissement ou non du solvus, et donc de l'élargissement du champ d'immiscibilité, est le coefficient de partage de SiO₂ et/ou CO₂ entre le liquide silicaté et le liquide carbonaté (figure III-16) :

$$18. D_i^{\text{liquide silicaté / carbonaté}} = \frac{[i]^{\text{liquide silicaté}}}{[i]^{\text{carbonaté}}}$$

Plus ce coefficient de partage est éloigné de 1, plus le partage est important entre les deux phases liquides pour ces oxydes, mais également pour d'autres, comme Al₂O₃ qui préfère la phase silicatée (figure III-16C). Ainsi, dans un système de plus en plus sous-saturé en CO₂, les coefficients de partage de SiO₂ et de Al₂O₃ deviennent de plus en plus supérieurs à 1, alors que celui de CO₂ devient de plus en plus inférieur à 1 (mais toujours > 0).

De manière générale, plus le solvus s'élargit, donc plus le $D_{SiO_2}^{\text{liquide silicaté/carbonaté}}$ est supérieur à 1, et plus Al₂O₃ va préférentiellement se concentrer dans le liquide silicaté alors que CaO, MgO, Na₂O et FeO auront tendance à se concentrer dans le liquide carbonaté (figure III-17A,B,C,D,E). Il est beaucoup plus dur de dégager une tendance nette pour K₂O. Le rôle des alcalins (K₂O+Na₂O) est par ailleurs prépondérant pour l'apparition de l'immiscibilité entre un liquide silicaté et un liquide carbonaté (Brooker & Kjarsgaard, 2011 ; Martin et al., 2013). L'augmentation de la teneur initiale en alcalins a tendance à favoriser l'immiscibilité, comme montré en figure III-18 pour K₂O et en figure III-19 pour Na₂O. D'après Martin et al. (2013), K₂O aurait plus tendance à se concentrer dans le liquide silicaté, au contraire de Na₂O et cela serait d'autant plus prononcé que le système est enrichi en H₂O. Par ailleurs, la présence de H₂O favorise l'immiscibilité selon Martin et al. (2013), mais tout comme fait par ces auteurs, le propos est à nuancer puisque lorsque des quantités d'eau très importantes sont ajoutées au système, elles ont tendance à augmenter le degré de sous-saturation du système en CO₂ et à finalement diminuer la propension à l'immiscibilité. Ces données seront malheureusement impossibles à considérer dans la calibration de notre modèle en raison de l'impossibilité à déterminer la teneur précise en CO₂ et H₂O des liquides, sans passer par de grosses et difficilement justifiables suppositions.

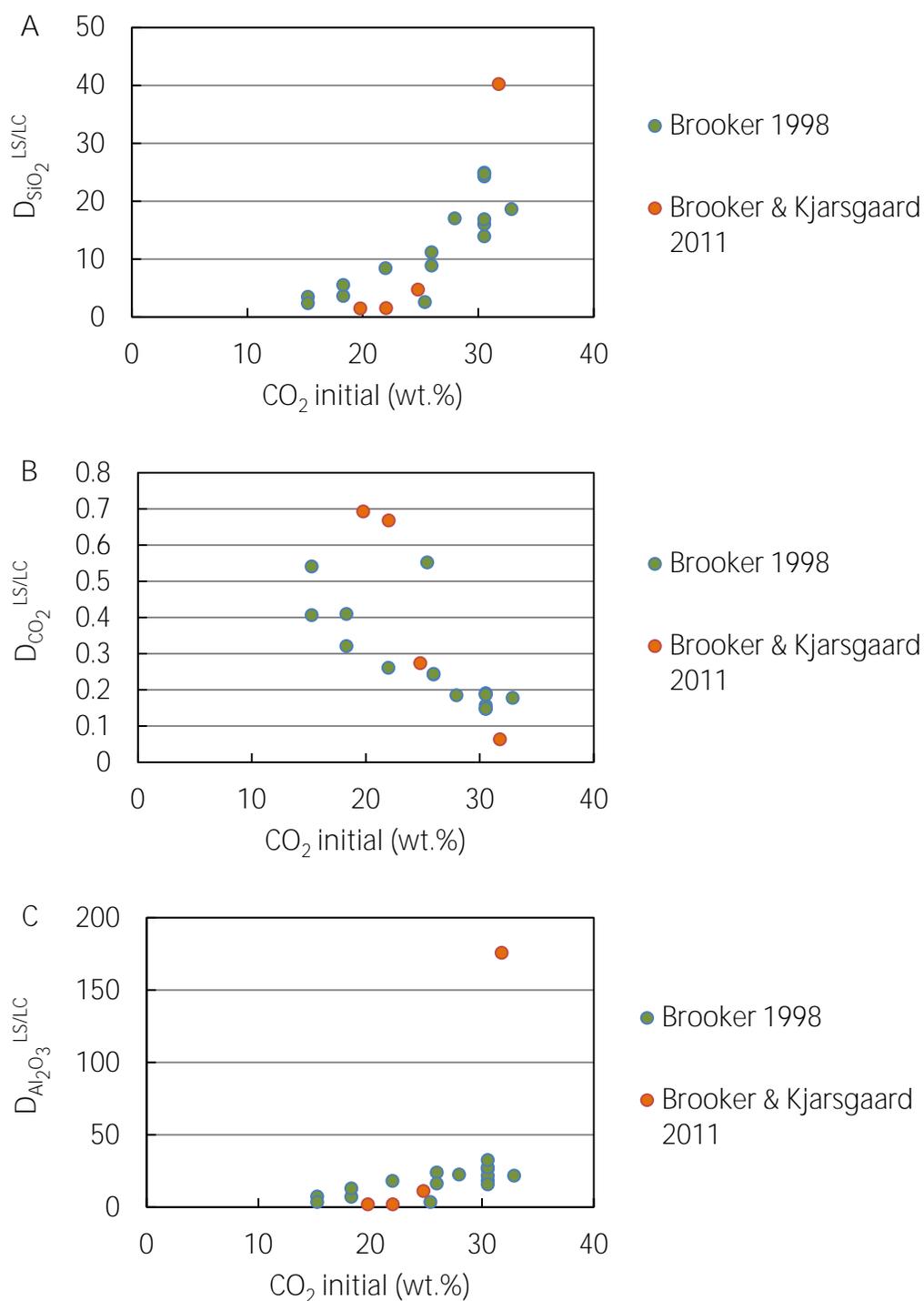
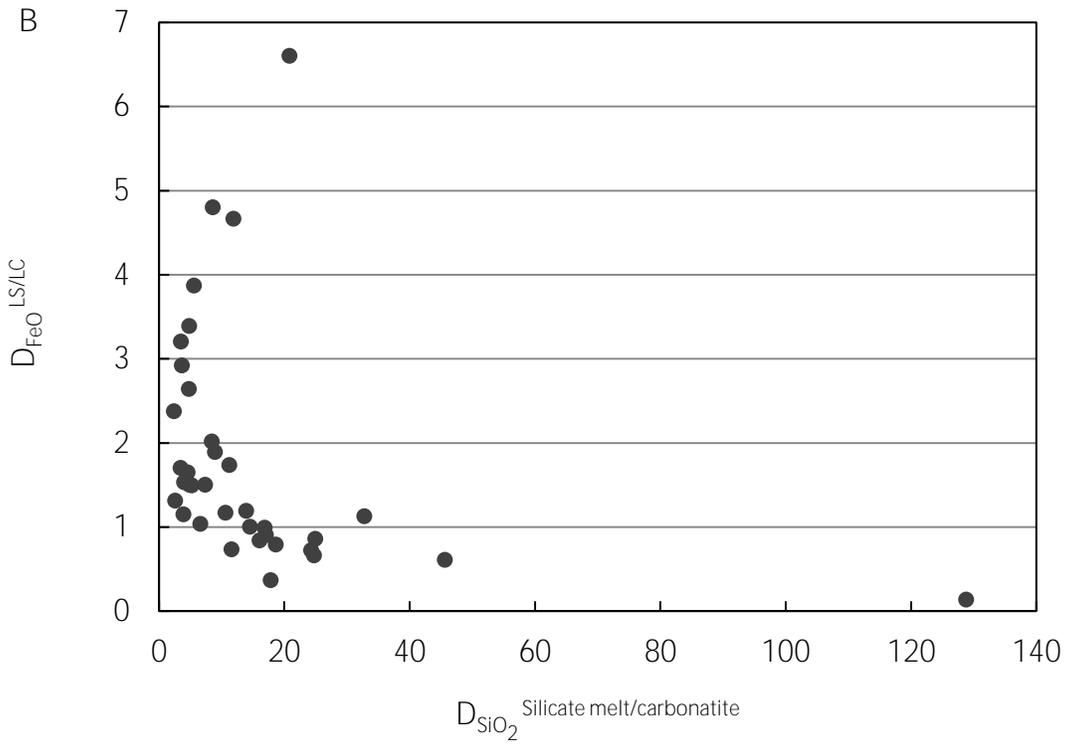
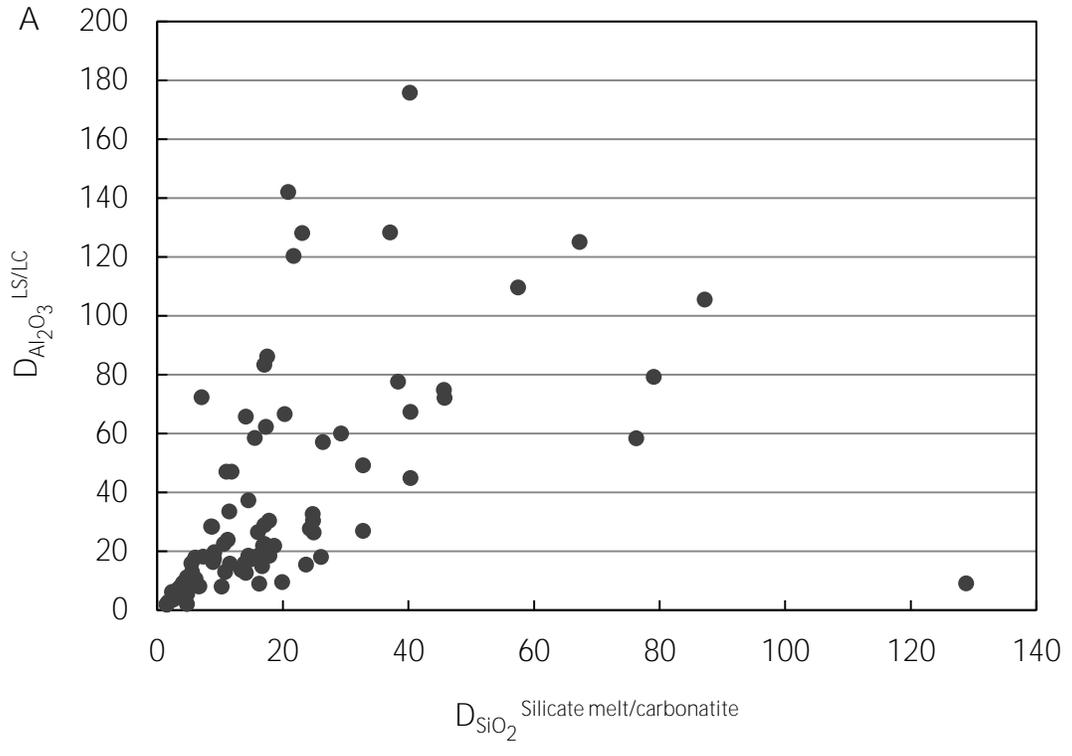
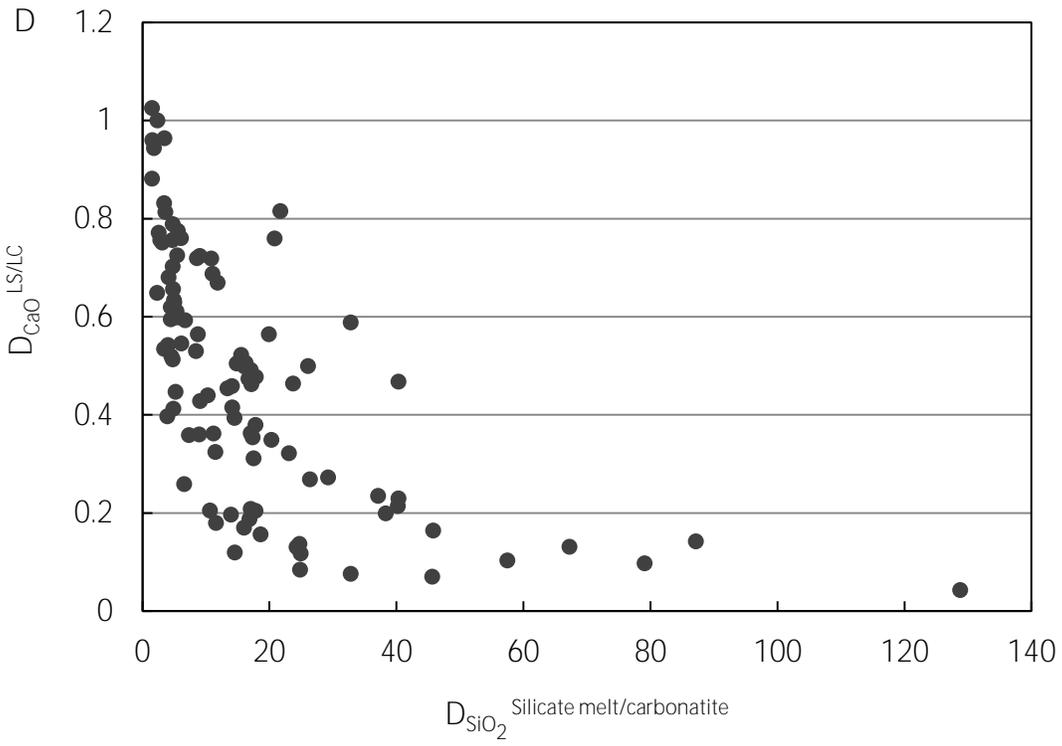
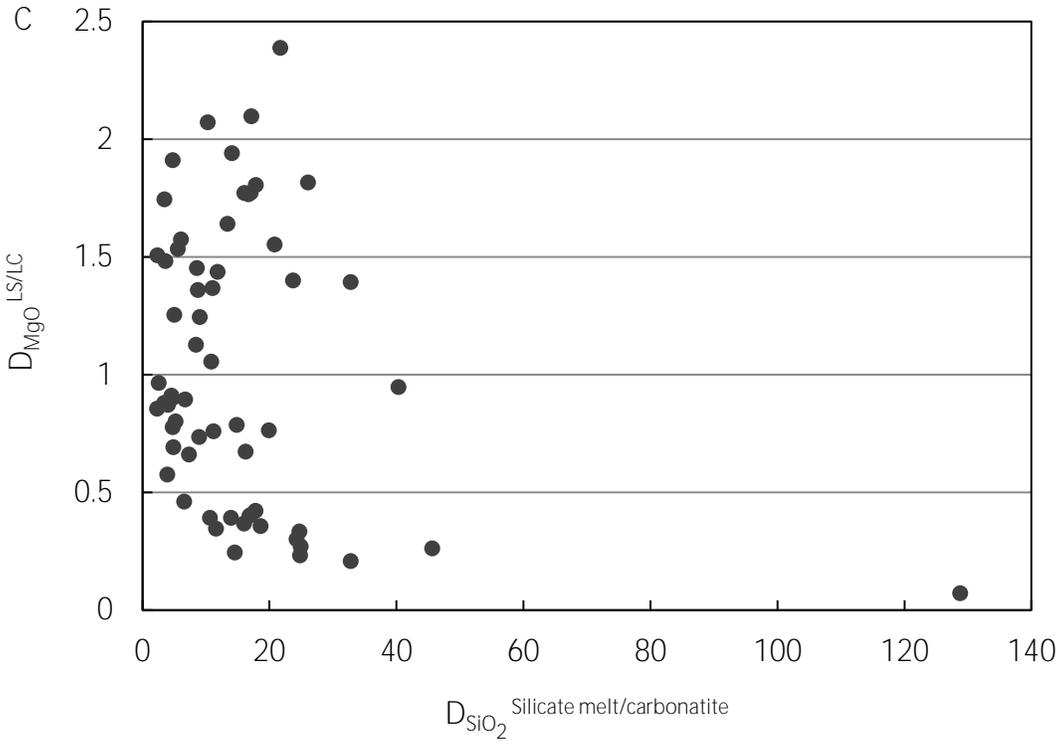


Figure III-16 : Evolution du coefficient de partage de (A) SiO₂, (B) CO₂ et (C) Al₂O₃ entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur initiale en CO₂ du système pour les résultats expérimentaux d'immiscibilité de Brooker (1998) et Brooker & Kjarsgaard (2011).





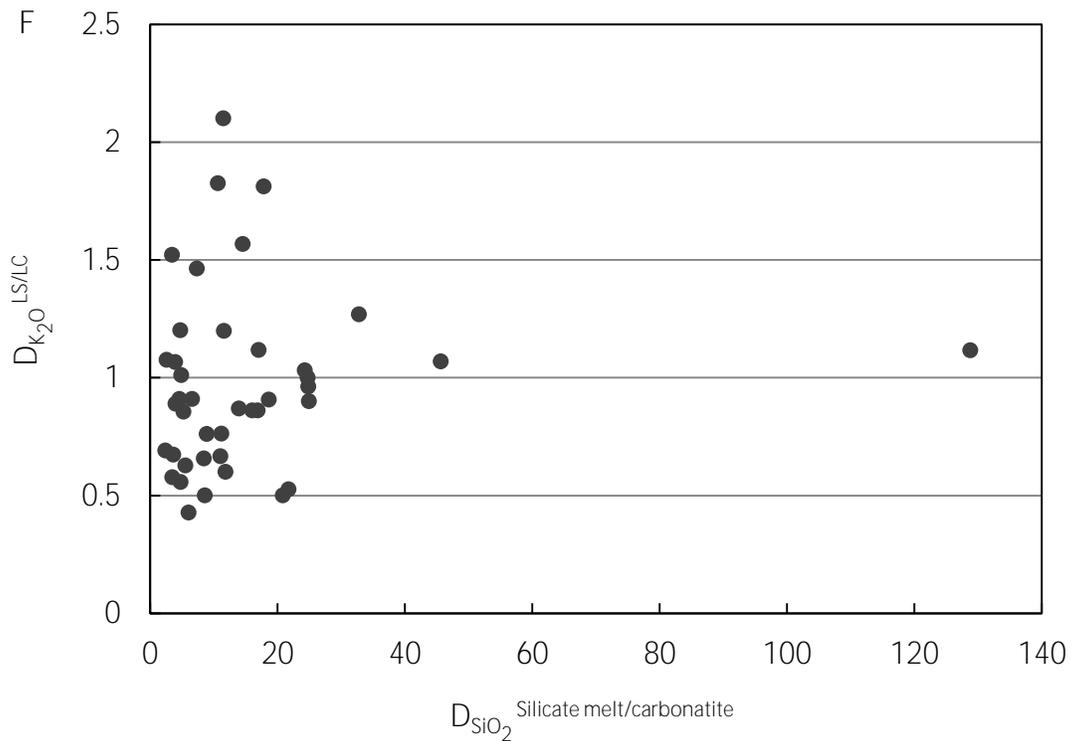
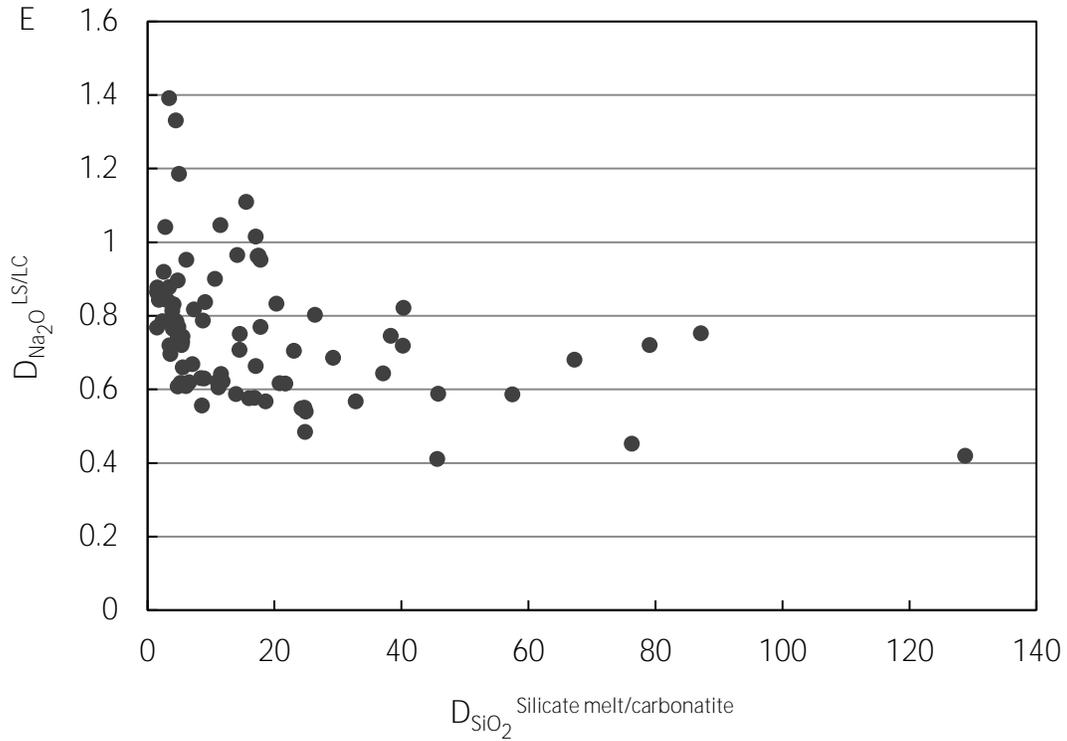


Figure III-17 : Coefficient de partage de divers oxydes : (A) Al_2O_3 , (B) FeO , (C) CaO , (D) MgO , (E) Na_2O , (F) K_2O entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction du coefficient de partage de SiO_2 pour les résultats expérimentaux d'immiscibilité.

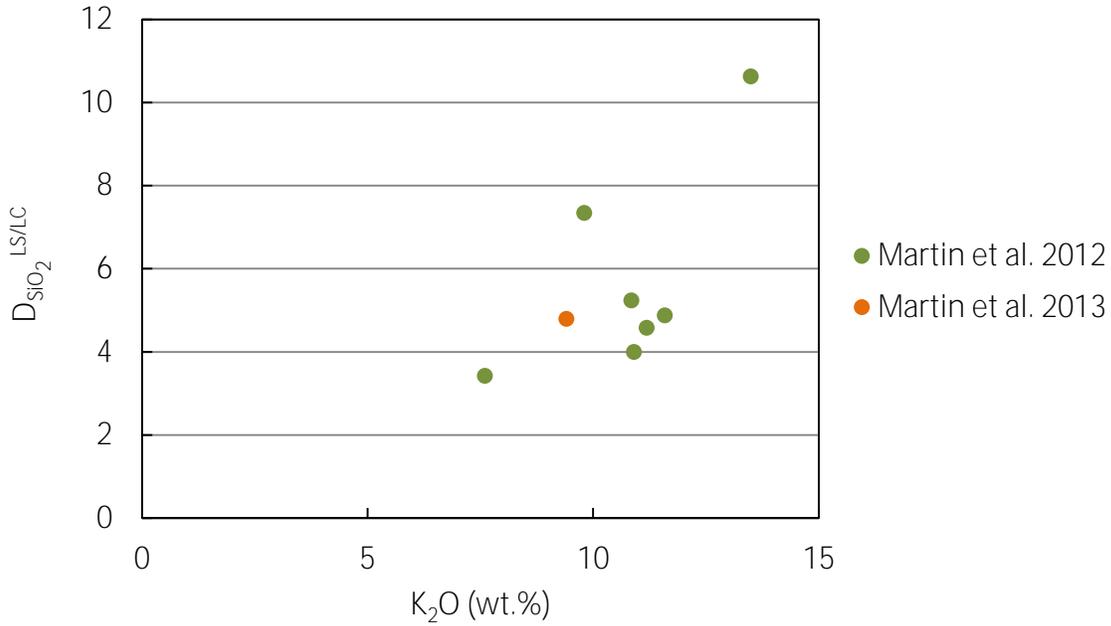


Figure III-18 : Evolution du coefficient de partage de SiO₂ entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur en K₂O dans le liquide silicaté, pour les expériences d'immiscibilité de Martin et al. (2012, 2013) à 1.7 GPa.

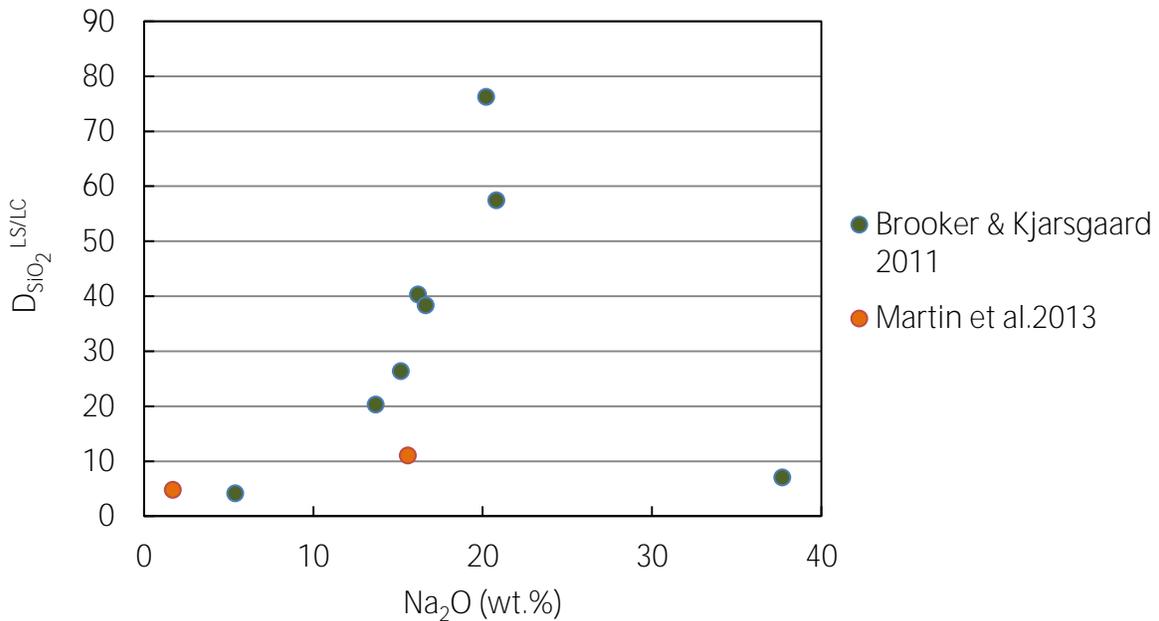


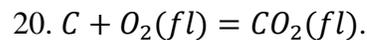
Figure III-19 : Evolution du coefficient de partage de SiO₂ entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur en Na₂O dans le liquide silicaté, pour les expériences d'immiscibilité de Brooker & Kjarsgaard (2011) et Martin et al. (2013) à ~1.5 GPa.

III.4. Coexistence graphite-diamant avec un liquide carbonaté

Certaines données expérimentales, rares, décrivent la composition des liquides plus ou moins riches en CO₂ coexistant avec une phase carbone solide, C⁰, graphite ou diamant selon la pression et la température à lesquelles on se situe (Day, 2012). Ces données, qui seront qualifiées ici de données redox, proviennent de Stagno & Frost (2010) et sont essentielles pour la création d'un modèle thermodynamique pour les liquides magmatiques issus de la fusion partielle de péridotite en présence de CO₂. Tout comme pour les données de solubilité en CO₂, elles constituent une information capitale pour le calcul des propriétés thermodynamiques du composant CO₂ dans le liquide, dont l'activité est tamponnée par l'équilibre suivant :



L'avantage de ces données est cependant de pouvoir apporter de plus fortes contraintes sur les propriétés thermodynamiques volumiques pour des pressions supérieures à 2 GPa, jusqu'à 11 GPa, alors que les données de solubilité considérées dans notre étude sont limitées à maximum 3 GPa. D'autre part, elles permettent aussi d'investiguer des compositions très riches en CO₂, carbonatitiques, au contraire des données de solubilité. Tout comme pour ces données, il est possible de calculer une fugacité de CO₂ d'une phase fluide (f_{CO_2}) qui est seulement ici supposée, c'est-à-dire qu'elle n'existe pas vraiment tout comme c'est le cas pour la phase fluide O₂. Ainsi, l'équation 19 peut être réécrite de la manière suivante :



La fugacité de CO₂ de cette phase fluide pour les différentes données expérimentales redox sont reportées en figure III-20, et comparées avec les données de solubilité. Il est assez aisé de remarquer les différences de fugacité entre ces données, liées à la pression mais aussi à la composition du liquide. Un autre point important souligné par la figure III-20 est la gestion des incertitudes sur la teneur en CO₂ dissoute dans les liquides. Alors que dans les données de solubilité, la teneur en CO₂ est mesurée par différentes techniques d'analyse (LECO, analyseur élémentaire, spectroscopie FTIR ou Raman, ...), avec des erreurs qui sont donc généralement

faibles, le CO_2 obtenu dans les données redox, ainsi que dans les données cristal-liquide ou d'immiscibilité (figure III-14) précédemment évoquées, sont obtenues par différence à 100 du total des oxydes analysés ou par bilan de masse, ce qui suppose une forte incertitude sur cette mesure. Ici, une incertitude relative de 40 % est considérée sur cette mesure, justifiée par l'analyse entre différentes techniques d'estimation de cette teneur de CO_2 réalisée par Moussallam et al. (2015). Cette gestion des erreurs est un point clé et critique à considérer dans l'élaboration de notre modèle thermodynamique.

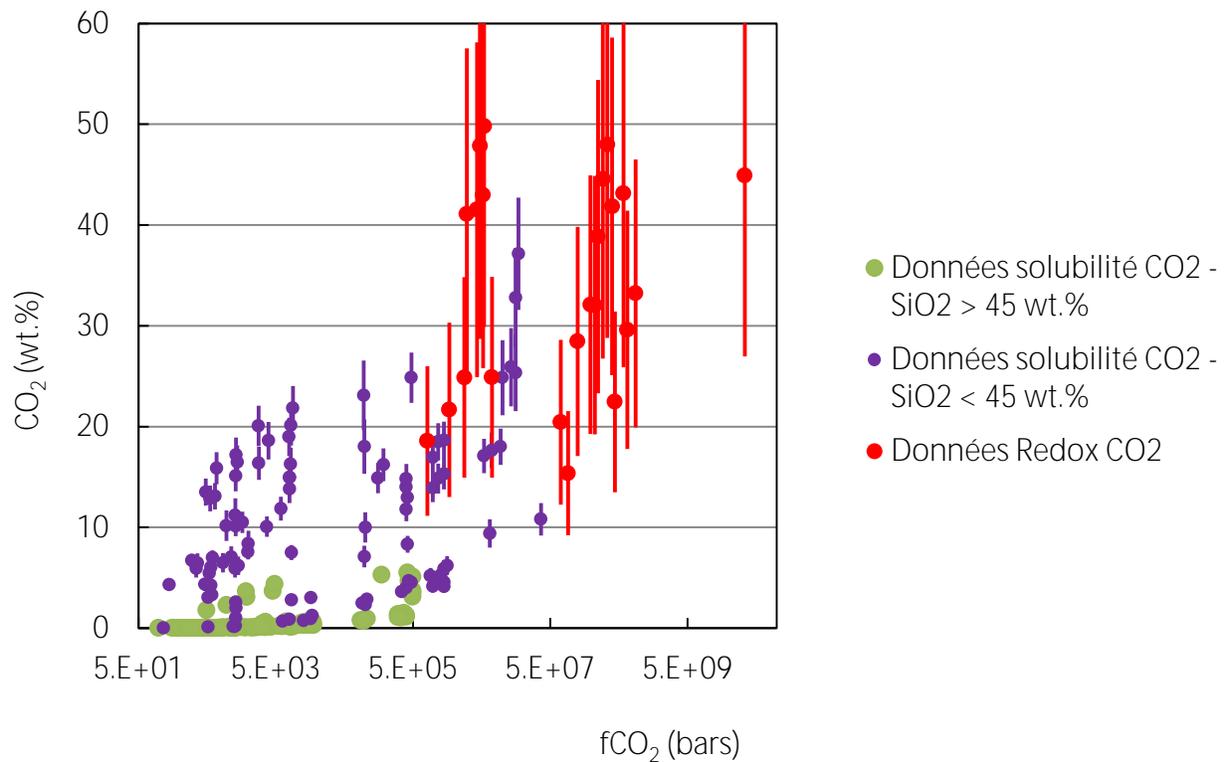


Figure III-20 : Solubilité du CO_2 dans les liquides expérimentaux de composition diverse comme une fonction de la fugacité de CO_2 de la phase fluide.

IV. Modélisation thermodynamique des équilibres de phases pour les liquides magmatiques

Ce chapitre est consacré à la modélisation thermodynamique appliquée à l'étude des équilibres de phase pour les liquides magmatiques.

Dans la première partie, des concepts thermodynamiques généraux et fondamentaux sont introduits et expliqués, ainsi que les principales formulations nécessaires à cette modélisation thermodynamique (entre autres références, plus de précisions sur ces aspects fondamentaux dans « Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie » (Richet, 2000)). La fin de cette partie cible sur un aspect fondamental des modèles thermodynamiques décrivant les propriétés thermodynamiques des liquides magmatiques : les propriétés de mélange, et notamment les propriétés d'excès. Ces propriétés d'excès expriment les interactions entre les différents composants chimiques du liquide et sont critiques dans le cadre de cette étude. L'établissement rigoureux des formalismes utilisés est donc une étape indispensable et prépondérante. Les notions d'immiscibilité sont ici vues du point de vue thermodynamique.

Suivant cette logique, une deuxième partie consacrée à une revue des différents modèles thermodynamiques sur les propriétés des liquides magmatiques s'impose, en évoquant particulièrement la suite MELTS, et en soulignant l'absence de modèles pour décrire les propriétés des liquides magmatiques riches en CO₂.

Une troisième et dernière partie traite l'importance, la gestion et l'utilisation des incertitudes expérimentales et thermodynamiques dans ces modèles ainsi que dans les modélisations effectuées au cours de cette étude.

IV.1. Concepts généraux de thermodynamique

IV.1.1. Système et environnement

Bien définir le cadre dans lequel se place l'étude thermodynamique visée est la première étape indispensable. Ce cadre est défini comme étant le système. Le système est le milieu matériel qui va pouvoir procéder à des échanges de matière et/ou d'énergie (travail et /ou chaleur) avec le milieu extérieur, appelé environnement. Cependant, ces échanges ne sont pas tout le temps possibles et dépendent de la nature des parois qui entourent et délimitent le système de son environnement. Selon la nature des échanges entre ces deux milieux, trois types de système peuvent être définis : ouvert, fermé et isolé (figure IV-1).

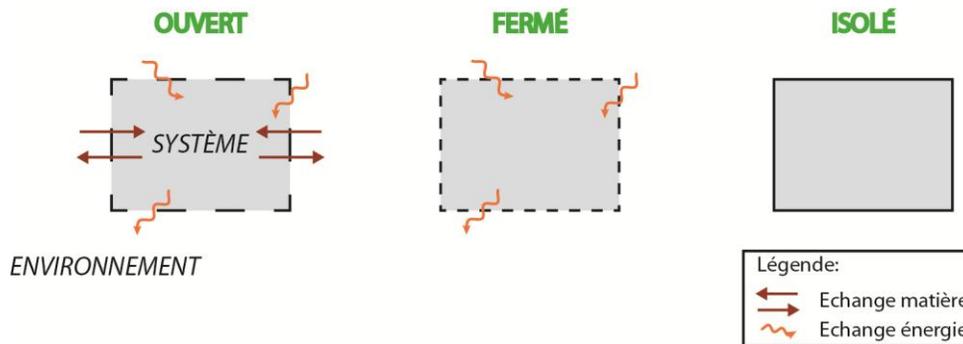


Figure IV-1: Définition des notions thermodynamiques de système ouvert, fermé et isolé en fonction de la nature des échanges possibles avec leur environnement.

Un système est dit ouvert lorsque des flux de matière et d'énergie se produisent avec son environnement, alors que dans un système fermé (ou clos), seul de l'énergie circule entre ces deux milieux. Dans un système isolé, aucun échange n'a lieu avec l'extérieur, ni matière, ni énergie. Dans cette étude, le manteau peut alors être vu comme un système ouvert dans la plupart des cas, avec comme environnements la croûte, le noyau, aussi bien que l'océan ou encore le plancher océanique qui subducte à travers celui-ci. Certaines régions au sein même du manteau terrestre se caractérisent par des remontées de matériel chaud qui subissent une décompression adiabatique, c'est-à-dire sans perte (ou presque) de chaleur, sans aucun échange énergétique avec le reste du manteau. Des cellules de convection adiabatique opèrent au sein du manteau asthénosphérique, caractérisé par un faible gradient géothermique.

IV.1.2. Phases et grandeurs thermodynamiques

Selon la manière dont il est défini et les contours qui le délimitent, un système est composé de différentes entités thermodynamiques, appelées phases, qui correspondent à une portion de matière homogène et caractérisée par des grandeurs qui lui sont intrinsèques, telles que la densité par exemple. Ces grandeurs sont dites intensives, dans le sens qu'elles sont indépendantes de la taille du système, et donc de la quantité de matière (n) présente dans ce système : ce sont la température T , la pression P , la masse volumique ρ ou encore la concentration. A contrario, les grandeurs dites extensives sont fonction des dimensions du système et de la quantité de matière présente : ce sont la masse, le volume V , l'entropie S , l'enthalpie H . Un système est dit homogène lorsqu'il n'est constitué que d'une seule phase. Le manteau terrestre, constitué essentiellement de péridotite, est donc un système hétérogène, en ce sens qu'il est constitué de plusieurs phases cristallines (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, spinelle ou grenat selon les conditions pression-température,...). Selon les conditions $P - T$ caractérisant le système, mais aussi en fonction de son état d'oxydation, la péridotite peut également être en équilibre avec une ou des phases liquides et fluides.

IV.1.3. Etats, transformations et équilibres

Un système dans un état donné se caractérise par les propriétés intensives et extensives qui caractérisent l'ensemble des phases qui le constituent. On appelle alors fonction d'état ou paramètre d'état toute propriété qui caractérise en partie l'état de ce système. Si un système fermé passe d'un état initial avec une température T_1 à un état final avec une température T_2 , on dit que ce système subit alors une transformation. Une transformation d'un système peut aussi se caractériser par le bouleversement total de toutes les fonctions d'état entre l'état initial et l'état final dans le cadre d'un système ouvert. Un point essentiel dans la définition de la transformation d'un système est de connaître les propriétés d'état de l'état initial et de l'état final du système. Effectivement, la variation d'une fonction d'état lors d'une transformation ne va dépendre que des conditions initiales et finales du système, et non du chemin parcouru par ce système entre l'état initial et l'état final.

Dans son état initial, ainsi que dans son état final, le système est considéré comme étant à l'équilibre. Cet état d'équilibre chimique pour le système peut être décrit par divers potentiels thermodynamiques, qui sont des fonctions thermodynamiques affichant une valeur minimum

lorsque le système a justement atteint son équilibre et employés en fonction des paramètres d'état utilisés. Les différents potentiels thermodynamiques qui peuvent être rencontrés sont définis dans le tableau ci-dessous (table IV-1).

Table IV-1: Différents potentiels thermodynamiques pour décrire l'état d'équilibre d'un système thermodynamique.

Nom	Formulation	Variables d'état
Energie interne	U	S, V, n
Energie libre de Helmholtz	$F = U - TS$	T, V, n
Enthalpie	$H = U + PV$	S, P, n
Energie libre de Gibbs	$G = U + PV - TS$	T, P, n

Dans un système isolé, l'énergie totale d'un système, soit son énergie interne U , est constante puisque aucun échange n'a lieu avec l'environnement extérieur. Dans le cas d'un système fermé, les variations d'énergie interne vont être dues à des échanges de chaleur Q et de travail W avec l'environnement, ce qui donne dans le cas d'une variation infinitésimale :

$$21. dU = dQ + dW.$$

Enfin, dans un système ouvert, sera également pris en compte les variations d'énergie liées à des échanges de matière entre ce système et son environnement.

La modélisation thermodynamique réalisée au cours de cette étude est calibrée sur des expériences faites dans divers systèmes chimiques et pour différentes conditions de pression et de température. Ainsi, les principales variables d'état intensives considérées pour définir le système sont la pression et la température, et le potentiel thermodynamique employé le plus adapté pour décrire le système est l'énergie libre de Gibbs G . Pour le manteau terrestre, G équivaut à :

$$22. G = G_{solide} + G_{liquide} + G_{fluide}$$

Concrètement, l'étude actuelle s'intéresse essentiellement à $G_{liquide}$.

IV.1.4. Composition chimique et composants d'un système

Un composant dans un système est une entité chimique qui va permettre de qualifier et de quantifier, avec la participation d'autres composants, l'intégralité de la composition chimique d'un système.

Il existe différentes manières d'exprimer la composition chimique d'un système à partir de l'unité de composition chimique qu'est la mole. Les analyses chimiques fournies par les auteurs pour caractériser la composition chimique des phases solides et liquides (cela est différent pour la phase fluide) correspondent très fréquemment à un pourcentage massique (noté « wt.% » en anglais) de chaque composant, ce pourcentage massique représentant la masse du composant i considéré, m_i , sur la masse totale, m_{tot} , le tout normalisé à 100 ($wt.\%_i = m_i / m_{tot} * 100$). Cependant, la variable pertinente du point de vue thermodynamique est la fraction molaire, X , avec la fraction molaire d'un composant i étant donné par :

$$23. X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{\frac{wt.\%_i}{M_i}}{\sum \frac{wt.\%_i}{M_i}}$$

avec M_i , la masse molaire du composant i . La somme des fractions molaires vaut 1.

IV.1.5. Potentiels chimiques

Comme évoqué précédemment, des échanges de matière peuvent prendre place dans le cas d'un système ouvert, entraînant des variations de l'énergie du système en plus de celles liées aux échanges de chaleur et de travail. Dans le cadre d'une variation infinitésimale du nombre de moles du composant i , noté dn_i , la variation d'énergie interne dU vaut :

$$24. dU = \mu_i dn_i$$

avec μ_i , le potentiel chimique qui représente l'énergie chimique caractéristique du composant i . Dans le cas le plus général où peut se produire des échanges de chaleur, de travail et de matière, la variation d'énergie interne d'un système ouvert est donc :

$$25. dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i,$$

et l'énergie interne finale de ce système correspond donc à :

$$26. U = TS - PV + \sum n_i \mu_i.$$

IV.1.6. Relation de Gibbs-Duhem

L'équation 25 correspond à l'énergie qui est échangée avec l'environnement extérieur, mais il peut également exister une interconvertibilité des diverses formes d'énergie à l'intérieur même d'un système. Ainsi, cela revient à écrire l'équation suivante :

$$27. dU = TdS + SdT - VdP - PdV + \sum \mu_i dn_i + \sum n_i d\mu_i.$$

Les termes SdT , VdP et $\sum n_i d\mu_i$ représentent respectivement des variations d'énergie thermique, mécanique et chimique qui ne vont pas être impliquées dans quelconque échange avec l'extérieur, de sorte qu'elles ne contribuent pas à la variation d'énergie interne du système. En d'autres mots, leur somme est nulle :

$$28. SdT - VdP + \sum n_i d\mu_i = 0.$$

De cette équation découle une autre équation prépondérante de la thermodynamique, connue comme la relation de Gibbs-Duhem :

$$29. VdP - SdT = \sum n_i d\mu_i.$$

IV.1.7. Energie libre de Gibbs

Comme évoqué dans la section IV.1.3., le modèle développé au cours de cette étude sera calibré à partir d'une compilation d'expériences faites dans un espace pression – température - composition chimique variable, et l'énergie libre de Gibbs G devient alors le potentiel thermodynamique le plus adapté à la description du système. A partir de l'équation 26 et de la formulation de G fournie dans la table IV-1, G peut être définie de la manière suivante :

$$30. G = \sum n_i \mu_i = U - TS + PV.$$

Cette énergie libre de Gibbs se révèle donc fondamentale pour connaître la stabilité chimique du système. L'équation 30 peut également être reformulée de la manière suivante:

$$31. \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,j \neq i}.$$

La notion de grandeur partielle d'un composant i dans un système (ou une phase) est introduite ici à travers le potentiel chimique μ_i , dont la contribution à hauteur de n_i moles pour G souligne bien le caractère extensif de ce dernier.

Si une variation de G se produit au sein du système, alors :

$$32. dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i.$$

Par différentiation de l'équation 30, cela donne :

$$33. dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i.$$

En réarrangeant les équations 32 et 33, la relation de Gibbs-Duhem (équation 29) peut être retrouvée.

A partir de maintenant, en respect à la section IV.1.4., nous allons raisonner en termes de X plutôt qu'en termes de n . Pour G , cela revient à diviser cette fonction d'état par le nombre de moles total du système, soit n , ce qui donne :

$$34. G = \sum X_i \mu_i,$$

et G devient alors une quantité intensive, contrairement à sa définition dans l'équation 30.

Par convention, afin d'homogénéiser les différentes parties du manuscrit entre elles et de simplifier la compréhension des calculs, G_i , défini comme étant l'énergie libre de Gibbs molaire partielle de i , sera préféré à μ_i dans le reste de cette étude, mais le sens est le même.

IV.1.8. Mesure relative des potentiels thermodynamiques

Tous les potentiels thermodynamiques qui ont été définis dans la section IV.1.3. (G , H , F) sont une fonction de l'énergie interne U , les rendant ni mesurables ni calculables. Il est impossible de quantifier une quantité absolue de joules (J) dans une certaine masse de matière pour l'une de ces fonctions d'état. Ces grandeurs sont par essence relatives, et étant des fonctions d'état, seulement une variation énergétique Δ (emmagasinée ou libérée) liée à une transformation du système peut être quantifiée, transformation entre un état initial et un état final (section IV.1.3.). L'état final étant celui à caractériser, il est alors nécessaire de définir un état initial, qualifié par la suite d'état de référence.

IV.1.9. Etat de référence

L'objectif fondamental de cette étude est de décrire les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique, et donc de décrire l'évolution de son énergie de Gibbs comme une fonction de la pression, de la température et de la composition chimique. Supposant que la composition chimique est fixée, et que seulement la pression et la température sont considérées comme variables, alors la connaissance de S et de V sont nécessaires pour connaître la dépendance à la pression et à la température de G , et donc son évolution à partir d'un état de référence, G° , défini à $T^\circ = 298\text{K}$ et $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Si l'on cherche à calculer G à P et T , cela donne alors :

$$35. G = G^\circ - \int_{T^\circ}^T S^\circ(T) dT + \int_{P^\circ}^P V^\circ(P) dP$$

avec $S^\circ(T)$ et $V^\circ(P)$, les évolutions de l'entropie et du volume dues à des changements de T et de P respectivement. Dans la littérature, une importante partie des calculs thermodynamiques fait appel aux tables de données thermodynamiques de Robie & Hemingway (1995), dans lesquelles sont tabulées les paramètres $H_{f,298}^\circ$, S_{298}° et $C_{P,T}^\circ(T)$ pour les minéraux et leurs éléments constitutifs, correspondant à l'enthalpie de formation à 298K, l'entropie à 298K, et la capacité calorifique à pression constante, respectivement. A partir de l'équation 35, et en considérant ces états de référence, la formulation générale suivante peut être obtenue :

$$36. G_i^* = \mu_i^* = H_{f,298,i}^\circ + \int_{298}^T C_{P,f,i}^\circ(T) dT - T \left[S_{298,i}^\circ + \int_{298}^T \left(\frac{C_{P,f,i}^\circ(T)}{T} \right) dT \right] + \int_{P^\circ}^P V_{T,i}(P) dP,$$

avec G_i^* , l'énergie libre de Gibbs molaire du composant pur i à P et T données, identique au potentiel chimique μ_i^* , $V_{T,i}$, le volume molaire de i à T , et l'expression $\int_{P^\circ}^P V_{T,i}(P) dP$, est la contribution à G_i^* due à l'intégration de $V_{T,i}$ avec la pression. Différentes équations d'état existent pour calculer le volume d'une phase comme une fonction de la pression et de la température. Comme implicitement évoqué précédemment, l'exposant * signifie que G_i^* est défini à P et T , correspondant à l'état standard, alors que l'exposant $^\circ$ signifie que le paramètre est défini dans son état de référence.

IV.1.10. Equilibre chimique

Le principe d'équilibre chimique est essentiel à la calibration et à l'utilisation d'un modèle thermodynamique décrivant les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique. Que cela soit à l'échelle de la capsule (étude expérimentale) ou à l'échelle du manteau terrestre (étude naturelle), le liquide magmatique est une phase en équilibre avec les autres phases du système (solides, fluides, éventuellement liquides dans le cas d'immiscibilité) si les temps de coexistence sont assez longs. A travers le travail expérimental, l'équilibre thermodynamique est généralement un objectif à atteindre, impliquant que G du système corresponde à un minimum.

Afin de définir plus précisément et de façon pratique la notion d'équilibre, l'assemblage orthopyroxène-olivine-liquide peut être utilisé comme un exemple concret et pertinent pour la suite de cette étude. L'équilibre qui s'établit entre ces différentes phases lors de la fusion de la péridotite aux conditions mantelliques peut s'écrire selon la réaction suivante : $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2(l) = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. Du point de vue thermodynamique, cette réaction peut être formulée de la manière suivante :



mettant en évidence l'effet tampon des différentes phases entre elles. En effet, il est clair à partir de cette équation que dans cet exemple, l'évolution du composant silice dans le liquide magmatique ne se fera pas indépendamment de celle de la forstérite dans l'olivine et de l'enstatite dans l'orthopyroxène. A partir de l'équation 37, l'équilibre thermodynamique qui s'établit à travers cette réaction se caractérise par :

$$38. \Delta G = 0.$$

La notion d'équilibre chimique décrite ici, ainsi que le choix de l'état de référence précédemment explicité, soulignent de façon claire que le choix des composants décrivant les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique est prépondérant et nécessite donc d'être bien réfléchi.

IV.1.11. Propriétés d'excès

Comme vu dans la section IV.1.9., G_i^* est calculé à P et T données comme une fonction de $H_{f,298}^\circ$, S_{298}° et $C_p(T)$, et d'une fonction d'état caractérisant l'évolution du volume avec la température et la pression. Néanmoins, la phase liquide est complexe, et décrite par différents composants. L'équation 38 peut alors se réécrire afin de formuler deux parties distinctes pour G_i :

une partie correspondant à l'état standard, définissant donc la contribution énergétique à G_i liée seulement à la pression et la température et déterminée à partir des données tabulées dans les tables thermodynamiques, soit G_i^* (figure IV-2A), et une deuxième partie tenant compte de la complexité chimique de la phase considérée, c'est-à-dire représentant l'influence énergétique des autres composants dits j sur le composant i , et dont l'expression quantifiant la déviation à G_i^* sur G_i est $RT \ln a_i$, avec a_i l'activité du composant i . Cette expression représente les propriétés de mélange du composant i dans la phase analysée. L'activité d'un composant traduit en quelque sorte son affinité avec les autres composants venant compléter la chimie de la phase étudiée, et elle se formule de la manière suivante :

$$39. a_i = X_i \gamma_i,$$

avec γ_i , le coefficient d'activité du composant i . Au final, G_i dans une phase donnée à P, T et pour une composition chimique fixée est de :

$$40. G_i = G_i^* + RT \ln a_i.$$

L'équation 39 montre que l'activité peut être subdivisée en deux parties, une partie correspondant à un mélange chimique dit idéal via le terme de fraction molaire X_i , et une partie correspondant à un mélange chimique non-idéal via le terme de coefficient d'activité γ_i . Ce dernier terme représente les propriétés d'excès de i dans la phase considérée. Si $\gamma = 1$, alors le composant i n'est pas influencé par la présence des autres composants j constituant la phase, et se mélange de façon idéale avec eux. Son activité est alors seulement fonction de sa quantité dans cette phase, soit fonction de X ($a = X$) (figure IV-2 E). Cependant, si $\gamma \neq 1$, cela indique que le composant i est influencé par tout ou une partie des autres composants j , lui-même exerçant une influence réciproque (ou potentiellement différente, comme on pourra le voir par la suite avec les notions d'interactions asymétriques), et alors l'activité devient non seulement une fonction de la quantité présente de i dans la phase considérée, mais également de la quantité des différents autres composants j présents et de leur influence sur i . L'activité présente donc une déviation par rapport à l'état idéal (figure IV-2 E). En repartant de l'équilibre entre l'enstatite, la forstérite et le liquide magmatique avec son composant SiO_2 , la combinaison des équations 37 et 40 donne :

$$41. \Delta G = \Delta G^* + RT \ln \prod_i (a_i)^{v_i} = \\ (G_{Mg_2Si_2O_6}^* - G_{Mg_2SiO_4}^* - G_{SiO_2(l)}^*) + RT \ln \left(\frac{a_{Mg_2Si_2O_6}}{a_{Mg_2SiO_4} a_{SiO_2(l)}} \right),$$

où v_i est le coefficient stœchiométrique du composant i , considéré négatif pour les réactifs et positif pour les produits. La constante d'équilibre K est définie comme suit :

$$42. K = \prod_i (a_i)^{v_i} = \left(\frac{a_{Mg_2Si_2O_6}}{a_{Mg_2SiO_4} a_{SiO_2(l)}} \right).$$

Si G d'une phase (ou d'un système entier) est à présent reformulé en combinant les équations 39 et 40, la formule suivante est obtenue :

$$43. G = \sum X_i G_i^* + RT \sum X_i \ln(X_i) + RT \sum X_i \ln(\gamma_i),$$

avec le premier terme à droite représentant le mélange mécanique des composants purs entre eux, noté $G^{mech.mix}$, et les deux derniers termes représentant le mélange chimique (G^{mix}) avec respectivement les changements d'énergie dus au mélange chimique idéal, $G^{id} (= RT \sum X_i \ln(X_i))$, et au mélange chimique d'excès, $G^{XS} (= RT \sum X_i \ln(\gamma_i))$ (figure IV-2 A,C).

IV.1.12. Energie libre d'excès G^{XS} et coefficient d'activité γ

Comme défini auparavant, la formulation de G^{XS} est la suivante :

$$44. G^{XS} = RT \sum X_i \ln(\gamma_i).$$

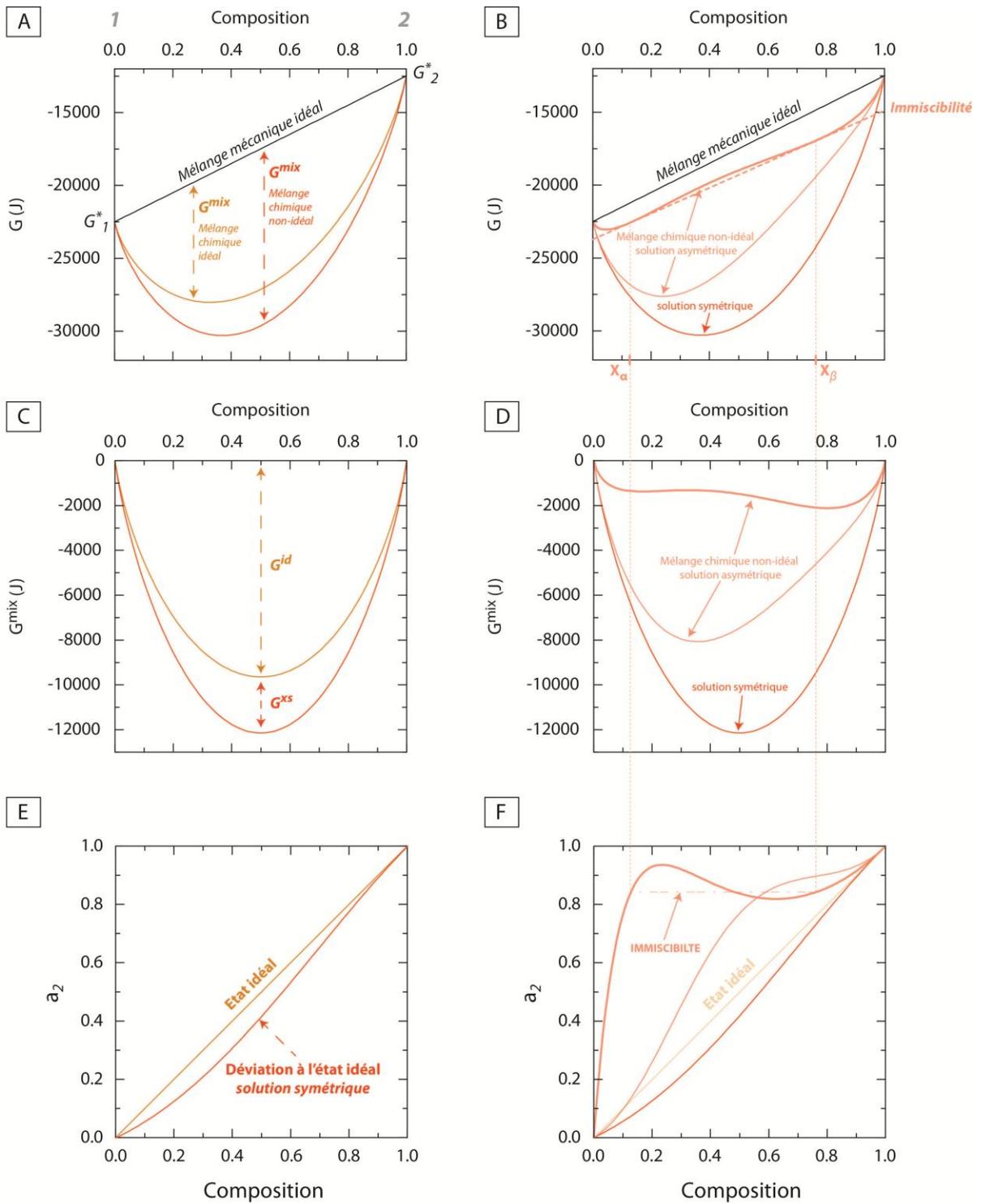


Figure IV-2: Illustration des propriétés thermodynamiques : (A-B) G , (B-C) G^{XS} et (E-F) l'activité a_2 du composant 2 d'un liquide magmatique, dont la composition simplifiée est représentée par le mélange entre deux composants purs 1 et 2.

Afin de développer une expression plus générale pour G^{XS} , et finalement d'exprimer la dépendance de γ_i à X_i , un système est défini, composé uniquement d'une seule phase avec deux composants : X_1 et X_2 (avec $X_2 = 1 - X_1$). Cela donne :

$$45. G^{XS} = RT((1 - X_2) \ln \gamma_1 + X_2 \ln \gamma_2).$$

La relation de G^{XS} en fonction de la composition, ici X_2 , est seulement exprimée empiriquement. Dans le cadre de cette étude, et afin de respecter les conditions limite suivantes : $G^{XS} = 0$ quand $X_2 \rightarrow 0$ et $X_2 \rightarrow 1$, G^{XS} peut être approximée par une expansion polynomiale de degré variable, basée sur un formalisme de type Redlich-Kister (série de Taylor) :

$$46. G^{XS} = (1 - X_2)X_2[a + bX_2 + c(X_2)^2 + \dots],$$

avec le degré du polynôme qui est une fonction du degré de complexité des données à représenter. Ce formalisme peut être transformé en une formulation plus familière et beaucoup plus utilisée au sein de la communauté minéralogique et pétrologique, qui emploie des paramètres dits de Margules, notés W (Thompson, 1967). Ainsi, si un polynôme de degré 3 permet de bien retranscrire la réalité des données utilisées, alors seulement les paramètres a et b sont considérés dans l'équation 46, ce qui donne une fois retransformée en paramètres de Margules :

$$47. G^{XS} = (1 - X_2)X_2[W_{21} + (W_{12} - W_{21})X_2],$$

avec $a = W_{21}$ et $b = (W_{12} - W_{21})$. Dans le cas d'une solution dite symétrique, où $W_{12} = W_{21} = W$, l'équation 47 devient alors un polynôme de degré 2 :

$$48. G^{XS} = (1 - X_2)X_2W = X_1X_2W \text{ (figure IV-2 B,D,F)}.$$

Dans le cas d'une solution symétrique, le coefficient d'activité γ_i est dérivé de l'équation 48 en utilisant la formule générale suivante (DeCapitani & Kirschen, 1998) :

$$49. RT \ln(\gamma_i) = G^{XS} + (\partial G^{XS} / \partial X_i)_{P,T,X_k,k \neq i} - \sum_{j=1}^{nc} X_j (\partial G^{XS} / \partial X_j)_{P,T,X_k,k \neq j},$$

ce qui donne, pour le composant 2 :

$$50. RT \ln(\gamma_2) = W(1 - X_2)^2.$$

Cependant, si l'interaction du composant 1 sur le composant 2 n'est pas réciproque, soit $W_{12} \neq W_{21}$:

$$51. G^{XS} = (1 - X_2)X_2[W_{21} + (W_{12} - W_{21})X_2] = (1 - X_2)X_2[W_{12}X_2 + (1 - X_2)W_{21}] = X_1X_2^2W_{12} + X_2X_1^2W_{21},$$

correspondant à une solution dite asymétrique (figure IV-2 B,D,F).

IV.1.13. Les données d'immiscibilité : de fortes contraintes sur les propriétés thermodynamiques d'excès

Un cas particulier présent dans les expériences qui pourront être utilisées dans la calibration du modèle peut être évoqué dès à présent. Cela concerne les données d'immiscibilité, soit la coexistence entre deux liquides stables. Contrairement aux équilibres de phases cristal-liquide, cette coexistence représente uniquement une forte contrainte sur le G^{XS} , qui est indépendant de l'état standard. En effet, lorsque deux liquides coexistent, l'énergie libre de Gibbs molaire partielle de chaque composant (i.e. le potentiel chimique μ pour rappel) doit être le même entre les deux liquides. Si un composant i (1 ou 2 si l'on se réfère à l'exemple précédent) est considéré dans les phases α et β , alors :

$$52. G_i(\alpha) = G_i(\beta) \text{ (figure IV-2 B,D).}$$

Etant donné que les propriétés thermodynamiques standards pour chaque composant sont les mêmes entre les deux liquides, les égalités suivantes peuvent être dérivées à partir de l'équation 39 :

$$53. a_i(\alpha) = a_i(\beta) \text{ (figure IV-2 F),}$$

$$54. RT \ln \left(\frac{X_i(\alpha)}{X_i(\beta)} \right) = RT \ln \left(\frac{\gamma_i(\beta)}{\gamma_i(\alpha)} \right).$$

IV.2. Etat de l'art sur les modèles thermodynamiques des propriétés d'excès des liquides magmatiques

L'objectif de cette partie est de faire un état de l'art le plus précis possible sur les modèles thermodynamiques développés au cours de ces 40 dernières années concernant les propriétés de mélange des liquides magmatiques, et plus particulièrement leur propriétés d'excès.

Un travail expérimental conséquent est mené depuis maintenant plus de 40 ans afin d'enrichir notre compréhension des divers processus ignés : fusion des roches mantelliques, dynamique de transport des magmas, interaction des magmas avec l'encaissant, cristallisation dans les chambres magmatiques en conditions crustales, ou encore le caractère de l'éruption des laves en surface. L'un des résultats les plus probants de ce travail est l'outil thermodynamique mis en place par Ghiorso et Carmichael au début des années 80, appelé initialement SILMIN (Ghiorso et al., 1983), et résultant des premiers travaux faits par Ghiorso sur l'élaboration d'un formalisme thermodynamique pour les liquides magmatiques silicatés (Ghiorso & Carmichael, 1980). Cet outil sera suivi d'une seconde version, plus largement répandu et connu que son prédécesseur, et répondant au nom de MELTS (Ghiorso & Sack, 1995). Cette révision est née de la volonté des auteurs de mieux contraindre les relations activité-composition des solutions solides ainsi que leur degré de cohérence interne (« internally consistence ») avec les propriétés thermodynamiques standards utilisées, tout en étendant la base de données expérimentales pour la calibration du modèle thermodynamique du liquide silicaté. Bien que la base de données utilisée pour la calibration de MELTS inclus des expériences faites dans des conditions mantelliques ($P > 1$ GPa), le logiciel souffrait de certaines difficultés à reproduire les expériences de fusion partielle à 1 GPa (Hirschmann et al., 1998b). Cela sera la principale motivation derrière la première « mise à jour » de la suite MELTS, nommée pMELTS, qui incorporera dans sa calibration un jeu de données étendu et plus pertinent à l'étude des processus magmatiques mantelliques, et également une nouvelle équation d'état pour calculer le volume du liquide silicaté (Ghiorso et al., 2002). Par la suite, une nouvelle calibration modifiée de MELTS, Rhyolite-MELTS, fut faite afin d'être plus performante dans les systèmes rhyolitiques riches en silice (Gualda et al., 2012). La suite MELTS fait actuellement figure de référence dans le calcul des équilibres de phases relié aux processus de fusion et de cristallisation.

Le modèle utilisé par Ghiorso et collaborateurs pour modéliser l'énergie libre d'excès des liquides magmatiques silicatés emploie des paramètres de Margules décrivant des interactions binaires symétriques entre les composants du liquide pris deux à deux (équation 48). Les composants thermodynamiques utilisés pour décrire la composition du liquide et représenter ces propriétés thermodynamiques sont basés sur des composants oxydes et multi-oxydes, une partie ayant une stœchiométrie minéralogique mimant les minéraux pouvant coexister avec le liquide dans les conditions pression-température sondées. La calibration des propriétés thermodynamiques de référence (permettant la définition de l'état standard) et des propriétés d'excès est effectuée sur une base de données expérimentales réalisée avec des compositions quasi naturelles, autrement dit caractérisée par une complexité chimique assez élevée. Les principaux oxydes majeurs décrivant les systèmes magmatiques sont alors présents (table IV-2).

THERMOCALC, développé par Holland et Powell (Powell & Holland, 1988 ; Powell et al., 1998 ; Holland & Powell, 1998, 2011), constitue également un autre outil thermodynamique connu et employé dans le domaine de la pétrologie pour pouvoir prédire et construire des diagrammes de phases dans un espace pression - température donné. Cet outil emploie sa propre base de données thermodynamiques. Néanmoins, ce logiciel fut initialement conçu pour des problématiques métamorphiques. Afin d'étendre les potentialités du logiciel aux processus de fusion partielle, Green et al. (2012a) calibrent un modèle pour calculer les propriétés thermodynamiques des liquides magmatiques mafiques à hautes pressions (jusqu'à 5 GPa), inspiré des travaux de Holland & Powell (2001), mais cependant limité à un système chimique simplifié : $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ (CMAS). La composition du liquide est décrite en utilisant des composants minéralogiques et les auteurs emploient un formalisme de type Margules pour décrire les propriétés d'excès du liquide. Néanmoins, le modèle diffère sur certains points de la philosophie de MELTS et pMELTS, plus particulièrement dans son approche à la calibration du modèle. En effet, les propriétés du liquide sont calibrées dans des sous-systèmes simples (unaires, binaires, ternaires et quaternaires) afin de décrire et de prédire les relations de phase dans ces sous-systèmes. L'objectif de cette approche est de pouvoir parcourir pleinement l'espace compositionnel défini par la taille du système (CMAS). Ce modèle est tout de même fortement limité au niveau compositionnel afin d'être appliqué à des systèmes plus complexes, proches des systèmes naturels.

Table IV-2: Principaux modèles thermodynamiques et semi-empiriques des liquides magmatiques. Les intervalles de pression et de température donnés pour chacun des modèles cités dans ce tableau correspondent à des estimations, basées sur les propos des auteurs ou sur les applications que les modèles visent.

Références : 1, Ghiorso et al. (1983) ; 2, Ghiorso & Sack (1995) ; 3, Ghiorso et al. (2002) ; 4, Gualda et al. (2012) ; 5, Ariskin et al. (1993) ; 6, Ariskin (1999) ; 7, Ariskin & Barmina (2004) ; 8, Green et al. (2012a) ; 9, Jennings & Holland (2015) ; 10, Ueki & Iwamori, (2013) ; 11, Ueki & Iwamori (2014) ; 12, Berman & Brown (1984) ; 13, DeCapitani & Kirschen (1998) ; 14, Kirschen & Pichavant (2001). *Selon les versions de MELTS (Silmin, MELTS, pMELTS, Rhyolite-MELTS), les composants du liquide ne sont pas calculés sur la même base d'oxygène.

Auteurs, nom modèle	Modèle propriétés d'excès liquide	Complexité système	Composants
Ghiorso et collaborateurs (1983, 1995, 2002, 2012), <i>MELTS et dérivés</i>	Margules	SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -FeO-MgO-CaO-Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O(-CO ₂)	*SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgCr ₂ O ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , Mg ₂ SiO ₄ , CaSiO ₃ , Na ₂ SiO ₃ , KAlSiO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ , H ₂ O
Ariskin et collaborateurs, <i>COMAGMAT</i>	Semi-empirique, avec coefficients de partage	SiO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -FeO-MgO-CaO-Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O	SiO ₂ , TiO ₂ , AlO _{1.5} , FeO, FeO _{1.5} , MnO, MgO, CaO, NaAlO ₂ , KAlO ₂ , PO _{2.5} , H ₂ O
Green et al. (2012)	Margules	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-CaO	Mg ₄ Si ₂ O ₈ , Al ₂ O ₃ , Ca _{3/2} Si _{3/2} O _{9/2} , Si ₄ O ₈ , CaAl ₂ Si ₂ O ₈ , Ca _{3/4} Mg _{3/4} Si _{3/2} O _{9/2} , Mg _{3/2} Si _{3/2} O _{9/2}
Jennings & Holland (2015)	Margules	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -FeO-Fe ₂ O ₃ -MgO-CaO-Na ₂ O	NaAlSi ₂ O ₆ , CaMgSi ₂ O ₆ , CaAlSi ₂ O ₆ , Mg ₂ SiO ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , Si ₂ O ₄ , CrO _{3/2} , FeO _{3/2}
Ueki & Iwamori (2013, 2014)	Mélange idéal, pas de propriétés d'excès	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -FeO-Fe ₃ O ₄ -MgO-CaO	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ SiO ₄ , Mg ₂ SiO ₄ , CaSiO ₃
Berman & Brown (1984)	Margules	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO
DeCapitani & Kirschen (1998)	Margules	SiO ₂ -TiO ₂ -CaO	SiO ₂ -TiO ₂ -CaO
Kirschen & Pichavant (2001)	Margules	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -Na ₂ O-K ₂ O-H ₂ O	NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈ -H ₂ O

Auteurs, nom modèle	Intervalle pression (bars)	Intervalle température (°C)	Refs
Ghiorso et collaborateurs (1983, 1995, 2002, 2012), <i>MELTS et dérivés</i>	1 - 30000	>500 – <2000	1,2,3,4
Ariskin et collaborateurs, <i>COMAGMAT</i>	1 - <10000	>600 – <1500	5,6,7
Green et al. (2012)	1 - 50000	1200 – 1800	8
Jennings & Holland (2015)	1 - 60000	800 – 1800	9
Ueki & Iwamori (2013, 2014)	9000 - 30000	1230 – 1600	10,11
Berman & Brown (1984)	1	>1000 – <3000	12
DeCapitani & Kirschen (1998)	1	>1000 – <2500	13
Kirschen & Pichavant (2001)	< 10000	700 – 1700	14

Ainsi, dans cette optique, Jennings & Holland (2015) ont calibré un nouveau modèle, toujours basé sur un formalisme de Margules, afin de mieux tenir compte de la complexité des systèmes naturels et utilisables pour calculer les relations de phase de la péridotite aux pressions du manteau (jusqu'à 6 GPa ; table IV-2). L'une des particularités affichées par ce modèle est l'emploi d'un formalisme de type Temkin afin de représenter l'influence de la composition sur l'entropie de mélange ($S^{mix} = nR \sum X_i \ln[X_i]$) du liquide magmatique, autrement dit pour quantifier la contribution idéale des composants dans le mélange. Ce formalisme est un modèle de type ionique, dans lequel le liquide est représenté comme deux sous-réseaux distincts et qui s'interpénètrent, un constitué de cations et l'autre d'anions. Dans l'approche de Jennings & Holland (2015), le modèle est utilisé pour définir trois types de site dans le liquide, chacun de ces sites étant remplis par les différents éléments chimiques venant constituer les composants du liquide. La force de ce formalisme est de calculer assez fidèlement les relations de phase pour les liquides de composition basaltique.

Ueki & Iwamori (2013, 2014) développent leur propre modèle pour décrire les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique, en le calibrant sur une base de données expérimentales propice à l'étude de la fusion partielle de la péridotite à spinelle (0.9-3 GPa, 1230-1600°C). La particularité principale de leur modèle est de considérer une solution idéale pour définir les propriétés de mélange des liquides magmatiques.

Dans la lignée de MELTS/pMELTS et de THERMOCALC, Perple_X est un outil thermodynamique qui permet de calculer des diagrammes de phases (Connolly, 2005). Contrairement aux deux premiers cités, Perple_X ne calibre pas sa propre base de données thermodynamiques et ses propres modèles pour ses calculs de diagrammes de phase. Cependant, il est conçu de telle sorte qu'il soit très simple et didactique de rentrer et d'utiliser quelconque modèle défini dans d'autres études, et est reconnu pour sa grande capacité à produire des diagrammes de phase rapidement et précisément.

A l'époque où Ghiorso développa SILMIN, d'autres auteurs s'intéressèrent également à ces considérations thermodynamiques à propos des liquides magmatiques. Berman et collaborateurs (Berman & Brown, 1984 ; Berman et al., 1986) sont aussi des précurseurs aux calculs des diagrammes de phases pour des systèmes magmatiques. Les propriétés d'excès du liquide magmatique sont modélisées en utilisant des paramètres de Margules pour quantifier les interactions. Cependant, la composition du liquide est décrite uniquement en termes d'oxydes. L'originalité de leur travail réside dans la procédure employée pour calibrer les paramètres d'interaction et les propriétés thermodynamiques de référence de ces composants. Dans les précédentes études décrites, les études expérimentales utilisées pour calibrer le

modèle sont considérées être strictement à l'équilibre, et donc chaque réaction équilibrée satisfait l'équation 38 (soit $\Delta G = 0$). Dans le cadre de leur étude, qui est de modéliser les relations de phases au liquidus dans un système simple $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, Berman & Brown (1984) considèrent l'état d'avancement des réactions définies en observant quelles sont les phases stables par rapport aux autres impliquées dans les réactions. Ainsi, ils utilisent le principe des inégalités, qui se traduit par $\Delta G \neq 0$, avec $\Delta G \leq 0$ ou $\Delta G \geq 0$, comme introduit par Gordon (1973) à travers l'exemple de la stabilité des silicates d'alumine (andalousite-kyanite ou kyanite-sillimanite) pour différentes conditions $P - T$ (figure IV-3).

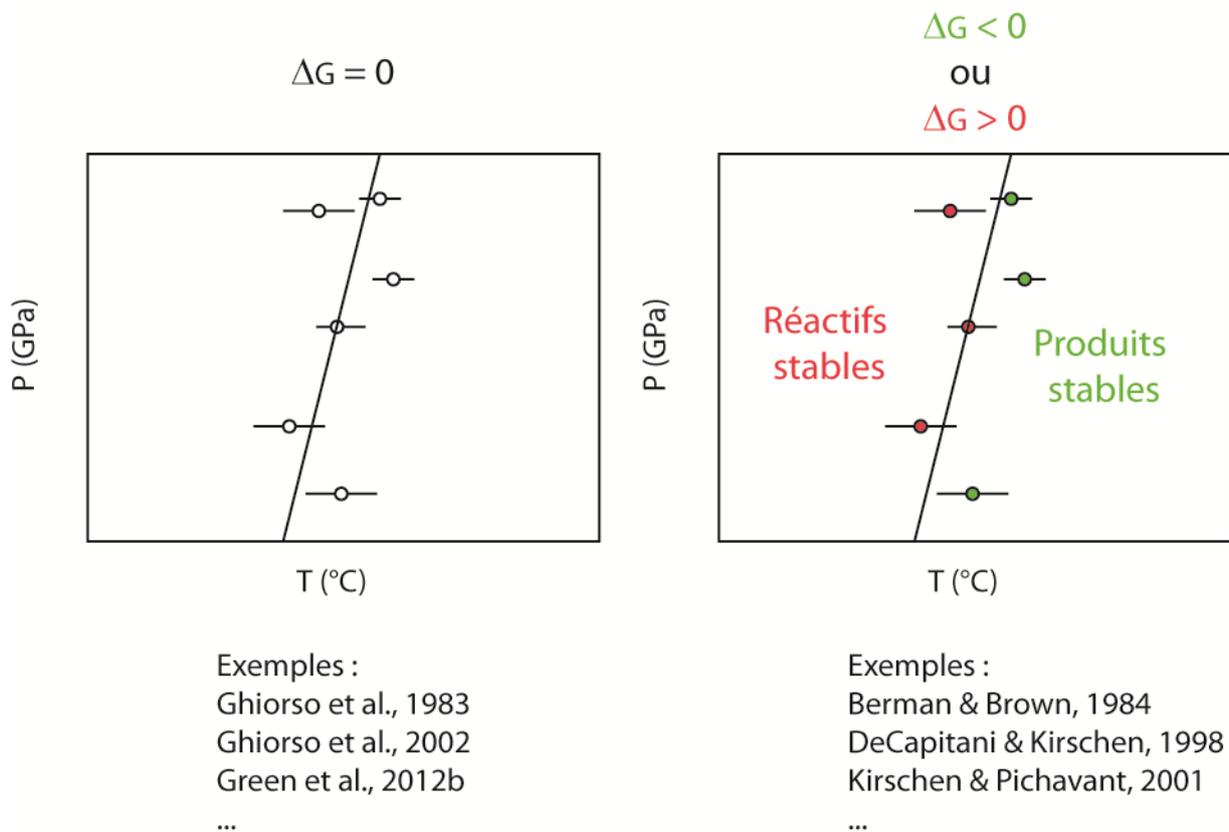


Figure IV-3 : Illustration de la technique des inégalités utilisées dans la calibration du modèle thermodynamique de Berman & Brown (1984).

Comme énoncé par Berman et al. (1986), l'objectif est donc de satisfaire toutes ces conditions d'inégalité liées aux différentes données expérimentales, afin d'obtenir un jeu de propriétés thermodynamiques cohérent pour toutes ces expériences, plutôt que d'obtenir le meilleur fit possible pour ces propriétés en considérant des assemblages à l'équilibre et en prenant le risque probable de contredire certains points expérimentaux. Afin de calibrer leur modèle en utilisant cette méthodologie, Berman & Brown (1984) utilisent deux types de contraintes expérimentales :

1- relations de phases au liquidus : $\Delta G_{solide} + \sigma \leq \Delta G_{liquide}$, où σ représente l'erreur expérimentale liée à la mesure des conditions $P - T$ et/ou à l'analyse de la composition des phases étudiées ;

2- immiscibilité entre deux liquides stables.

Cette dernière contrainte expérimentale est très forte sur les propriétés d'excès, comme vu dans la section IV.1.13. Bien que l'égalité des énergies libres de Gibbs molaires partielles pour les composants soit avérée dans le cadre des données d'immiscibilité via l'équation 52, il est tout de même possible de traduire ces données en inégalités dès lors que l'on considère les erreurs expérimentales (σ). Simplement, l'équation 52 devient donc :

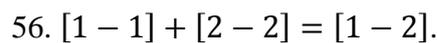
$$55. G_i(\alpha) + \sigma \leq G_i(\beta).$$

Ce type de données expérimentales sera considéré et intégré dans l'élaboration de notre modélisation (chapitre V).

Berman & Brown (1984) utilisent également des paramètres de Margules binaires pour quantifier les énergies d'excès, mais à la différence des modèles précédemment décrits, les interactions entre les composants pris deux à deux sont asymétriques (section IV.1.12.). En conséquence, plusieurs paramètres peuvent venir décrire les énergies d'interaction entre deux composants. La même méthodologie est employée par DeCapitani & Kirschen (1998) et Kirschen & Pichavant (2001), étudiant les relations de phase dans les systèmes CaO-SiO₂-TiO₂ et NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-Si₄O₈-H₂O, respectivement. Ces trois études se sont intéressées à l'étude des interactions entre plus que deux composants. Berman & Brown (1984) utilisent directement des paramètres d'interaction ternaire dans leur formalisme, impliquant un polynôme de degré 3 utilisé pour représenter le G^{XS} (équation 46). Dans le formalisme employé par DeCapitani & Kirschen (1998) et Kirschen & Pichavant (2001), les interactions entre trois composants ne sont pas modélisées mais sont implicitement considérées via une pondération de l'importance de chacune des interactions binaires lors de l'extrapolation à un système d'ordre plus élevé. Cette extrapolation est dite de Kohler, et intervient par l'utilisation d'un facteur k .

Jusqu'à présent, tous les formalismes décrits pour tenir compte des propriétés d'excès des liquides magmatiques emploient un formalisme de type Margules, dans lequel est considéré un mélange aléatoire des composants au sein du liquide. Pelton & Blander (1986) privilégient une approche de spéciation en considérant que les composants d'une phase peuvent être plus ou moins ordonnés les uns par rapport aux autres en fonction de la

composition. Autrement dit, un composant devrait être entouré par ceux avec lesquels il a une énergie potentielle d'interaction plus forte. Cet état ordonné se distingue du mélange aléatoire par des caractéristiques énergétiques bien particulières, avec une dépendance des propriétés thermodynamiques qui peut être hautement non linéaire en fonction de la composition et qui devient alors très difficile à modéliser avec un formalisme de type Margules. Pour modéliser les propriétés du liquide tout en considérant les points précédemment soulevés, Pelton & Blander (1986) emploient un modèle quasi-chimique (« quasichemical model »), modifié pour satisfaire leurs problématiques. Néanmoins, le principe reste le même. Si un système binaire est considéré, avec deux composants 1 et 2 décrivant la composition chimique du système, alors un rangement à courte distance de ces composants est considéré à travers la formation des paires 1-1, 2-2 et 1-2. La distribution de ces paires est reliée au changement d'énergie associée avec la formation de deux paires 1-2 à partir d'une paire 1-1 et une paire 2-2 selon l'équation suivante :



Une approche similaire est utilisée par Lindberg (2007) dans le cadre de son étude sur la thermochimie et les propriétés de fusion des mélanges de sels alcalins impliqués dans la chaudière de récupération brûlant les liqueurs noire issues de la fabrication du papier kraft. L'un des composants principaux des liquides obtenus à travers ce procédé est notamment le Na_2CO_3 .

Jusqu'à présent, parmi tous les modèles précédemment décrits, MELTS/pMELTS est le seul outil thermodynamique permettant de calculer des diagrammes de phases reliés aux processus de fusion partielle ou de cristallisation, en proposant un modèle pour décrire les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique dans un système multi-composants. Bien que Ueki & Iwamori (2013, 2014) proposent une alternative intéressante dans le cadre des processus de fusion partielle de la péridotite à spinelle, leur modèle pour le liquide magmatique n'est pas calibré sur un espace compositionnel et $P - T$ assez large. Un concurrent direct à MELTS/pMELTS est COMAGMAT, développé par Ariskin et collaborateurs (Ariskin et al., 1993 ; Ariskin, 1999 ; Ariskin & Barmina, 2004). COMAGMAT n'emploie pas un modèle purement thermodynamique pour décrire le liquide et calculer les équilibres cristal-liquide d'intérêt (exemple : $\text{MgO(l)} + 0.5 \text{SiO}_2(\text{l}) = \text{MgSi}_{0.5}\text{Si}_2$), mais contourne le problème de la non-idéalité des liquides en utilisant tout un jeu de relations empiriques pour spécifier ces équilibres, basées sur la forme suivante :

$$57. \ln K_i^j = \frac{a}{T} + b \ln R_L + c$$

où j est le minéral, i le composant considéré dans ce minéral, K_i^j est la constante d'équilibre pour la réaction de formation du composant minéral à partir des composants liquides, R_L est un paramètre chimique décrivant le liquide, et a , b , et c sont des constantes de régression.

Ce bref état de l'art révèle l'importance accordée à la modélisation thermodynamique dans le contexte des études magmatiques, exploitant sa force dans la capacité à prédire les équilibres de phase. Néanmoins, tous ces modèles restent ni plus ni moins inutilisables dans le cadre de notre étude. En effet, aucun d'entre eux n'a considéré à travers sa calibration la présence des éléments volatils, et donc, les propriétés thermodynamiques standards et de mélange des liquides riches en CO₂-H₂O.

Des travaux plus ou moins récents ont modélisé les propriétés thermodynamiques de ces liquides en présence de CO₂ et H₂O dans le but de calculer la solubilité de ces éléments volatils dans le liquide (Papale et al., 2006 ; Duan, 2014 ; Ghiorso & Gualda, 2015). Tous ces modèles décrivent les interactions entre CO₂-H₂O et les autres oxydes (SiO₂, CaO, MgO...) avec des paramètres de Margules. Dans les modèles de Papale et al. (2006) et Duan (2014), les paramètres d'interaction entre les oxydes non-volatils sont pris de SILMIN (Ghiorso et al., 1983) alors que le modèle de Ghiorso & Gualda (2015) est compatible avec MELTS et Rhyolite-MELTS. La principale différence entre ces modèles repose dans le choix de leur état standard pour le composant liquide CO₂.

IV.3. Gestion et utilisation des incertitudes expérimentales et thermodynamiques

La gestion et l'utilisation intelligente des incertitudes thermodynamiques (propriétés thermodynamiques de l'état de référence) et expérimentales (P , T , composition) est primordiale dans la calibration d'un modèle thermodynamique. Les incertitudes sur les conditions pression - température impactent aussi bien les propriétés thermodynamiques de l'état standard que de mélange. Les incertitudes sur les propriétés thermodynamiques de référence vont impacter l'état standard. Pour les incertitudes liées à la composition du liquide, seules les propriétés thermodynamiques de mélange idéal et d'excès sont concernées. Dans la plupart des études précédemment mentionnées, la gestion et l'utilisation de ces incertitudes est plus ou moins considérée dans la calibration du modèle thermodynamique pour le liquide magmatique.

L'exemple le plus concret dans la pleine utilisation de ces incertitudes est la calibration des modèles thermodynamiques utilisant le principe des inégalités (Berman & Brown, 1984, 1986 ; DeCapitani & Kirschen, 1998 ; Kirschen & Pichavant, 2001). Cependant, MELTS/pMELTS/Rhyolite-MELTS (Ghiorso et al., 1995 ; Ghiorso et al., 2002 ; Gualda et al., 2012), référence dans le calcul thermodynamique des équilibres de phases relié aux processus magmatiques, utilise un modèle thermodynamique pour le liquide magmatique qui ne tient pas compte des incertitudes expérimentales dans sa calibration.

Ces incertitudes sont fondamentales puisqu'elles sont un critère de qualité du point expérimental considéré. Plus cette incertitudes est faible, plus le point considéré est précis, et donc plus il doit peser dans la calibration du modèle thermodynamique. La figure IV-4 illustre ce propos avec un exemple concret : le calcul de $\gamma_{SiO_2(l)}$ comme une fonction de $X_{SiO_2(l)}$, en considérant un liquide binaire composé de SiO_2 et un autre composant tel que CO_2 et en utilisant l'équation 50 :

$$58. \ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{calc} = \frac{W}{RT} (1 - X_{SiO_2(l)})^2.$$

La constante W est à déterminer. Des valeurs arbitraires de $\ln(\gamma_{SiO_2(l)})$ sont alors fixées pour les points expérimentaux ($\ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{exp}$) dans la figure IV-4, et l'objectif est donc de les reproduire avec l'équation 58 en considérant une température de $1200^\circ C$ comme un exemple. La somme suivante est alors minimisée :

$$59. \sum_1^{nc} \left((\ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{calc\ i} - (\ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{exp\ i} \right)^2,$$

avec nc le nombre de points expérimentaux considérés (ici, 11). Le résultat est représenté par la courbe rouge en figure IV-4. A présent, une variante de l'équation 59 consiste à tenir compte des incertitudes (δ) sur les mesures de $\ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{exp}$, en les utilisant comme des facteurs de pondération pour les résiduels obtenus à travers la formule précédente :

$$60. \sum_1^{nc} \left(\left((\ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{calc\ i} - (\ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{exp\ i} \right) / \delta_{(\ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{exp\ i}} \right)^2.$$

Le résultat est présenté en figure IV-4 par la courbe violette.

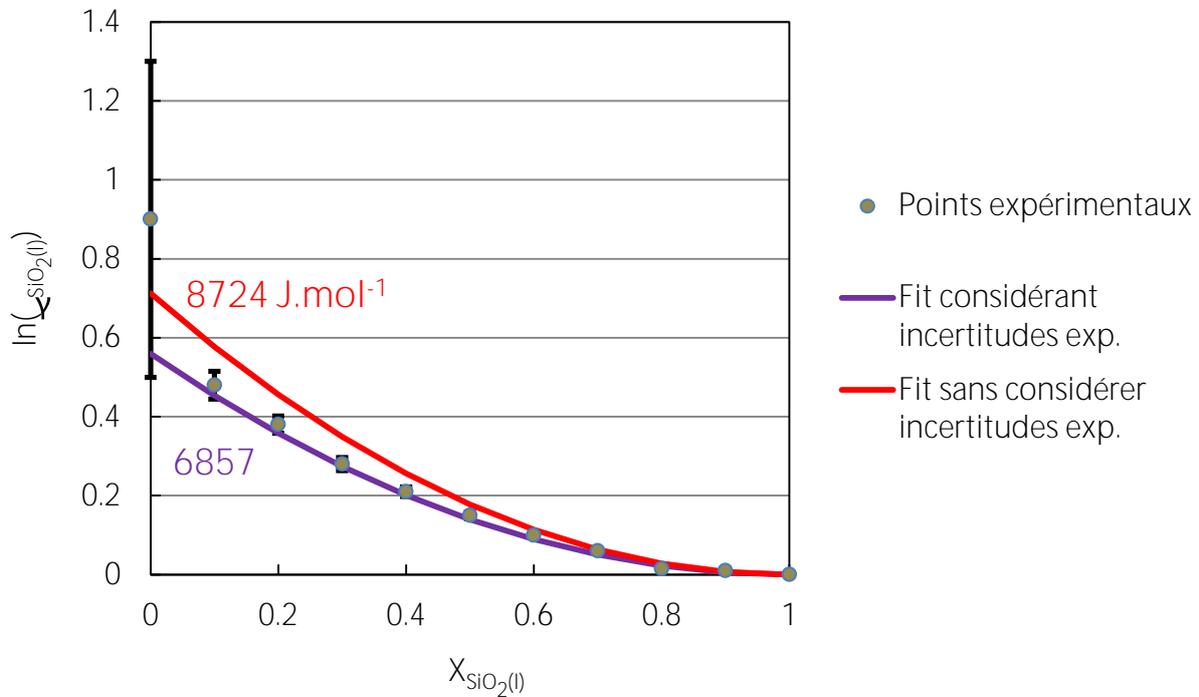


Figure IV-4 : Comparaison des fits obtenus en utilisant ou non les incertitudes sur les données expérimentales. Comme un exemple concret du problème, des valeurs pour le coefficient d'activité de $SiO_2(l)$ (données comme $\ln(\gamma_{SiO_2(l)})$) sont reportées avec leur incertitude ($\delta = 1\sigma$) comme une fonction de la fraction molaire $X_{SiO_2(l)}$, pour une température de $1200^\circ C$. Les valeurs des points expérimentaux sont arbitraires et ne servent que pour illustrer le propos. En aucun cas ces valeurs sont réelles. Deux types de fit sont calculés à partir de la formule suivante : $\ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{calc} = (W/RT) * (1 - X_{SiO_2(l)})^2$, où W est une constante dont la valeur est reportée avec la courbe associée. La valeur de cette constante fut déterminée par la méthode des moindres carrés, dans un cas en pondérant par les incertitudes sur le $\ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{exp}$ (courbe violette), dans l'autre en ignorant ces incertitudes (courbe rouge).

Les courbes obtenues, ainsi que le paramètre de Margules correspondant, montre que la considération ou non des incertitudes est fondamentale pour le résultat final. Ici, le point à $X_{SiO_2(l)} = 0$ influence beaucoup le calcul lorsque son incertitude n'est pas considérée puisqu'il se trouve particulièrement hors de la tendance affichée par les autres points. Cela résulte en une fonction qui surestime les autres points. La prise en compte des incertitudes permet d'alléger le poids de ce point expérimental sur la minimisation, puisqu'il est entaché d'une incertitude importante. Ainsi, les autres points expérimentaux, qui ont une incertitude relative beaucoup plus faible, sont bien ajustés par la courbe résultante, et la valeur calculée à $X_{SiO_2(l)} = 0$ est à l'intérieure de la barre d'erreur sur le point mesuré. Cette technique de minimisation est celle utilisée pour calibrer le modèle d'activité de $SiO_2(l)$ dans Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.).

Une autre manière d'utiliser les incertitudes expérimentales et thermodynamiques est de considérer que les données initiales peuvent être recalculées à l'intérieur de ces incertitudes. Dans le cas des incertitudes expérimentales, cela revient à calculer un nouveau jeu de données expérimentales. Cette méthode permet d'exploiter pleinement le potentiel des incertitudes, et est utilisée pour la calibration du modèle CMAS-CO₂. Elle sera plus précisément décrite au cours de la section V.3.3.

V. Modélisation thermodynamique de la fusion partielle en présence de CO₂-H₂O

Ce chapitre peut être vu comme le cœur de cette étude en présentant, en deuxième partie, un modèle thermodynamique permettant de calculer l'activité de SiO_2 dans le liquide magmatique ($a_{\text{SiO}_2(l)}$).

La première partie de ce chapitre se présente comme une petite discussion justifiant le choix des composants oxydes dans la calibration du modèle, en le comparant à d'autres choix décrits dans la littérature.

La deuxième partie concerne donc la calibration et l'utilisation de ce modèle, se présentant comme une publication disponible dans la revue *Chemical Geology* (Massuyeau et al., 2015). Ce modèle fait ainsi la synthèse de l'analyse faite sur la base de données expérimentales en chapitre II et de l'utilisation des concepts et formalismes thermodynamiques décrits en chapitre III. Sa calibration porte sur la définition des paramètres de Margules qui permettent de décrire les propriétés d'excès du liquide magmatique, mettant ainsi en avant la non-idéalité du mélange entre CO_2 et SiO_2 dans le liquide en utilisant une solution asymétrique pour décrire leurs interactions (plusieurs paramètres de Margules), mais aussi sur une réévaluation des données thermodynamiques caractérisant le volume du composant SiO_2 dans le liquide à partir des données fournies par la littérature (Holland & Powell, 2011). Les implications de ce modèle sont nombreuses et majeures, avec certaines applications étant présentées dans la section V.2.4. et dont les résultats sont confrontés aux récentes études expérimentales sur la composition des liquides mantelliques.

La troisième partie est consacrée au développement d'un modèle plus complexe, portant sur le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-CO}_2$, en reprenant les mêmes formalismes que ceux développés dans le cadre de $a_{\text{SiO}_2(l)}$, mais avec plus de paramètres de Margules et en utilisant une stratégie bien précise pour la gestion et l'utilisation des incertitudes expérimentales et thermodynamiques. Des résultats préliminaires pour ce modèle seront présentés, justifiant de la faisabilité du modèle, mais quelques efforts supplémentaires sont nécessaires pour faire aboutir ce nouveau modèle, appelé *THERMantle*.

V.1. Choix des composants pour décrire l'espace compositionnel du liquide

Comme exprimé au cours du chapitre précédent, le choix d'un modèle de composants thermodynamiques pour exprimer la composition du liquide est une étape cruciale dans la conception d'un modèle thermodynamique. Comme explicité par Ghiorso et al. (1983), ce choix doit permettre de couvrir l'intégralité de l'espace compositionnel du liquide. La chimie du liquide est alors entièrement décrite dans un espace à n dimensions, n correspondant au nombre de composants thermodynamiques utilisés dans le modèle. D'autre part, le choix de ce modèle doit être également conduit par la nécessité d'avoir à disposition des données thermodynamiques adéquates concernant ces composants, afin de pouvoir calculer leur potentiel chimique dans la gamme de pressions et de températures d'intérêt. Dans le cadre de cette étude, l'espace compositionnel du liquide depuis des termes carbonatés jusqu'à des termes silicatés est décrit en utilisant des composants oxyde (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , FeO , MnO , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , H_2O , CO_2) (Richet & Bottinga, 1985). Ce choix présente cependant des limites, bien que cela soit également le cas pour les autres modèles de composants évoqués plus bas et dont les limites sont aussi précisées. Tout d'abord, la distance compositionnelle entre les oxydes est importante, dans le sens que leur seul point commun est l'oxygène qu'il porte, et donc définir les propriétés de mélange entre eux peut se révéler arbitraire. De plus, il n'est pas le plus représentatif des mécanismes de dissolution des différentes espèces chimiques dans le liquide, et donc est par conséquent inapproprié pour décrire pleinement l'entropie configurationnelle.

Afin de pleinement satisfaire ces derniers points, l'utilisation de modèles de spéciation doit être privilégiée. Ces modèles considèrent les propriétés structurales et de mélange des liquides en utilisant de réelles espèces au sein du liquide (Halter & Mysen, 2004). Dans les liquides intermédiaires entre un liquide silicaté et un liquide carbonaté, deux familles d'espèces existent : les espèces ioniques (Gaillard et al., 2008 ; Jones et al., 2013), pertinents pour les liquides carbonatitiques, et les unités polymérisées (c'est-à-dire les espèces Q_n , McMillan, 1984 ; Mysen, 1999), pour les liquides silicatés. Cependant, ces modèles sont difficilement utilisables dû à un manque de données spectroscopiques sur la distribution de ces différentes espèces dans des systèmes complexes tels que les liquides carbonatitiques et les liquides carbonatés-silicatés. De plus, jusqu'à présent, les propriétés thermodynamiques de

référence sur les espèces structurales et ioniques ne sont pas contraintes (Berman & Brown, 1987).

Une autre possibilité pour décrire la composition des liquides est de remanier les composants liquides en composants multi-oxydes (Ghiorso et al., 1983; Ghiorso and Sack, 1995; Ghiorso et al., 2002) ou à stœchiométrie de phase solide, minéralogique (Holland & Powell, 2001 ; Green et al., 2012a). Pour les liquides silicatés, le choix d'utiliser ces composants analogues aux minéraux, principalement des silicates, se révèlent pertinents en raison de leur plus faible distance compositionnelle comparée à celle entre les composants oxydes. Cependant, ces minéraux silicatés deviennent inappropriés pour décrire les propriétés du liquide carbonaté, pour lequel il est nécessaire de définir également des composants liquides mimant la stœchiométrie des carbonates. Ces nouveaux composants seront très distincts des composants silicatés du point de vue de leur composition et donc les propriétés de mélange seront également évaluées de manière arbitraire. De plus, comme dit précédemment, la spéciation des espèces est différente selon que l'on se trouve du côté carbonaté ou silicaté, et donc on ne sait pas comment se passe la transition de l'un à l'autre. Il devient alors difficile de concevoir, tout comme pour le choix d'oxydes, que l'utilisation de composants basés sur la stœchiométrie de minéraux soit représentative de la structure du liquide. L'introduction de biais dans la calibration des propriétés d'excès entre les différents composants, que l'on utilise des oxydes ou des stœchiométries de minéraux, est alors attendue lorsque l'on considère les données d'immiscibilité, où un liquide silicaté plus ou moins polymérisé coexiste avec un liquide carbonaté plus ou moins ionique.

Néanmoins, le modèle des composants oxydes présente l'avantage de disposer d'une littérature exhaustive fournissant des données sur les propriétés thermodynamiques de référence des composants, répondant alors à deux des critères définis en début de cette partie. Même si cette procédure peut accentuer la déviation à l'idéalité (Berman & Brown, 1987), cela fournit une grande flexibilité et le moyen le plus simple de pouvoir aussi bien décrire les systèmes simples que les systèmes complexes.

V.2. Un modèle pour l'activité de SiO₂ dans le liquide magmatique le long du joint compositionnel carbonatite-kimberlite-mellilitite-basanite

Cette partie est constituée d'un article paru dans *Chemical Geology* (2015), dont la référence est la suivante :

Massuyeau, M., Gardés, E., Morizet, Y., Gaillard, F., 2015. A model for the activity of silica along the carbonatite–kimberlite–mellilitite–basanite melt compositional joint. Chemical Geology, in press, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.07.025.

Comme précisé dans le chapitre II et III, CO₂ et H₂O sont présents au sein du manteau terrestre dans des quantités de quelques dizaines à centaines de ppm, diminuant fortement la température du solidus de la péridotite et modifiant drastiquement la composition des liquides produits. La présence de CO₂ engendre la formation de liquides riches en CO₂ et pauvres en SiO₂ au solidus, et évolue vers des termes plus riches en SiO₂ avec une augmentation du degré de fusion. Le chapitre III a fait état de cette évolution fortement non-linéaire entre des liquides riches en CO₂ et des liquides riches en SiO₂, qui sous certaines conditions spécifiques s'exprime sous forme d'immiscibilité entre ces deux types de liquide. Afin de mieux contraindre cette transition, et en tirant parti des principes et modèles thermodynamiques présentés dans le chapitre IV, un modèle thermodynamique basé sur l'activité de SiO₂(l) a été utilisé comme une sonde des propriétés de mélange entre les liquides carbonatés et silicatés. L'activité $a_{SiO_2(l)}$ est modélisée durant les faibles taux de fusion de la péridotite en présence de CO₂ en utilisant un formalisme de Margules. Le modèle reproduit bien les relations activité-composition de SiO₂(l) de la base de données expérimentales, et peut être utilisé pour prédire la teneur en SiO₂ du liquide qui coexiste avec l'olivine et l'orthopyroxène. La teneur en eau et le ratio Ca/Mg dans les liquides ont une influence importante sur $a_{SiO_2(l)}$. Bien que cela dépasse un peu le cadre de ce chapitre, des applications concrètes et d'actualité du modèle sont également présentées. La première de ces applications concerne le calcul de la composition des liquides produits dans le contexte d'une ride océanique comme une fonction de la profondeur. En contraste à un récent modèle publié dans la revue *Nature* (Dasgupta et al., 2013), l'analyse de la base de données expérimentales révèle que la transition entre un liquide carbonaté et un liquide silicaté en profondeur doit arriver de façon abrupte dans le manteau océanique. Le modèle prédit que des liquides carbonatitiques avec moins de 5 wt.%

SiO₂ peuvent être stabilisés en profondeur vers 150 km, au démarrage du faible taux de fusion par fusion redox, jusqu'à environ 75 km de profondeur. Au-dessus, le liquide évolue abruptement jusqu'à un liquide silicaté riche en CO₂ (> ~25 wt.% SiO₂). La deuxième application présentée concerne la composition du liquide prédite dans la lithosphère cratonique. Ici le modèle prédit des liquides carbonatitiques jusqu'à des niveaux très superficiels, s'opposant ainsi aux résultats avancés par Russell et al. (2012) avec leur modèle de saturation en CO₂ des liquides kimberlitiques liés à l'assimilation de l'orthopyroxène.

A model for the activity of silica along the carbonatite-kimberlite-mellilitite-basanite melt compositional joint

Malcolm Massuyeau¹, Emmanuel Gardés², Yann Morizet^{1,3}, and Fabrice Gaillard¹

¹ ISTO, 7327 Université d'Orléans-CNRS-BRGM, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans cedex 2, France

² CEA-CNRS-ENSICAEN-Université de Caen Basse Normandie, CIMAP, UMR 6252, BP 5133, 14070 Caen, France

³ Université de Nantes, Nantes Atlantique Universités, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes

V.2.1. Abstract

Carbon dioxide and water, being present in the Earth's mantle at concentration levels of tens to hundreds of ppm, greatly lower the peridotite solidus temperature and drastically modify the composition of produced melts. The presence of CO₂ produces silica-poor, carbonate-rich liquids at the onset of melting, and these liquids shift toward silica rich compositions as the degree of melting increases. Numerous geochemical observations and experimental studies have revealed the complexity of the transition between carbonate-rich and silicate-rich melts. It is characterized by a strongly non-linear evolution and, under specific conditions, by immiscibility. To better constrain this transition, we have used the thermodynamic activity of silica as a probe of the mixing properties between molten carbonate and molten silicate. The activity of silica ($a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$) was calculated for a large number of experimental liquids from two equilibria: olivine-orthopyroxene-melt and immiscible silicate-rich melt-carbonate-rich melt (491 data points ranging from 1 to 14 GPa and 1090 to 1800°C). We modeled $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ during incipient melting of the peridotite in presence of CO₂ with a generalized Margules function. Our model well reproduces the silica activity–composition relationships of the experimental database, and can be used to predict the silica content of the melts coexisting with olivine and orthopyroxene. We show that water content and Ca/Mg ratio in the melts have an important influence on the $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$. In contrast to a recent empirical model (Dasgupta et al., 2013), the analysis of the experimental database reveals that the transition from carbonate to silicate melt with decreasing depth should occur abruptly in oceanic mantle. Our model predict that carbonatitic melts with ~5 wt.% SiO₂ can

be stabilized from ~150 km depth, at the onset of incipient melting by “redox melting”, up to ~75 km, above which the liquid evolves abruptly to a carbonated silicate composition (> ~25 wt.% SiO₂). In the cratonic mantle lithosphere, our model predicts that carbonatitic melts are prevailing up to shallow depth, and conflicts the recent model (Russell et al., 2012) of CO₂-saturation triggered by orthopyroxene assimilation during kimberlite ascent.

Keywords: incipient partial melting; carbonate-silicate melt transition; thermodynamic model; silica activity; ridge adiabat; immiscibility

V.2.2. Introduction

Partial melting in the Earth's mantle is a key process in the global geodynamics since it produces the igneous rocks constituting the continental and oceanic crusts and it most likely gives rise to the geophysical signal of mantle mechanical weakening (Green and Liebermann, 1976; Presnall and Gudfinnsson, 2005; Holtzman and Kohlstedt, 2007; Gaillard et al., 2008; Hirschmann, 2010; Stagno et al., 2013; Sifré et al., 2014). Experimental petrology provides a key step in addressing the impact of mantle melting on global geodynamics, but the development of models capable of interpolating and extrapolating these data is mandatory. Such models must allow defining 1) the pressure-temperature location of the peridotite solidus and 2) the composition of the partial melts formed at a given pressure, temperature and bulk composition. Ghiorso and co-workers (Ghiorso et al., 1983; Ghiorso and Sack, 1995) have pioneered the numerical modelling of liquid-solid phase equilibria applied to magmatic systems, and this methodology has subsequently been extended to mantle melting (Hirschmann et al., 1998a; Asimow et al., 2004).

The presence of volatile species, water (H₂O) and carbon dioxide (CO₂), is long known from experimental petrology to greatly affect both solidus and composition of partial melts produced in the mantle (Wyllie and Huang, 1976; Olafsson and Eggler, 1983; Taylor and Green, 1988; Wallace and Green, 1988; Thibault et al., 1992; Dasgupta and Hirschmann, 2006; Jakobsson and Holloway, 2008; Hirschmann, 2010; Rohrbach and Schmidt, 2011; Dasgupta, 2013; Tumiati et al., 2013; Ghosh et al., 2014; Hammouda & Keshav, 2015). In particular, volatiles, being present in the Earth's mantle at low concentration levels, give rise to incipient melting, which is the formation of small melt fractions being stable in a large pressure-temperature domain (Fig. V-1). Modelling incipient melting in the presence of CO₂ is particularly challenging because it produces carbonate-rich liquid compositions at low temperature, which evolve toward basaltic compositions with increasing temperature or decreasing pressure. The transition between carbonate-dominated and silicate-dominated melts coexisting with a peridotite/eclogite assemblage is rather well constrained by experimental petrology. However, the different experimental surveys on various chemical systems (quaternary to multicomponent) reveal a complex behaviour. The transition from carbonate melt to silicate melt is generally strongly non-ideal, and can show, under specific conditions, a miscibility gap between the two types of liquids.

In simple carbonated (CMAS-CO₂) peridotite systems, carbonate-silicate liquids immiscibility has been reported (Novella et al., 2014). In quasi-natural systems, the transition

between ionic carbonate melts (Jones et al., 2013) and polymerized silicate melts (i.e. Q^n species, Mysen, 1999) seems to be continuous (miscible) although the change in melt chemistry is abrupt, and this transition becomes increasingly sharp with decreasing pressure. For example, at 3 GPa, the silica content of the liquid coexisting with a peridotite evolves from less than 10 wt.% (carbonatitic melt) to more than 25 wt.% (carbonate-rich silicate melt) from 1325 to 1350°C (Dasgupta et al., 2007). With increasing pressure, the carbonate to silicate melt transition is smoother possibly because of a higher CO_2 solubility in the silicate melt (Brey and Green, 1976; Morizet et al., 2002; Guillot and Sator, 2011). The carbonate-silicate melt transition is also strongly dependent on the chemistry of the system. At a given pressure and temperature, the melt in equilibrium with a peridotite can be silica-poor (< 10 wt.% SiO_2) in an alkali-free system and becomes richer in silica (> 15 wt.% SiO_2) if alkalis are present (Moore, 2012).

Immiscibility between carbonate-rich and silicate-rich melts was reported in carbonated eclogitic compositions (Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2006; Tsuno and Dasgupta, 2011; Kiseeva et al., 2012). At 3 GPa, Dasgupta et al. (2006) interpreted the coexistence of both melts by the lower melting temperature of silicate in the eclogitic system compared to the peridotitic system; low temperature tends to favour immiscibility (Brooker and Kjarsgaard, 2011). The lower silicate solidi for the eclogitic bulk composition are related to the lower Mg-numbers and higher alkali contents (Kogiso et al., 2004), which may also impact the miscibility gap. For example, Kiseeva et al. (2012) observed immiscibility at 3.5 and 5.5 GPa, that they attributed to the addition of H_2O and K_2O . Chemical composition of the melts (alkalis, H_2O , MgO), temperature, and pressure have therefore complex and interrelated effects on the carbonate-silicate transition.

Several models address the H_2O -induced incipient mantle melting (Asimow and Langmuir, 2003; Katz et al., 2003; Hirschmann et al., 2009). The incorporation of CO_2 in the systems was modelled in more recent studies (Dasgupta and Hirschmann, 2010; Hirschmann, 2010; Dasgupta et al., 2013). These empirical models are based on limited databases and are hardly applicable out of their range of calibration. In this study, we use the thermodynamic activity of SiO_2 as a probe of the mixing properties between molten carbonate (carbonatite) and molten silicate (basalt). The activity of silica in the melts ($a_{SiO_2(l)}$) is a powerful probe to characterize melts and their evolution with temperature, pressure and compositional variations as pioneered by Carmichael et al. (1970) in the case of silicate melts. This approach was also developed for carbonate melts (Barker, 2001; Luth, 2009). These studies explained the

methodology of calculation of $a_{\text{SiO}_2(l)}$ but did not compare the evolution of the $a_{\text{SiO}_2(l)}$ relative to its actual fraction of silica determined by phase equilibria studies (i.e., $a_i = X_i \cdot \gamma_i$, with a , the activity, X , the molar fraction and γ , the activity coefficient).

We compiled a large database of equilibria involving carbonate melts with an important chemical diversity ranging from quaternary to quasi-natural systems, and with pressure and temperature ranging from 1 to 14 GPa and 1090 to 1800°C (Fig. V-1; Table V-1). We considered two type of equilibrium: (i) coexistence of melt with olivine and orthopyroxene, and (ii) immiscible carbonate-rich and silicate-rich melts. We develop a thermodynamic model, based on the Margules formalism (Ghiorso et al., 1983; Ghiorso and Sack, 1995; Ghiorso et al., 2002; Green et al., 2012a). Using oxide components, this formalism is used to calculate the $a_{\text{SiO}_2(l)}$ during incipient melting of the peridotite in presence of CO_2 in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-FeO-MnO-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. Our model satisfactorily reproduces the activity-composition relationships of SiO_2 in the 1-10 GPa pressure range and the 1100-1700°C temperature range, and can therefore be used to predict the silica content of CO_2 -bearing melts in the upper mantle.

V.2.3. Modelling

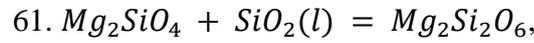
V.2.3.1. Experimental database

The selected experimental database regroups 491 experimental melts from CMS- CO_2 to quasi-natural systems, at pressures and temperature ranging from 1 to 14 GPa and 1090 to 1800°C (Table V-1). The database includes hydrous experiments, as well as some volatile-free experiments (see Supplementary Information Part 1 for details on the determination of CO_2 and H_2O contents when both are present). We also performed additional experiments at 3 GPa in order to better constrain the role of alkalis and Ca/Mg on the miscibility gap (see Supplementary Information Part 2 for details on the experimental protocol and melt compositions). Note that experimental data in quasi natural systems bearing K_2O , Na_2O , CO_2 and H_2O together are rare (36 data points for the crystal-liquid equilibrium, 0 data point for the liquid-liquid equilibrium). Moreover, some experimental studies in presence of water were not included in the model due to the lack of chemical analyses, experimental conditions, difficulties to estimate the CO_2 and H_2O contents in the melt phase.

V.2.3.2. Calculation of silica activities from thermodynamic database

Crystal-liquid equilibrium

We consider melts in equilibrium with olivine and orthopyroxene and assume that the $a_{\text{SiO}_2(l)}$ in the melt is constrained by the equilibrium (e.g. Carmichael et al., 1970; Luth, 2009)



where $\text{SiO}_2(l)$ is the silica component in the melt, Mg_2SiO_4 is the forsterite component in olivine and $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ is the enstatite component in orthopyroxene.

At given P and T, equilibrium implies

$$62. \Delta G^* + R T \ln(K) = 0,$$

where R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), ΔG^* is the standard state Gibbs free energy of the reaction

$$63. \Delta G^* = G_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^* - G_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^* - G_{\text{SiO}_2(l)}^*,$$

K is the equilibrium constant

$$64. K = a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6} / (a_{\text{SiO}_2(l)} a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}),$$

$a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ and $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}$ are the activity of forsterite in olivine, and the activity of enstatite in orthopyroxene, respectively. The calculation of ΔG^* was based on the thermodynamic database of Holland and Powell (2011) (see Supplementary Information Part 3). For enstatite, the distinction between 2 polymorphs, orthoenstatite and clinoenstatite, is considered, as a function of the pressure and temperature conditions (Ulmer and Stalder, 2001). Eq. (64) implies that, at a given pressure and temperature, the only way to vary the $a_{\text{SiO}_2(l)}$ is to vary the ratio of forsterite to enstatite activities. However, in all experiments, as well as in the mantle (production of small melt fractions by incipient melting should not modify the composition of olivine and orthopyroxene in terms of Mg#), this ratio can be considered constant compared to the variability of $\Delta G^*/(R T)$. Therefore $a_{\text{SiO}_2(l)}$ mainly varies as a function of pressure or temperature as an increase in temperature and a decrease of pressure will increase $a_{\text{SiO}_2(l)}$ (see Fig. S2).

In quasi-natural systems, a non-ideal solid solution is often considered for olivine and orthopyroxene (Ghiorso et al., 1983; Stagno and Frost, 2010; Green et al., 2012b); however in

the present work we chose to use ideal solid solutions definition. This approximation is relatively safe due to the predominant magnesian character in the data and will only introduce minor deviations on $a_{\text{SiO}_2(l)}$ (see Supplementary Information Part 5). Consequently, their activities are given by

$$65. a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = (X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}} X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}})$$

and

$$66. a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6} = (X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}} X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}}),$$

where $X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}}$ and $X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}}$ are the mole fraction of Mg in the M1 site and the M2 site of forsterite, respectively, and $X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}}$ and $X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}}$ are the mole fraction of Mg in the M1 site and the M2 site of enstatite, respectively. Following Ghiorso and Carmichael (1980), Hirschmann (1991) and Ghiorso et al. (1983), the site mole fractions are estimated by:

$$67. X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}} / (n_{\text{Ni}} + n_{\text{Fe}}^{\text{M1,Fo}} + n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}}),$$

$$68. X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}} / (n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mn}} + n_{\text{Fe}}^{\text{M2,Fo}} + n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}}),$$

$$69. X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}} / (n_{\text{Ti}} + 0.5 n_{\text{Al}} + n_{\text{Cr}} + n_{\text{Fe}}^{\text{M1,Ens}} + n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}}),$$

and

$$70. X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}} / (n_{\text{Ca}} + n_{\text{Na}} + n_{\text{Mn}} + n_{\text{Fe}}^{\text{M2,Ens}} + n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}}),$$

where

$$71. n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}} = \left(n_{\text{Mg}} / \left(2 (n_{\text{Mg}} + n_{\text{Fe}}) \right) \right) (n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mn}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Mg}} - n_{\text{Ni}} - n_{\text{Ti}} - 0.5 n_{\text{Al}}),$$

$$72. n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}} = \left(n_{\text{Mg}} / \left(2 (n_{\text{Mg}} + n_{\text{Fe}}) \right) \right) (n_{\text{Ca}} + n_{\text{Mn}} + n_{\text{Na}} + n_{\text{Fe}} + n_{\text{Mg}} - n_{\text{Cr}} - n_{\text{Ti}} - 0.5 n_{\text{Al}}),$$

$$73. n_{\text{Fe}}^{\text{M1,Fo}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}} \left(1 / \left(n_{\text{Mg}} / (n_{\text{Mg}} + n_{\text{Fe}}) \right) - 1 \right),$$

$$74. n_{\text{Fe}}^{\text{M1,Ens}} = n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}} \left(1 / \left(n_{\text{Mg}} / (n_{\text{Mg}} + n_{\text{Fe}}) \right) - 1 \right),$$

$$75. n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Fo}} = n_{\text{Mg}} - n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Fo}}, \quad (15)$$

$$76. n_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}} = n_{\text{Mg}} - n_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}},$$

$$77. n_{Fe}^{M2,Fo} = n_{Fe} - n_{Fe}^{M1,Fo}$$

and

$$78. n_{Fe}^{M2,Ens} = n_{Fe} - n_{Fe}^{M1,Ens}.$$

The silica activity in the melt is given by:

$$79. \ln(a_{SiO_2(l)}) = (\Delta G^*/(R T)) + \ln((X_{Mg}^{M1,Ens} X_{Mg}^{M2,Ens})/(X_{Mg}^{M1,Fo} X_{Mg}^{M2,Fo}))$$

Therefore the silica activity coefficient $\gamma_{SiO_2(l)}$ writes

$$80. R T \ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{exp} = \Delta G^* + R T \ln((X_{Mg}^{M1,Ens} X_{Mg}^{M2,Ens})/(X_{Mg}^{M1,Fo} X_{Mg}^{M2,Fo})) - R T \ln(X_{SiO_2(l)})$$

SiO₂ activity-composition relationships for the experimental crystal-liquid equilibria are reported in Figs. V-2A-E, V-2G.

Liquid-liquid equilibrium

When two immiscible silicate-rich melt (SL) and carbonate-rich melt (CL) coexist at equilibrium, their $a_{SiO_2(l)}$ is identical, with

$$81. a_{SiO_2(l)}^{SL} = a_{SiO_2(l)}^{CL}$$

Then, we can write

$$82. X_{SiO_2(l)}^{SL} \gamma_{SiO_2(l)}^{SL} = X_{SiO_2(l)}^{CL} \gamma_{SiO_2(l)}^{CL}$$

or

$$83. R T \ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL}/\gamma_{SiO_2(l)}^{SL})_{exp} = R T \ln(X_{SiO_2(l)}^{SL}/X_{SiO_2(l)}^{CL})$$

$R T \ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL}/\gamma_{SiO_2(l)}^{SL})_{exp}$ -composition relationships for the experimental liquid-liquid equilibria are reported in Fig. V-2H.

V.2.3.3. Model for the activity coefficient $\gamma_{SiO_2(l)}$

We describe the chemical space between carbonate and silicate end-members using oxide components (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, H₂O, CO₂) (Richet and Bottinga, 1985). Following DeCapitani and Kirschen (1998), we relate $\gamma_{\text{SiO}_2(l)}$ to the excess Gibbs free energy of the liquid $G_{(l)}^{\text{XS}}$ as follows:

$$84. RT \ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})_{\text{calc}} = G_{(l)}^{\text{XS}} + \left(\partial G_{(l)}^{\text{XS}} / \partial X_{\text{SiO}_2(l)}\right)_{P,T,X_k,k \neq \text{SiO}_2(l)} - \sum_{j=1}^{nc} X_j \left(\partial G_{(l)}^{\text{XS}} / \partial X_j\right)_{P,T,X_k,k \neq j}$$

where nc is the number of components. $G_{(l)}^{\text{XS}}$ was taken as a generalized Margules function in which the SiO₂-CO₂ interaction is modelled by a third-degree polynomial (asymmetric part) using two Margules parameters, $W_{\text{SiO}_2-\text{CO}_2}^a$ and $W_{\text{SiO}_2-\text{CO}_2}^b$, in order to account for the strong non-ideality between these two components. The interaction between the other selected binaries is modelled by a second-degree polynomial (symmetric part) with single Margules parameters W_{i-j} . The Margules parameters are assumed to be independent on pressure and temperature. The construction of a more complete thermodynamic formulation, e.g. including the activity coefficient of all components, would certainly be worthwhile but is beyond the scope of the present study.

Preliminary calculations were performed in order to select the terms of G^{XS} relevant for calculating $\gamma_{\text{SiO}_2(l)}$. We rejected the binaries having (1) absolute values of the correlation coefficient with $RT \ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})$ lower than 0.2 (see Supplementary Table S4), and (2) W_{i-j} s with uncertainties higher than 50% (see Table V-2). The selected $G_{(l)}^{\text{XS}}$ function is

$$85. G_{(l)}^{\text{XS}} = W_{\text{SiO}_2-\text{CO}_2}^a X_{\text{SiO}_2}^2 X_{\text{CO}_2} + W_{\text{SiO}_2-\text{CO}_2}^b X_{\text{SiO}_2} X_{\text{CO}_2}^2 + W_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2} X_{\text{Al}_2\text{O}_3} X_{\text{SiO}_2} + W_{\text{CaO}-\text{SiO}_2} X_{\text{CaO}} X_{\text{SiO}_2} + W_{\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2} X_{\text{Na}_2\text{O}} X_{\text{SiO}_2} + W_{\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2} X_{\text{K}_2\text{O}} X_{\text{SiO}_2} + W_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CO}_2} X_{\text{Al}_2\text{O}_3} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{FeO}-\text{CO}_2} X_{\text{FeO}} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{MgO}-\text{CO}_2} X_{\text{MgO}} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{Na}_2\text{O}-\text{CO}_2} X_{\text{Na}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{K}_2\text{O}-\text{CO}_2} X_{\text{K}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} X_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2} + W_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}} X_{\text{Al}_2\text{O}_3} X_{\text{FeO}} + W_{\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}} X_{\text{Al}_2\text{O}_3} X_{\text{MgO}} + W_{\text{FeO}-\text{CaO}} X_{\text{FeO}} X_{\text{CaO}} + W_{\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}} X_{\text{CaO}} X_{\text{Na}_2\text{O}},$$

which yields, when substituted in Eq. (84),

$$\begin{aligned}
86. RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)})_{calc} = & W_{SiO_2-CO_2}^a (2 X_{SiO_2} X_{CO_2} - 2 X_{SiO_2}^2 X_{CO_2}) + \\
& W_{SiO_2-CO_2}^b (X_{CO_2}^2 - 2 X_{SiO_2} X_{CO_2}^2) + W_{Al_2O_3-SiO_2} X_{Al_2O_3} (1 - X_{SiO_2}) + \\
& W_{CaO-SiO_2} X_{CaO} (1 - X_{SiO_2}) + W_{Na_2O-SiO_2} X_{Na_2O} (1 - X_{SiO_2}) + \\
W_{K_2O-SiO_2} X_{K_2O} (1 - X_{SiO_2}) - & W_{Al_2O_3-CO_2} X_{Al_2O_3} X_{CO_2} - W_{FeO-CO_2} X_{FeO} X_{CO_2} - \\
W_{MgO-CO_2} X_{MgO} X_{CO_2} - & W_{Na_2O-CO_2} X_{Na_2O} X_{CO_2} - W_{K_2O-CO_2} X_{K_2O} X_{CO_2} - \\
W_{H_2O-CO_2} X_{H_2O} X_{CO_2} - & W_{Al_2O_3-FeO} X_{Al_2O_3} X_{FeO} - W_{Al_2O_3-MgO} X_{Al_2O_3} X_{MgO} - \\
W_{FeO-CaO} X_{FeO} X_{CaO} - & W_{CaO-Na_2O} X_{CaO} X_{Na_2O}.
\end{aligned}$$

V.2.3.4. Uncertainties, bias and strength of the model:

The general formula for the uncertainty propagation on $a_{SiO_2(l)}$ is

$$\begin{aligned}
87. \delta_{a_{SiO_2(l)}}^2 = & \\
(\partial a_{SiO_2(l)} / \partial (\Delta G^* / (RT)))^2 \delta_{[\Delta G^* / (RT)]}^2 + & (\partial a_{SiO_2(l)} / \partial a_{Mg_2Si_2O_6})^2 \delta_{a_{Mg_2Si_2O_6}}^2 + \\
(\partial a_{SiO_2(l)} / \partial a_{Mg_2SiO_4})^2 \delta_{a_{Mg_2SiO_4}}^2. &
\end{aligned}$$

The uncertainty on $\Delta G^* / (RT)$ is predominant relative to the uncertainties on $a_{Mg_2Si_2O_6}$ and $a_{Mg_2SiO_4}$. Consequently, the errors on the latter activity terms are neglected in the error propagation (~10-15 % of the actual error on $a_{SiO_2(l)}$ calculated with only $\Delta G^* / (RT)$).

The uncertainty on $\Delta G^* / (RT)$ is calculated by propagating experimental (P, T) and thermodynamic (reference states H_i) uncertainties (see Supplementary Information Part. 3). Unless specified by the author, we consider an error of 12°C (Dasgupta et al., 2005) and 0.1 GPa for piston-cylinder experiments (Dasgupta et al., 2013), and an error of 30°C (Keshav et al., 2011) and 0.3 GPa for multi-anvil experiments (Dasgupta et al., 2013). This typically results in uncertainties on $a_{SiO_2(l)}$ of about 10-15 % (Figs. V-2, V-3). In most cases, the uncertainty on the silica content is given by the experimental studies (see Fig. S5A). When the error on the silica content is unknown, we approximate the uncertainties using an exponential function which provides a representative error within the investigated SiO_2 content (Fig. S5A; see Supplementary Information Part 4b). Details on the calculation of uncertainties are reported in the Supplementary Information Parts 4.

Some biases tarnish the model, principally due to the definition of the $G_{(l)}^{XS}$. Firstly, the Margules parameters are only calibrated via the $RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)})$ (Eq. 84), which implies a partial description of the melt mixing properties. Secondly, the choice of ideal interaction between some components for the $G_{(l)}^{XS}$ implies corresponding directions in the compositional space are not well constrained.

Nevertheless, the strength of the model is the incorporation of data points for the immiscibility between silicate and carbonate liquids. Indeed, this equilibrium only constrains the mixing properties of the melts, independently of the standard states (Berman and Brown, 1984).

V.2.3.5. Optimization

The Margules parameters were optimized for the activity coefficients calculated according to Eq. (86) to best match the experimental activity coefficients given by Eqs. (80) and (83), i.e. by minimizing

$$88. \sum_{i=1}^{nd1} \left(\left((RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{calc\ i} - (RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{exp\ i} \right) / \delta_{(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))_{exp\ i}} \right)^2 +$$

$$\sum_{i=1}^{nd2} \left(\left((RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL} / \gamma_{SiO_2(l)}^{SL}))_{calc\ i} - (RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL} / \gamma_{SiO_2(l)}^{SL}))_{exp\ i} \right) / \delta_{(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL} / \gamma_{SiO_2(l)}^{SL}))_{exp\ i}} \right)^2,$$

where the sum is done over all the crystal-liquid equilibria ($nd1 = 400$) and the liquid-liquid equilibria ($nd2 = 91$).

In addition to the Margules parameters, we also refined the standard volume of reaction because the volume of $SiO_2(l)$ has only been calibrated at low pressures (<6 GPa) in the database of Holland and Powell (2011) (see Supplementary Information Part 3; Fig. S4).

The optimized Margules parameters for the $G_{(l)}^{XS}$ function (Eq. 85) are reported with associated uncertainties in Table V-2. The calculated $X_{SiO_2(l)}$ for crystal-liquid equilibria and $\gamma_{SiO_2}^{CL} / \gamma_{SiO_2}^{SL}$ for liquid-liquid equilibria compares fairly well with the experimental data (Fig. V-3). Deviations mostly compare to experimental uncertainties, and are 15% on average (Fig. S5B). Our model is reliable for 1-10 GPa and 1100-1700°C, since most of experiments lie in this range (Fig. V-1), and therefore covers most of the upper mantle conditions without extrapolation.

V.2.4. Discussion

V.2.4.1. Observed versus predicted effect of pressure, temperature and bulk composition on a_{SiO_2} in magmatic liquids

As expected, $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ globally increases with the silica concentration of the experimental melts (e.g. Fig. V-2A). At highest SiO_2 content ($>\sim 30$ wt.%), mixing is close to ideal although small negative deviations are observed. However, a strong positive deviation from ideal mixing is observed in the carbonate part ($<\sim 20$ wt.% SiO_2), together with a broadening of the activity ranges. This is even more striking from the evolution of the $\gamma_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ as a function of silica content (Fig S6), which is about 1 for 30-50 wt.% SiO_2 and strongly increases up to more than 10 for <30 wt.% SiO_2 .

Activity decreases significantly as a function of pressure. This effect is especially pronounced in the most carbonate part, where $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ drops from ~ 0.3 to 0.1 from 1 to 10 GPa (Fig. V-2A). On the other hand, no clear trend is observed with temperature but it is likely because it varies less than pressure among experiments (Fig. V-2B). As shown in Fig. V-2C, experiments performed with significant amount of water (> 0.2 wt.% bulk) have significantly lower SiO_2 activities than nominally dry experiments, especially in the carbonate part. Water therefore makes carbonate melts closer to ideal mixture.

There is no discernible difference between CMAS and quasi-natural systems except for the carbonate part ($< \sim 20$ wt. SiO_2), where CMAS systems display higher deviations from ideal mixing (Fig. V-2D). This mainly stems from higher Ca/Mg ratios which are found to strongly enhance positive deviations from ideal mixing (Fig. V-2E). Actually, most of the range of the experimental data can be reproduced by our model by changing the Ca/Mg ratio together with the water content (Fig. V-4A). Interestingly, there is a strong dependence of the Ca/Mg ratio on pressure in carbonate melts with <20 wt.% SiO_2 ; the higher the pressure, the lower the Ca/Mg ratio (Fig. V-2F; Dalton and Wood, 1993). There is therefore a correspondence between pressure and the chemistry of the melts.

The weak variation of activities at intermediate SiO_2 content (15-35 wt.%), leading to the overall sigmoidal shape of the database (e.g. quasi-natural data on Fig. V-2D) and which is reproduced by our model (e.g. Fig. V-4A), implies that the transition from silicate to carbonate melt from high to low $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ occurs within a narrow range of activity. Importantly, as activity decreases with increasing pressure, this implies that melts change rather abruptly

from silicate to carbonate compositions with depth when not accompanied by important change in temperature.

Moreover, the dependence of $a_{\text{SiO}_2(l)}$ on $X_{\text{SiO}_2(l)}$ may even reverse and be negative at intermediate $X_{\text{SiO}_2(l)}$, depending on melt composition. This is for instance visible for the CMAS data in figure V-2D which globally have higher Ca/Mg ratios, and this is also reproduced by our model for high Ca/Mg ratios (Fig. V-4A). This pattern is indicative of immiscibility between carbonate and silicate melts though, the whole surface of the Gibbs free energy of mixing is required to predict immiscibility. Ca-rich melts therefore strongly deviate from ideality and our model predict that immiscibility may occur at the highest enrichments, which is in consistency with the immiscibility of carbonated eclogitic systems (Dasgupta et al, 2006).

Alkalis also favor immiscibility. This is less apparent from crystal-liquid equilibrium data (Fig. V-2G) because almost of these melts contain relatively small amount of alkalis (< ~5-6 wt.%). However, the immiscible liquid-liquid equilibrium data, where high alkalis content were used (mostly > ~5%), clearly show that the miscibility gap increases with the (Na+K)/Mg ratio (Fig. V-2H). The favoring of immiscibility by alkalis is in line with the conclusion of Brooker and Kjarsgaard (2011), but it requires rather elevated alkalis content (Fig. V-4B).

V.2.4.2. Evolution of the melt along a ridge adiabat

We applied our model to predict the evolution of the SiO₂ content of incipient melts in the oceanic upper mantle (Fig. V-5A). Calculations were performed from 60 to 300 km depth (2 to 10 GPa) along a ridge adiabat with a potential temperature $T_p = 1350^\circ\text{C}$ (temperature at pressure of 1 bar in a adiabatic system), and assuming melt in equilibrium with olivine and orthopyroxene of pyrolytic composition. This calculation therefore remains in the range of calibration of our model. For this application, we propagated the uncertainties on the Margules parameters as reported in Table V-2, and the uncertainties on the reference states H_i , which overall, produce the green envelop surrounding the dry curve (Fig. V-5A). The silicate and carbonate melt end-members were taken similar to those of Dasgupta et al. (2013), but we consider additionally that the Ca/Mg ratio in the carbonate end-member varies as a function of pressure as mentioned above and reported in Fig. V-2F (see Supplementary

Information Part 6 for calculation details). Similarly to Dasgupta et al. (2013), both end-members are dry.

In these conditions, the $a_{\text{SiO}_2(l)} - X_{\text{SiO}_2(l)}$ relationship predicted by our model presents a slope inversion as discussed above, so the evolution of melt composition is bounded by two limit cases between which immiscibility may occur. In the first case, the melt is carbonatitic between 300 and 110 km depth, with a nearly constant silica content of 3-5 wt.%. At about 110 km, the melt abruptly shifts from about 5 to 25-30 wt.% SiO_2 and progressively evolves to basanite type (~45 wt.% SiO_2) at shallow depths. In the second case, the evolution is similar, but the sharp transition occurs at a shallower depth of ~75 km. The uncertainty on the transition and immiscibility between carbonate and silicate melt is therefore limited to a 40 km range, between ~110 and 75 km depth.

This abrupt transition is evidently different from the gradual transition yielded by ideal mixing, but also from that predicted by the model of Dasgupta et al. (2013) (Fig. V-5A). While the silica contents of the melt calculated from our model are similar to those of Dasgupta et al. (2013) down to ~110 km depth, the model of Dasgupta et al. (2013) predicts a gradual decrease of the melt SiO_2 content at greater depth, being ~25 and ~10 wt.% at 150 and 250 km depth, respectively. However, the model of Dasgupta et al. (2013) is extrapolated for pressures above 5 GPa (~150 km). This extrapolation likely does not consider the decrease in Ca/Mg of carbonate melts with increasing pressure (Fig. V-2F). The conversion of their model in term of $a_{\text{SiO}_2(l)} - X_{\text{SiO}_2(l)}$ relationship is fairly well reproduced by our model in their experimental range of calibration when using their compositions (Fig. V-4C for $X_{\text{SiO}_2(l)} > 0.2$). However their extrapolation at lower SiO_2 content significantly deviates from our calculation (even though performed with a constant Ca/Mg ratio), and lies at the margin of the experimental database (Fig. V-4C). Actually, even when using the composition of Dasgupta et al. (2007, 2013) and setting it constant with depth, our model still predicts an abrupt change to carbonate melts with $< \sim 5$ wt. % SiO_2 at ~150 km depth.

We calculated the evolution of incipient melt along a ridge adiabat in presence of water (Fig. V-5A; same pressure-temperature conditions as dry curve), with varying $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ ratio in the carbonate component: 0.1 (1.92 wt.% H_2O in the incipient carbonate melt at solidus, melt fraction $F = 0$), 0.2 (3.77 wt.% H_2O) and 0.5 (8.93 wt.% H_2O). For instance, if a partition coefficient of 0.006 is considered (average partition coefficient in the pressure range from 2 to 10 GPa; Hirschmann et al., 2009), the corresponding water bulk content is 115 ppm, 226 ppm and 536 ppm, respectively. As mentioned earlier, the melt becomes more ideal in

presence of water (e.g. Fig. V-4A), therefore the transition from silicate melt to carbonate melt is less abrupt with increasing bulk water content and the potential immiscibility area is narrower than in the dry case. The immiscibility ranges from 20 km between 110 and 90 km depth for $H_2O/CO_2 = 0.2$, and disappears for $H_2O/CO_2 = 0.5$. Considering different adiabatic P-T profiles also changes the depth of the transition, with carbonatitic melts being likely stable at $>\sim 60$ km depth for $T_p = 1250^\circ C$ and $>\sim 130$ km depth km for $T_p = 1450^\circ C$ (Fig. V-5B). Thus higher temperatures tend to shift the melt composition toward higher silica contents.

The melting of CO_2 -bearing peridotite is not only defined by the pressure and temperature conditions, but it also depends on the speciation of carbon in depth. The oxidation state of the mantle combined with the equilibrium EMO ($MgSiO_3 + MgCO_3 = Mg_2SiO_4 + C + CO_2$), defines the onset of incipient melting by “redox melting” between 120 and 150 km depth (Stagno et al., 2013). Therefore, incipient melting should not occur at depth exceeding 150 km, though Rohrbach and Schmidt (2011) defined a greater depth for the redox melting (250 km). In both cases, we calculate that the first liquids produced by redox melting are carbonatitic ($<\sim 10$ wt.% SiO_2) conversely to Dasgupta et al. (2013) who claimed that melt at such depth must be much silica richer (>25 wt.% SiO_2).

V.2.4.3. Evolution of the melt along a cratonic geotherm

Russell et al. (2012) proposed that the assimilation of orthopyroxene in the cratonic mantle lithosphere is an efficient mechanism to exsolve a volatile-rich fluid phase by enriching in silica any rising carbonatitic melts: orthopyroxene assimilation at lithospheric depth is then suggested to provide sufficient buoyancy for rapid ascent of kimberlites. Russell et al. (2012) suggests that this assimilation drives the melt towards more silicic composition during the ascent (Fig. V-5C), with an evolution for the SiO_2 content from 5 to 20 wt.% between 120 and 60 km depth.

We calculated the evolution of melt composition along a cratonic geotherm (modified from Lee et al., 2011; see Fig. S7) in Fig. V-5C, keeping all other parameters the other calculation settings identical to Fig. V-5A. Our calculation yields a decrease of the silica content in the cratonic lithosphere, from ~ 2 -6 (dry or hydrous respectively) to ~ 0 wt.% between 200 and 60 km depth, implying that carbonatite melt rising through the cratonic lithosphere cannot assimilate orthopyroxene since the opposite is expected from a

thermodynamic point of view: orthopyroxene must crystallize. Even though our model is here applied outside the temperature range of calibration, it predicts that melts remain carbonatitic at any depth below cratons. Our conclusions conflict with the hypothesis of Russell et al. (2012) for cratons. However, we recognize that, more silicic melts could be produced with a hotter geotherm and this could match Russell's model. The temperature range required to stabilize orthopyroxene-undersaturated melts nevertheless needs an investigation using our model in the pressure-temperature space, which is beyond the scope of our study.

V.2.5. Conclusion

We developed a model calculating the silica activity of the CO₂-H₂O-bearing melts typically produced by partial melting of the H₂O-bearing carbonated mantle. It is calibrated and reproduces a large experimental database (491 melts), covering an important chemical diversity and large pressure-temperature ranges (1-10 GPa, 1100-1700°C). Our model is therefore applicable to most of upper mantle conditions without extrapolation. The water content and the Ca/Mg ratio (correlated to pressure) are found to be among the most influential parameters on the $a_{\text{SiO}_2(l)} - X_{\text{SiO}_2(l)}$ relationships in carbonate melts.

Our model can be used to characterize the change of the melt composition along ridge adiabatic pressure-temperature paths. In contrast to the gradual transition predicted by ideal mixing and the model of Dasgupta et al. (2013), we show that carbonatitic melts with a maximum SiO₂ content of ~10 wt.% can be stabilized at the onset of incipient melting by "redox melting" at depth of 150 km. Furthermore, the liquid is predicted to change abruptly from a carbonatitic to a carbonated silicate melt (SiO₂ content ~ 25 wt.%) above ~110-75 km depth respectively, with potential immiscibility between a carbonate-rich and a silicate-rich melt in this range. The extrapolation of our model to cratonic mantle lithosphere conditions predicts the stabilization of carbonatitic melts, with no increase of the SiO₂ content during the ascent conversely to the model of Russell et al. (2012).

Acknowledgements

This work, part of the ElectroLith project, benefited from funding by the European Research Council (ERC project #279790) and the French agency for research (ANR project #2010 BLAN62101). The authors would like to thank Klaus Mezger and Carmen Sanchez-Valle for careful and efficient editorial handling as well as two anonymous reviewers for their

constructive comments that significantly improved the manuscript. We also acknowledge Ida Di Carlo (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Orléans), Jean-Marc Hénot and Jean-Luc Devidal (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) for analytical support.

References

- Asimow, P.D., Dixon, J.E., Langmuir, C.H., 2004. A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts: Application to the Mid-Atlantic Ridge near the Azores. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, doi: 10.1029/2003GC000568.
- Asimow, P.D., Langmuir, C.H., 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes. *Nature*, 421, 815-820.
- Barker, D., 2001. Calculated silica activities in carbonatite liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 704-709.
- Berman, R.G., Brown, T.H., 1984. A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 661-678.
- Brey, G.P., Green, D.H., 1976. Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high pressures and role of CO₂ in the Earth's upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 55, 217-230
- Brey, G.P., Brice, W.R., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L., Ryabchikov, I.D., 1983. Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 63-74.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., 2009. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa. *Lithos*, 112S, 249-259.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., 2011. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. *Chemical Geology*, 281, 333-342.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., Lahaye, Y., 2008. Experimental Melting of Carbonated Peridotite at 6–10 GPa. *Journal of Petrology*, 49, 797-821.
- Brooker, R.A., 1998. The Effect of CO₂ Saturation on Immiscibility between Silicate and Carbonate Liquids: an Experimental Study. *Journal of Petrology*, 39, 1905-1915.
- Brooker, R.A., Hamilton, D.L., 1990. Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites. *Nature*, 346, 459-462.
- Brooker, R.A., Kjarsgaard, B.A., 2011. Silicate–Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System SiO₂–Na₂O–Al₂O₃–CaO–CO₂ at 0.1–2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. *Journal of Petrology*, 52, 1281-1305.

- Carmichael, I.S.E., Nicholls, J., Smith, A.L., 1970. Silica activity in igneous rocks. *American Mineralogist*, 55, 246-263.
- Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998a. The Continuum of Primary Carbonatitic–Kimberlitic Melt Compositions in Equilibrium with Lherzolite: Data from the System CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ at 6 GPa. *Journal of Petrology*, 39, 1953-1964.
- Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998b. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 123-135.
- Dalton, J.A., Wood, B.J., 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 119, 511-525.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, 440, 659-662
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2007a. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154, 647-661.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2007b. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *American Mineralogist*, 92, 370-379.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298, 1-13.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Dellas, N., 2005. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 288-305.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., 2007. Partial Melting Experiments of Peridotite + CO₂ at 3 GPa and Genesis of Alkalic Ocean Island Basalts. *Journal of Petrology*, 48, 2093-2124.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Stalker, K., 2006. Immiscible Transition from Carbonate-rich to Silicate-rich Melts in the 3 GPa Melting Interval of Eclogite + CO₂ and Genesis of Silica-undersaturated Ocean Island Lavas. *Journal of Petrology*, 47, 647-671.
- Dasgupta, R., 2013. Ingassing, Storage, and Outgassing of Terrestrial Carbon through Geologic Time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 183-229.

- Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M., 2013. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 493, 211-215.
- DeCapitani, C., Kirschen, M., 1998. A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO-SiO₂-TiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3753-3763.
- Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E., 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar. *Lithos*, 112S: 274-283.
- Gaetani, G.A., Grove, T.L., 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 323-346.
- Gaillard, F., Malki, M., Iacono Marziano, G., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Carbonatite melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere. *Science*, 322, 1363-1365.
- Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E., 1980. A Regular Solution Model for Met-Aluminous Silicate Liquids: Applications to Geothermometry, Immiscibility, and the Source Regions of Basic Magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 323-342.
- Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O., 1983. The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84, 107-145.
- Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., Kress, V.C., 2002. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3, doi: 10.1029/2001GC000217.
- Ghiorso, M.S., Sack, R.O., 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119, 197-212.
- Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K.D., Terasaki, H., 2009. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesio-carbonatite melt in the Earth's deep mantle. *Chemical Geology*, 262, 17-28.
- Ghosh, S., Litasov, K., Ohtani, E., 2014. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, 23p.

- Girnis, A.V., Bulatov, V.K., Brey, G.P., 2011. Formation of primary kimberlite melts – Constraints from experiments at 6–12 GPa and variable CO₂/H₂O. *Lithos*, 127, 401-413.
- Green, D.H., Liebermann, R.C., 1976. Phase-equilibria and elastic properties of a pyrolite model for oceanic upper mantle. *Tectonophysics*, 32, 61-92.
- Green, D.H., Falloon, T.J., 1998. Pyrolite: A Ringwood concept and its current expression. In: Jackson, I., editor. *The Earth's Mantle: Composition, Structure and Evolution*. New York: Cambridge University Press, 566 pp.
- Green, E.C.R., Holland, T.J.B., Powell, R., 2012a. A thermodynamic model for silicate melt in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ to 50 kbar and 1800°C. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 579-597.
- Green, E.C.R., Holland, T.J.B., Powell, R., White, R.W., 2012b. Garnet and spinel lherzolite assemblages in MgO–Al₂O₃–SiO₂ and CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂: thermodynamic models and an experimental conflict. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 561-577.
- Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 2005. Continuous Gradations among Primary Carbonatitic, Kimberlitic, Melilititic, Basaltic, Picritic, and Komatiitic Melts in Equilibrium with Garnet Lherzolite at 3–8 GPa. *Journal of Petrology*, 46, 1645-1659.
- Guillot, B., Sator, N., 2011. Carbon dioxide in silicate melts: A molecular dynamics simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1829-1857.
- Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 357-368.
- Hammouda, T., Keshav, S., 2015. Melting in the mantle in presence of carbon; review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*, in press.
- Hirose, K., Kawamoto, T., 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H₂O on the genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 133, 463-473.
- Hirose, K., Kushiro, I., 1993. Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 477-489.
- Hirschmann, M.M., 1991. Thermodynamics of multicomponent olivines and the solution properties of (Ni,Mg,Fe)₂SiO₄ and (Ca,Mg,Fe)₂SiO₄ olivines. *American Mineralogist*, 76, 1232-1248.

- Hirschmann, M.M., 2000. Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1, doi: 10.1029/2000GC000070.
- Hirschmann, M.M., 2010. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 179, 60-71.
- Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper, E.M., 1998. The Effect of Alkalis on the Silica Content of Mantle-Derived Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 883-902.
- Hirschmann, M.M., Tenner, T., Aubaud, C., Withers, A.C., 2009. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176, 54-68.
- Holland, T.J.B., Powell, R., 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29, 333-383.
- Holtzman, B.K., Kohlstedt, D.L., 2007. Stress-driven Melt Segregation and Strain Partitioning in Partially Molten Rocks: Effects of Stress and Strain. *Journal of Petrology*, 48, 2379-2406.
- Jakobsson, S., Holloway, J.R., 2008. Mantle melting in equilibrium with an Iron-Wüstite-Graphite buffered COH-fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 247-256.
- Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 289-322.
- Katz, R.F., Spiegelman, M., Langmuir, C.H., 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 1073, doi:10.1029/2002GC000433.
- Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., 2013. Silicate liquid-carbonatite liquid transition along the melting curve of model, vapor-saturated peridotite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 1.1 to 2 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118, 3341-3353.
- Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 2011. Melting Phase Relations of Simplified Carbonated Peridotite at 12–26 GPa in the Systems CaO–MgO–SiO₂–CO₂ and CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂: Highly Calcic Magmas in the Transition Zone of the Earth. *Journal of Petrology*, 52, 2265-2291.

- Kiseeva, E.S. et al., 2012. An Experimental Study of Carbonated Eclogite at 3.5–5.5 GPa—Implications for Silicate and Carbonate Metasomatism in the Cratonic Mantle. *Journal of Petrology*, 53, 727-759.
- Kogiso, T., Hirschmann, M.M., Pertermann, M., 2004. High-pressure Partial Melting of Mafic Lithologies in the Mantle. *Journal of Petrology*, 45, 2407-2422.
- Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1996. Liquid Immiscibility in the Join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3$ to 2.5 GPa and the Origin of Calcicarbonatite Magmas. *Journal of Petrology*, 37, 1125-1152.
- Lee, C.-T.A., Luffi, P., Chin, E.J., 2011. Building and destroying continental mantle. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 39, 59–90.
- Litasov, K., Ohtani, E., 2010. The solidus of carbonated eclogite in the system $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CO}_2$ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295, 115-126.
- Litasov, K.D., Ohtani, E., 2009. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CO}_2$ to the lower mantle depths. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177, 46-58.
- Liu, X.I., O'Neill, H.S.C., Berry, A.J., 2006. The Effects of Small Amounts of H_2O , CO_2 and Na_2O on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2 \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2 \pm \text{Na}_2\text{O}$ at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 47, 409-434.
- Luth, R.W., 2009. The activity of silica in kimberlites, revisited. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158, 283-294.
- Mallik, A., Dasgupta, R., 2013. Reactive Infiltration of MORB-Eclogite-Derived Carbonated Silicate Melt into Fertile Peridotite at 3 GPa and Genesis of Alkalic Magmas. *Journal of Petrology*, 54, 2267-2300.
- Mallik, A., Dasgupta, R., 2014. Effect of variable CO_2 on eclogite-derived andesite and lherzolite reaction at 3 GPa—Implications for mantle source characteristics of alkalic ocean island basalts. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15, 1533-1557.
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., Ulmer, P., Hametner, K., Günther, D., 2012. Element partitioning between immiscible carbonatite-kamafugite melts with application to the Italian ultrapotassic suite. *Chemical Geology*, 320-321, 96-112.
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., Günther, D., 2013. Element partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H_2O -bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology*, 54, 2301-2338.

- Morizet Y., Brooker R.A., Kohn, S.C., 2002. CO₂ in haplo-phonolitic melt: solubility, speciation and carbonate complexation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1809-1820.
- Moore, K.R., Wood, B.J., 1998. The Transition from Carbonate to Silicate Melts in the CaO—MgO—SiO₂—CO₂ System. *Journal of Petrology*, 39, 1943-1951.
- Moore, K.R., 2012. Experimental study in the Na₂O—CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂—CO₂ system at 3 GPa: the effect of sodium on mantle melting to carbonate-rich liquids and implications for the petrogenesis of silicocarbonatites. *Mineralogical Magazine*, 76, 285-309.
- Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 95-112.
- Novella, D., Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Ghosh, S., 2014. Melting phase relations of model carbonated peridotite from 2 to 3GPa in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ and further indication of possible unmixing between carbonatite and silicate liquids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119, 2780-2800.
- Olafsson, M., Eggler, D.H., 1983. Phase relations of amphibole, amphibole-carbonate, and phlogopite-carbonate peridotite: petrologic constraints on the asthenosphere, Earth and Planetary Science Letters, 64, 305-315.
- Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., 2005. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle. *Geological Society of America, Special Papers* 388, 207-216.
- Richet, P., Bottinga, Y., 1985. Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 471-486.
- Russell, J.K., Porritt, L.A., Lavallée, Y., Dingwell, D.B., 2012. Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature*, 481, 352-356.
- Rohrbach, A., Schmidt, M.W., 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, 472, 209-212.
- Ryabchikov, I.D., Brey, G.P., Kogarko, L.N. and Bulatov, V.K., 1989. Partial melting of carbonated peridotite at 50 kbar. (in Russian) *Geochimia*, No. 1, 3-9.
- Sack, R., Ghiorso, M., 1989. Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system Mg₂SiO₄-Fe₂SiO₄-SiO₂. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102, 41-68.
- Schmerr, N., 2012. The Gutenberg Discontinuity: Melt at the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Science*, 335, 1480-1483.

- Sifré, D., Gardés, E., Massuyeau, M., Hashim, L., Hier-Majumder, S., Gaillard, F., 2014. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone, *Nature*, 509, 81-85.
- Stagno, V., Frost, D.J., 2010. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth and Planetary Science Letters*, 300, 72-84.
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., Frost, D.J., 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature*, 493, 84-88.
- Schwab, B.E., Johnston, A.D., 2001. Melting Systematics of Modally Variable, Compositionally Intermediate Peridotites and the Effects of Mineral Fertility. *Journal of Petrology*, 42, 1789-1811.
- Takahashi, E., 1986. Melting of a Dry Peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the Origin of Peridotitic Upper Mantle. *Journal of Geophysical Research*, 91, 9367-9382.
- Taylor, W.R., Green, D.H., 1988. Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle. *Nature*, 332, 349-352.
- 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. *Chemical Geology*, 262, 42-56.
- Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2012. The effect of H₂O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, doi: 10.1029/2011GC003942.
- Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E., 1992. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle. *American Mineralogist*, 77, 784-794.
- Tsuno, K., Dasgupta, R., 2011. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5–3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 743-763.
- Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., Poli, S., 2013. An Experimental Study on COH-bearing Peridotite up to 3.2GPa and Implications for Crust-Mantle Recycling. *Journal of Petrology*, 54, 453-479.
- Ulmer, P., Stalder, R., 2001. The Mg(Fe)SiO₃ orthoenstatite-clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples. *American Mineralogist*, 86, 1267-1274.

- Wasylenki, L.E., Baker, M.B., Kent, A.J.R., Stolper, E.M., 2003. Near-solidus Melting of the Shallow Upper Mantle: Partial Melting Experiments on Depleted Peridotite. *Journal of Petrology*, 44, 1163-1191.
- Wallace, M.E., Green, D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335, 343-346.
- Wyllie, P. J., and W. L. Huang , 1976. Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at mantle pressures with geophysical and petrological applications, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 79–107.

Tables

Table V-1 : Experimental database used in this study. The experiments labelled in italics referred to the systems considered as ‘quasi-natural’ in the text.

A: Al_2O_3 , C: CaO, Cr: Cr_2O_3 , F: Feo, Ir: IrO_2 , K: K_2O , M: MgO, Mn: MnO, N: Na_2O , Ni: NiO, P: P_2O_5 , S: SiO_2 , T: TiO_2

Study	Temperature (°C)	Pressure (Gpa)	System	Equilibrium	Number of experiments
<i>Takahashi 1986</i>	1325 - 1550	1 - 3	<i>NFTCrMnCMAS</i>	CL	2
<i>Wasylenki et al. 2003</i>	1270 - 1390	1	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	CL	17
<i>Schwab and Johnston 2001</i>	1270 - 1390	1	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	CL	20
<i>Hirose and Kushiro 1993</i>	1250 - 1525	1 - 3	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	CL	26
<i>Gaetani and Grove 1998</i>	1170 - 1370	1.2 - 2	<i>NKFTPCrMnCMAS-H₂O</i>	CL	19
<i>Hirose and Kawamoto 1995</i>	1100 - 1350	1	<i>NKFTCrMnCMAS-H₂O</i>	CL	8
<i>Tenner et al. 2009</i>	1380	3	<i>NKFTCrMnCMAS-H₂O</i>	CL	1
Moore and Wood 1998	1300 - 1600	3	CMS-CO ₂	CL	8
Dalton and Presnall 1998a	1405 - 1505	6	CMAS-CO ₂	CL	5
Dalton and Presnall 1998b	1245 - 1430	3 - 7	CMAS-CO ₂	CL	6
Gudfinnsson and Presnall 2005	1340 - 1800	3.2 - 8	CMAS-CO ₂	CL	22
Keshav et al. 2011	1525 - 1675	10 - 14	CMAS-CO ₂	CL	5
Keshav and Gudfinnsson 2013	1330 - 1390	1.1 - 1.7	CMAS-CO ₂	CL	3
Novella et al. 2014	1225 - 1560	2.1 - 3	CMAS-CO ₂	CL	19
<i>Moore 2012</i>	1200 - 1400	3	<i>NCMAS-CO₂</i>	CL	13
<i>Litasov and Ohtani 2009</i>	1420 - 1600	10.5	<i>NCMAS-CO₂</i>	CL	3
<i>Stagno and Frost 2010</i>	1100 - 1600	2.5 - 11	<i>FCMAS-CO₂ (Ir)</i>	CL	23
<i>Liu et al. 2006</i>	1180-1317	1.1	<i>NCMAS-CO₂,H₂O</i>	CL	37
<i>Ryabchikov et al. 1989</i>	1400 - 1450	5	<i>NKFCMAS-CO₂</i>	CL	3

<i>Ghosh et al. 2009</i>	1550 - 1560	12.5 - 13.5	NKFTCrCMAS-CO ₂	CL	2
<i>Ghosh et al. 2014</i>	1600 - 1700	10 - 12.5	NKFTCrCMAS-CO ₂	CL	3
<i>Dasgupta et al. 2007</i>	1300 - 1600	3	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	19
<i>Dasgupta and Hirschmann 2007a</i>	1200 - 1260	6.6	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	7
<i>Dasgupta and Hirschmann 2007b</i>	1330 - 1360	6.6	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	2
<i>Dasgupta et al. 2013</i>	1300 - 1750	2 - 5	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	29
<i>Rohrbach and Schmidt 2011</i>	1575	10	NFTCrCMAS-CO ₂ (Ni)	CL	1
<i>Mallik and Dasgupta 2013</i>	1375	3	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	6
<i>Mallik and Dasgupta 2014</i>	1375	3	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	CL	8
<i>Tenner et al. 2012</i>	1200-1450	3.5	NKFTCrMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	16
<i>Brey et al. 2008</i>	1300 - 1700	6 - 10	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ (Ni)	CL	22
<i>Brey et al. 2011</i>	1200 - 1700	6 - 10	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ (Ni)	CL	15
<i>Foley et al. 2009</i>	1090 - 1290	4 - 6	NKFTCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	12
<i>Thibault et al. 1992</i>	1100	3	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	1
<i>Girnis et al. 2011</i>	1400 - 1800	6 - 10	NKFTPCrCMAS-CO ₂ ,H ₂ O (Ni)	CL	11
<i>Brey et al. 2009</i>	1200 - 1600	6 - 10	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O (Ni)	CL	6
<i>Brooker and Kjarsgaard 2011</i>	1225 - 1700	1 - 2.5	NCAS-CO ₂	LL	29
<i>Lee and Wyllie 1996</i>	1350 - 1450	2.5	NCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Brooker and Hamilton 1990</i>	1225	1.5	NKCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Massuyeau et al. (this study)</i>	1300 - 1400	3	NKFCMAS-CO ₂	LL	8
<i>Martin et al. 2012</i>	1220	1.7	NKFTPCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Martin et al. 2013</i>	1160 - 1260	1 - 3.2	NKFTPCMAS-CO ₂	LL	12
<i>Dasgupta et al. 2006</i>	1225 - 1375	3	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	LL	5
<i>Brooker 1998</i>	1250 - 1300	2.5	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ ,F	LL	16
				TOTAL	491

Table V-2 : Optimized Margules parameters for the calculation of the silica activity coefficient ($\gamma_{\text{SiO}_2(l)}$) (Eq. 86), and associated uncertainties (1σ).

Parameter	Calc. Value (J.mol ⁻¹)
$W^a_{\text{SiO}_2\text{-CO}_2}$	-222792±13193
$W^b_{\text{SiO}_2\text{-CO}_2}$	20238±7901
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2}$	-86189±24503
$W_{\text{CaO-SiO}_2}$	83743±5065
$W_{\text{Na}_2\text{O-SiO}_2}$	-85227±33274
$W_{\text{K}_2\text{O-SiO}_2}$	-85967±41414
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2}$	-791128±91536
$W_{\text{FeO-CO}_2}$	-428390±48413
$W_{\text{MgO-CO}_2}$	-91257±10254
$W_{\text{Na}_2\text{O-CO}_2}$	-266442±48438
$W_{\text{K}_2\text{O-CO}_2}$	-277798±84106
$W_{\text{H}_2\text{O-CO}_2}$	-38029±15844
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}}$	-990442±158670
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}}$	174780±62096
$W_{\text{FeO-CaO}}$	722813±106230
$W_{\text{CaO-Na}_2\text{O}}$	-168280±41555

Figures

Figure 1

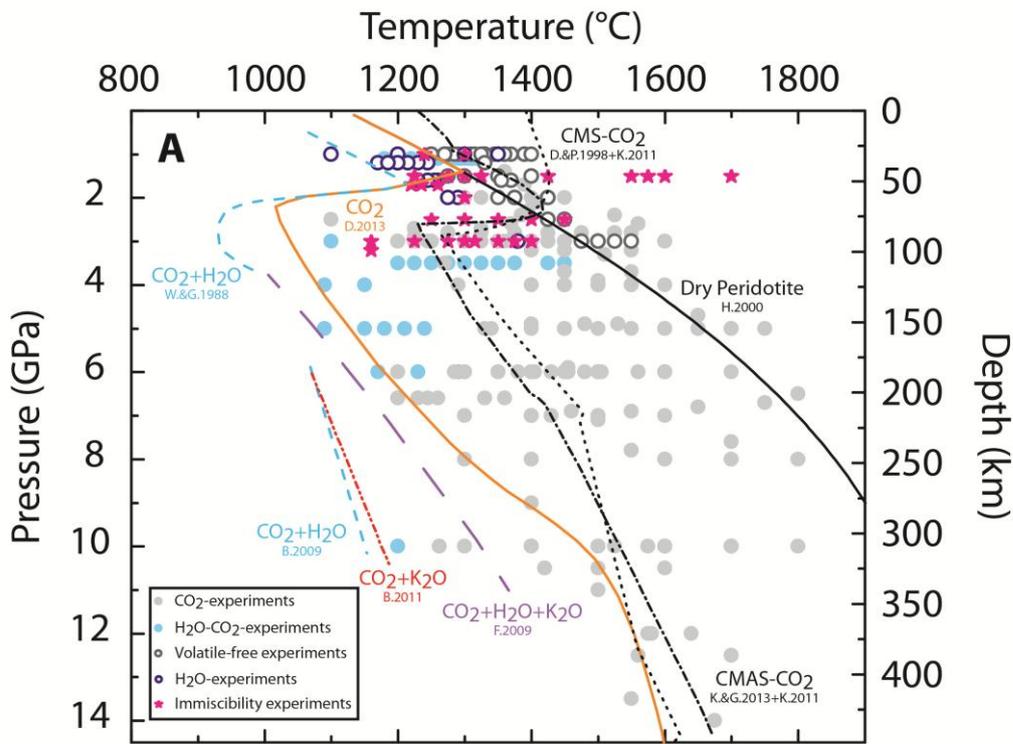


Figure V-1 : *P-T* conditions of the experimental database used in this study, with solidus temperatures for different bulk compositions. The experimental data points correspond to 1) liquid-olivine-orthopyroxene equilibrium, and 2) immiscible carbonate-rich and silicate-rich liquids equilibrium. Solidus temperatures are from Wallace and Green (1988; “W.&G.1988”), Dalton and Presnall (1998a; “D.&P.1998”), Hirschmann (2000; “H.2000”), Brey et al. (2009; “B.2009”), Foley et al. (2009; “F.2009”), Brey et al. (2011; “B.2011”), Dasgupta (2013; “D.2013”), Keshav et al. (2011; “K.2011”), Keshav and Gudfinnsson (2013; “K.&G.2013”). The CMS-CO₂ solidus is calculated from the combination of the solidus temperatures of Dalton and Presnall (1998a), from 0 to 7 GPa, and Keshav et al. (2011) at higher pressures. The CMAS-CO₂ solidus is calculated from the combination of the solidus temperatures of Keshav and Gudfinnsson (2013), from 0 to 6.5 GPa, and Keshav et al. (2011) at higher pressures.

Figure 2

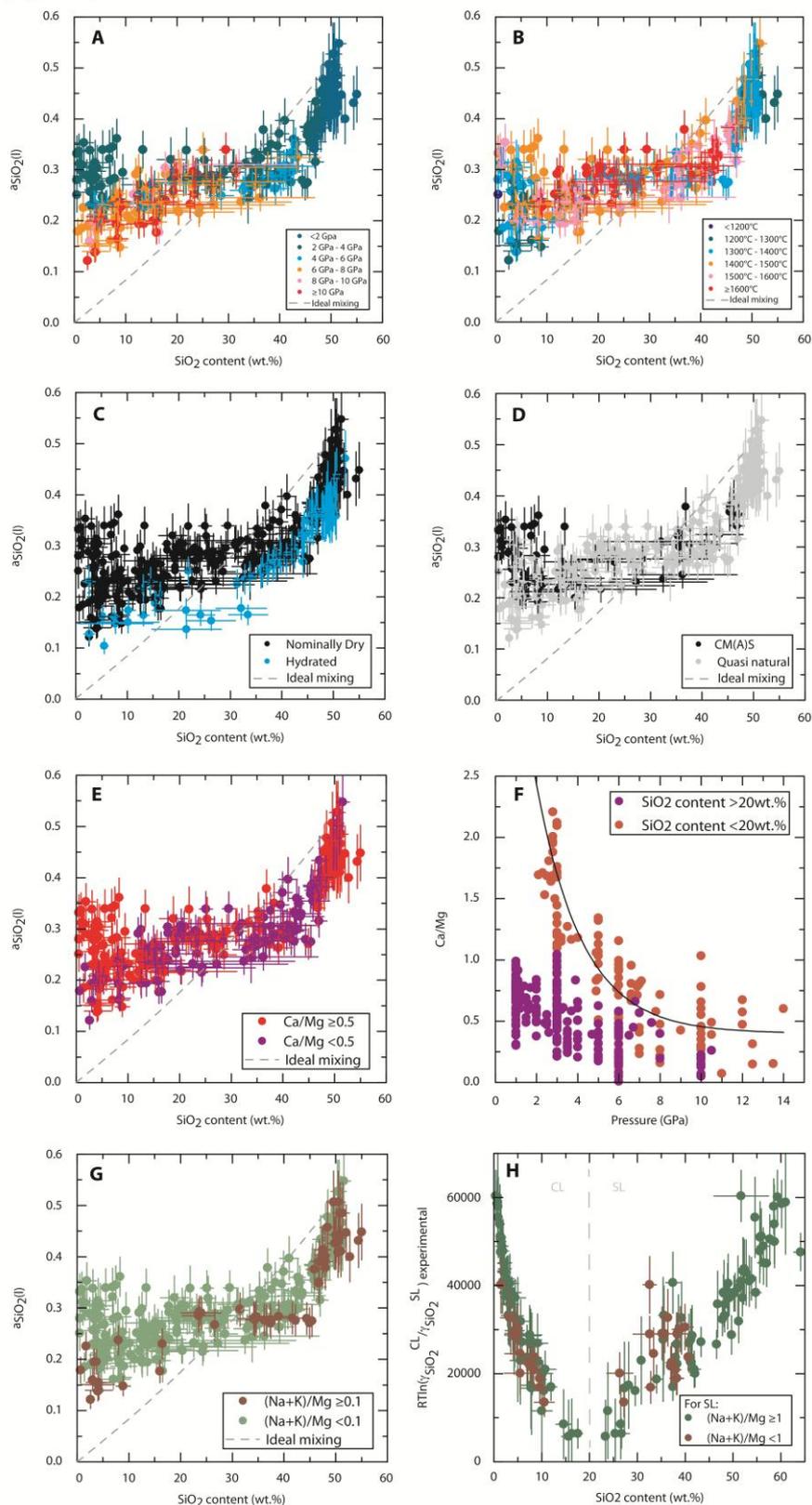


Figure V-2 : (A-E, G) Silica activity as a function of silica content in experimental partial melts coexisting with olivine and orthopyroxene. (A) and (B) represent the experimental data in dry systems only, as a function of pressure and temperature respectively. (C) Comparison between nominally dry and hydrated experimental melts (all the experimental data are

represented here). (D) Comparison between simple (CMS and CMAS) and dry quasi-natural systems. (E,G) Experimental data in dry systems sorted as a function of different oxide molar ratios: Ca/Mg (E) and (Na+K)/Mg (G).

(F) Evolution of the Ca/Mg molar ratio as a function of the pressure for the experimental melts coexisting with olivine and orthopyroxene. The black solid line represent the fit of the data with < 20 wt.% SiO_2 ($\text{Ca/Mg} = 5 * (e^{(-1.5 * P)})^{0.3} + 0.4$).

(H) Activity ratios between carbonate-rich (CL) and silicate-rich (SL) liquids measured in immiscibility experiments ($RT \ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}} / \gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}}) = RT \ln(X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}} / X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}})$) as a function of silica content, and sorted for different (Na+K)/Mg ratio in the silicate liquid. The grey dashed line separates carbonate liquids from silicate liquids .

Figure 3

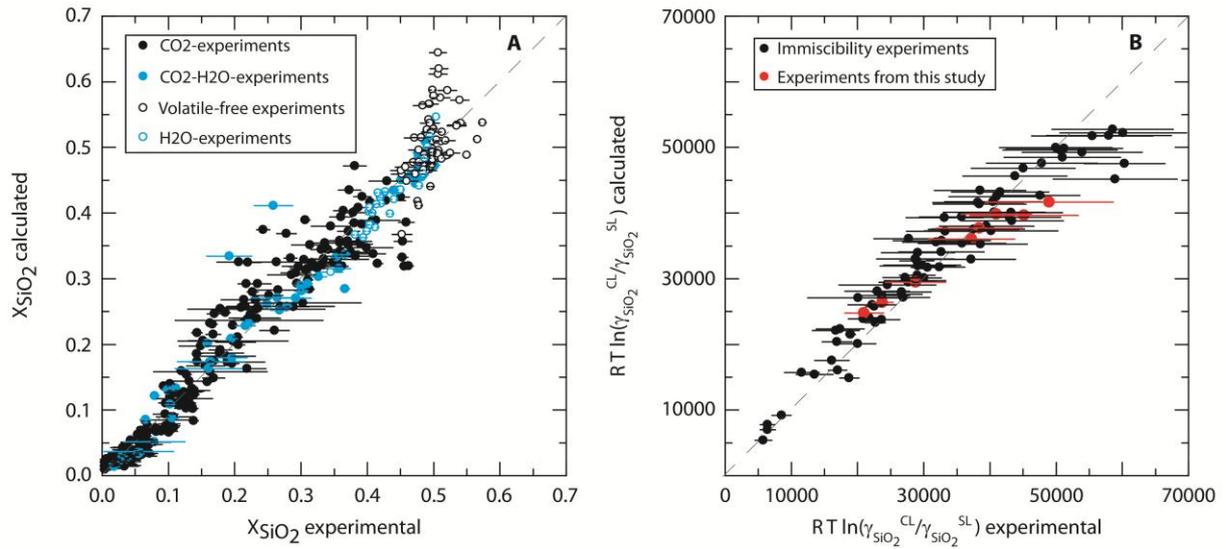


Figure V-3 : (A) Comparison of the SiO_2 melt molar fraction calculated with our model to that measured in experimental melts coexisting with olivine and orthopyroxene. (B) Comparison of $RT \ln(\gamma_{SiO_2}^{CL} / \gamma_{SiO_2}^{SL})$ calculated with our model to that measured in immiscibility experiments (i.e., $RT \ln(X_{SiO_2}^{SL} / X_{SiO_2}^{CL})$). The uncertainties on $X_{SiO_2(l)}$ and $RT \ln(X_{SiO_2}^{SL} / X_{SiO_2}^{CL})$ are reported as given from the experimental studies or, when unspecified, approximated by typical errors (see Supplementary Information Part 4b).

Figure 4

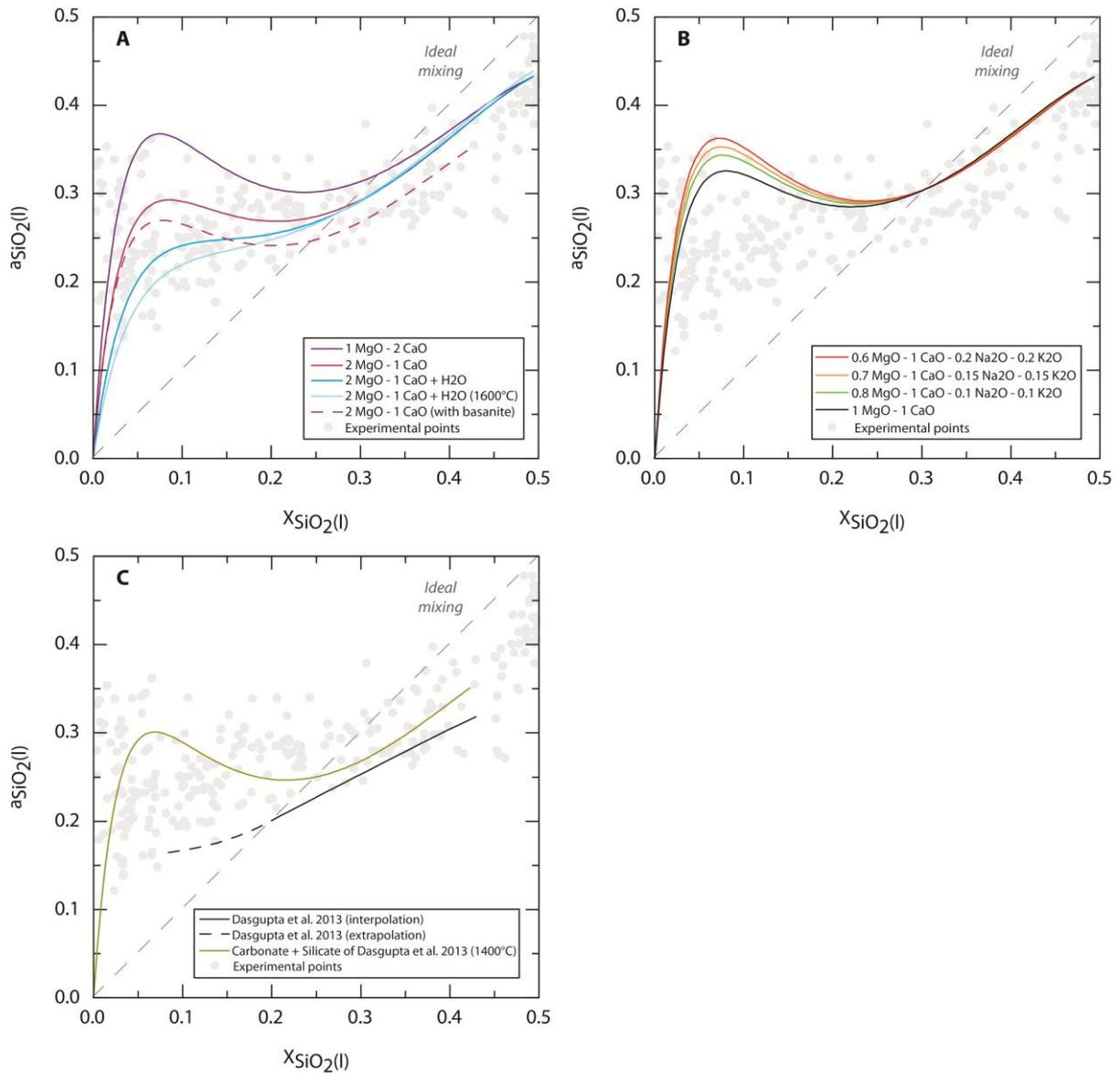


Figure V-4: Predicted evolution of silica activity as a function of $X_{\text{SiO}_2(l)}$ according to our model for various melt chemical compositions between carbonate end-members and silicate end-members. The molar composition of the carbonate is mentioned in the legend (see Table S5 and Supplementary Information Part 6 for composition and calculation details). (A) Evolution of the silica activity as a function of Ca/Mg ratio and water content in the carbonate melt at 1400°C (except for the light blue curve at 1600°C). The silicate end-member is a basaltic component, except for the pink dashed curve, representing the silica activity calculated with a basanitic component (see Table S5). (B) Evolution of the silica activity as a function of the (Na+K)/Mg ratio at 1400°C. The silicate end-member is a basaltic component (see Table S5). (C) Evolution of the silica activity as predicted by the model of Dasgupta et al. (2013) compared to that of our model using identical carbonate and silicate end-members (see Table S5).

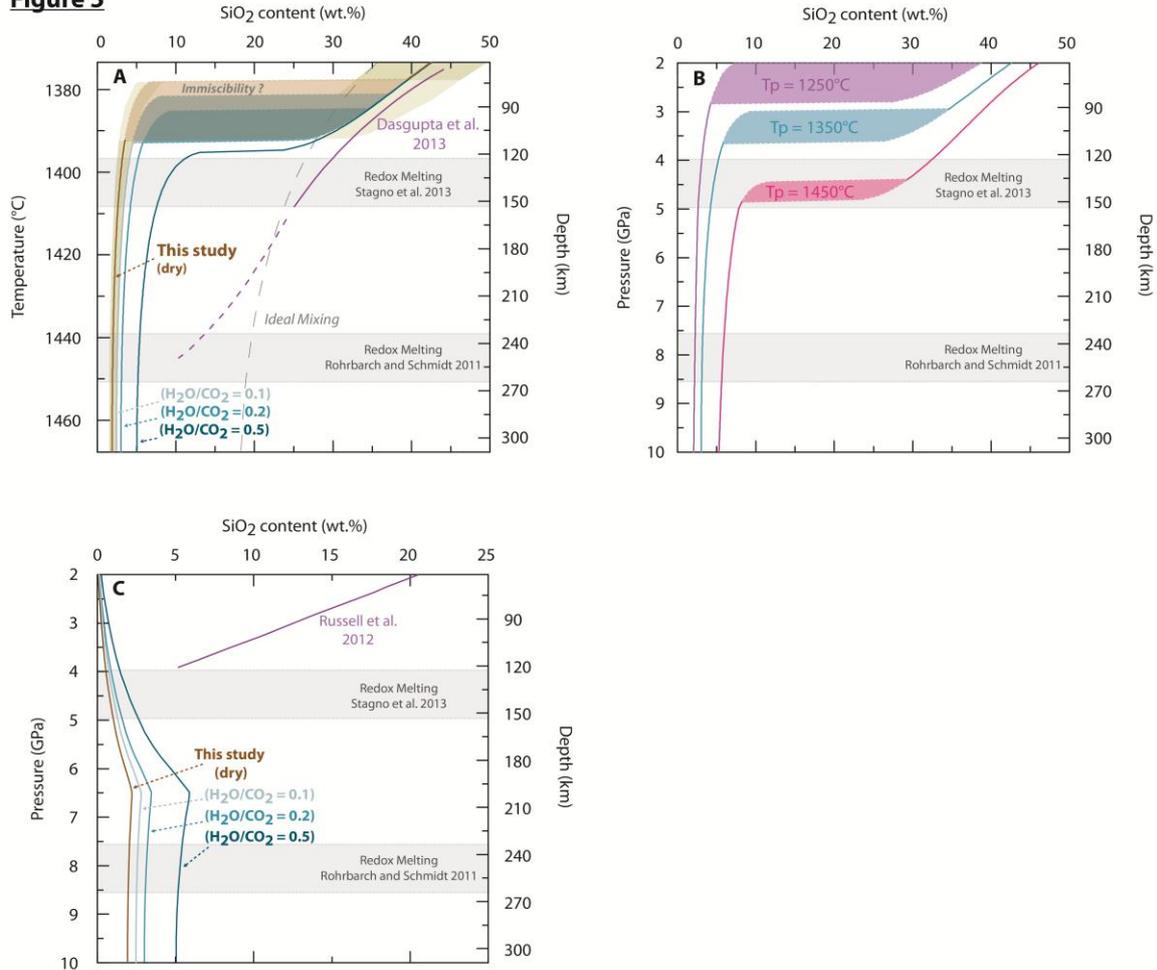
Figure 5

Figure V-5: Evolution of melt silica content in (A-B) oceanic and (C) cratonic settings according to our model (see Table S5 and Supplementary Information Part 6 for composition and calculation details). (A) Melt evolution of dry (brown curve) and hydrous ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.1, 0.2$ and 0.5 ; blue curves) systems along a ridge adiabat with potential temperature $T_p = 1350^\circ\text{C}$, compared to ideal mixing (grey dashed curve) and the model of Dasgupta et al. (2013) (purple curve, dashed for extrapolation). The shaded regions for dry (light brown) and hydrous (blue) systems represent the regions where melt composition cannot be unequivocally predicted and where immiscibility may occur. Example of uncertainties on predicted silica content is reported as light green shaded area for the dry system (see Supplementary Information Part 4c). (B) Melt evolution of hydrous system ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.2$) for different potential temperatures (1250°C , 1350°C and 1450°C). (C) Melt evolution of dry (brown curve) and hydrous (blue curves) systems along a cratonic geotherm (Fig. S7), compared to the model of Russell et al. (2012) (purple curve).

Supplementary information

Part 1: Calculation of the CO₂ and H₂O contents in the experimental melts (Table S1)

For Brey et al. (2009), it is assumed that water fully partitions into the melt whereas the carbon dioxide partitions between melt and magnesite (MgCO₃). H₂O and CO₂ melt contents are then determined using melt and magnesite fractions and bulk CO₂ and H₂O contents. This method is referred to as “Method a” in table S1. As we calculate 0 wt.% CO₂ in run M152 of Brey et al. (2009), we did not consider this data point in our model.

Even if this method is the most realistic, it yields important changes on the SiO₂ content of the melts for Foley et al. (2009), which could be related to less precise melt fractions. Since microprobe results should be more reliable for oxides different from H₂O and CO₂, we adopted another method. Water and carbon dioxide are assumed to be fully partitioned into the melt. We calculated the melt volatile contents from the EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) shortfall, and used bulk H₂O/(CO₂+H₂O) ratio to determine H₂O and CO₂ contents. This method is referred to as “Method b” in table S1.

Table S1: Calculation of CO₂, H₂O and SiO₂ contents of the experimental melts of Brey et al. (2009) and Foley et al. (2009). Two calculation procedures are described in Supplementary Information Part 1 and the chosen method is represented in bold. *Our calculation for sample M152 of Brey et al. (2009) yields 0 wt.% CO₂ and was not considered for modelling.

	CO ₂		H ₂ O		SiO ₂	
Brey et al. 2009						
Run Number	Method a	Method b	Method a	Method b	Method a	Method b
M-157	19.14	21.74	13.73	13.3	15.4	14.9
M-151	20.63	21.57	12.61	13.19	14.53	14.2
M-241	18.13	26.95	27.03	16.48	5.53	5.7
M-200	19.11	24.08	16.57	14.72	10.2	9.7
M-160	18.94	20.44	12.19	12.5	16.43	16
M-161	14.11	15.06	8.63	9.21	21.83	21.4
<i>M-152*</i>	<i>0</i>	<i>25.61</i>	<i>33.17</i>	<i>15.67</i>	<i>10.13</i>	8.9
Foley et al. 2009						
Run Number	Method a	Method b	Method a	Method b	Method a	Method b
UHPPC 78	25.69	38.91	5.16	7.82	6.74	5.19
UHPPC 78	22.91	34.68	4.5	6.81	9.26	7.46
UHPPC 78	19.81	27.47	3.94	5.46	14.95	13.15
C 3056	19.33	31.44	3.84	6.25	12.54	10.17
C 3038	12.91	30.54	2.57	6.07	28.57	21.43
UHPPC 98	39.86	38.55	7.92	7.66	2.54	2.62
UHPPC 80	24.72	38.82	4.91	7.72	10.17	7.73
UHPPC 81	13.99	23.88	2.78	4.75	28.26	24.23
UHPPC 79	8.28	22.64	1.65	4.5	39.72	32.13
UHPPC 100	12.22	35.35	2.43	7.02	31.86	21.51
UHPPC 83	8.57	38.92	1.7	7.74	44.24	26.3
UHPPC 96	8.76	29.97	1.74	5.96	46.73	33.45

Part 2: New immiscibility experiments between carbonate and silicate melts (Fig. S1, Table S2)

We performed new experiments with various (Na+K)/Ca ratios (Table S2). The starting material is a mixture of SiO₂, Al₂O₃, natural calcite (CaCO₃), natural dolomite (MgCa(CO₃)₂), natural albite (NaAlSi₃O₈), natural orthose (KAlSi₃O₈), sodium carbonate (Na₂CO₃) and potassium carbonate (K₂CO₃). Starting material was ground in an agate mortar, dried at 120°C and loaded into Pt capsules. The experiments were performed in ½-inch piston cylinders (graphite-Pyrex-talc assemblages) at 3 GPa, and at temperatures ranging from 1300 to 1400°C (Table S2). Temperature was measured with a B-type thermocouple. Although oxygen fugacity (f_{O_2}) was not controlled, the presence of the graphite furnace and carbonate melts should imply a f_{O_2} close to FMQ-2 (Stagno et al., 2013). The experiments were isobarically quenched by turning off the power to the furnace. All of the experiments yielded immiscible carbonate melt and silicate melt (Fig. S1).

Chemical compositions of experimental melts were obtained by EPMA using a CAMECA SX 100 (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand) and SX FIVE (Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, Orléans), conducted at 15keV and 10 nA, using a defocused beam between 8 and 100 µm for avoiding loss of volatiles (Table S2).

Table S2: Run conditions, bulk and melt compositions of the silicate (SL) and carbonate (CL) melts produced in the new immiscibility experiments performed in this study (see Supplementary Information Part 2).

	MM100_NaKCa_0.25		MM100_NaKCa_0.25_1400		MM100_NaKCa_0.50		MM100_NaKCa_0.50_1400	
Pressure (GPa)	3		3		3		3	
Temperature (°C)	1300		1400		1300		1400	
Duration (hours)	6		6		6		6	
Starting material composition (in wt.% calculated by stoichiometry)								
SiO ₂	18.56		18.56		18.32		18.32	
Al ₂ O ₃	5.25		5.25		5.18		5.18	
FeO	0.00		0.00		0.00		0.00	
MgO	8.90		8.90		8.71		8.71	
CaO	27.28		27.28		21.88		21.88	
Na ₂ O	2.72		2.72		5.45		5.45	
K ₂ O	4.43		4.43		8.28		8.28	
CO ₂	32.86		32.86		32.18		32.18	
TOTAL	100.00		100.00		100.00		100.00	
<i>Molar ratio</i>								
(Na+K)/Ca	0.18		0.18		0.44		0.44	
Na/K	1.00		1.00		1.00		1.00	
Ca/Mg	2.20		2.20		1.81		1.81	
Melt composition (in wt.%) analyzed by EMPA*								
	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>
SiO ₂	51.65 (0.88)	2.90 (0.67)	40.62 (0.23)	8.56 (0.97)	54.75(1.44)	3.77 (1.88)	41.89 (1.31)	10.72 (1.38)
Al ₂ O ₃	18.02 (0.68)	0.83 (0.21)	13.76 (0.12)	1.97 (0.35)	17.37 (0.55)	0.94 (0.56)	13.35 (0.31)	2.67 (0.49)
FeO	0.01 (0.03)	0.04 (0.05)	0.03 (0.02)	0.01 (0.02)	0.02 (0.04)	0.02 (0.03)	0.07 (0.04)	0.06 (0.05)
MgO	3.64 (1.83)	8.64 (0.48)	7.74 (0.07)	9.97 (0.22)	2.71 (0.24)	11.14 (0.68)	5.89 (0.17)	10.24 (0.33)
CaO	7.16 (2.39)	35.14 (1.09)	17.97 (0.17)	35.02 (0.85)	3.37 (0.32)	28.31 (2.41)	9.57 (0.86)	24.12 (1.14)
Na ₂ O	2.67 (0.11)	2.81 (0.23)	2.74 (0.17)	3.06 (0.29)	4.09 (0.29)	5.45 (0.93)	4.52 (0.13)	5.55 (0.54)
K ₂ O	10.17 (1.98)	5.61 (0.34)	5.89 (0.18)	4.90 (0.40)	11.24 (0.36)	7.17 (1.33)	8.50 (0.38)	7.97 (0.93)
CO ₂ **	6.68	44.03	11.25	36.52	6.44	43.20	16.23	38.67
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

* Numbers in brackets correspond to the standard deviation on 5-8 data points analysed on each composition.

**CO₂ is calculated by difference to 100% (total on each analyse).

	MM100_NaKCa_0.75		MM100_NaKCa_0.75_1400		MM100_NaK(CaMg)_0.75_1400		MM100_NaKCa_1	
Pressure (GPa)	3		3		3		3	
Temperature (°C)	1300		1400		1400		1300	
Duration (hours)	6		6		5		3	
Starting material composition (in wt.% calculated by stoichiometry)								
SiO ₂	17.79		17.79		18.12		17.56	
Al ₂ O ₃	5.03		5.03		5.12		4.97	
FeO	0.00		0.00		0.00		0.00	
MgO	8.57		8.57		10.43		8.49	
CaO	16.91		16.91		14.50		11.81	
Na ₂ O	8.03		8.03		7.88		10.31	
K ₂ O	11.93		11.93		12.13		15.78	
CO ₂	31.74		31.74		31.82		31.08	
TOTAL	100.00		100.00		100.00		100.00	
<i>Molar ratio</i>								
(Na+K)/Ca	0.85		0.85		0.99		1.58	
Na/K	1.02		1.02		0.99		1.00	
Ca/Mg	1.42		1.42		1.00		1.00	
Melt composition (in wt.%) analyzed by EMPA*								
	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>	<i>SL</i>	<i>CL</i>
SiO ₂	56.29 (1.30)	1.72 (1.27)	51.95 (0.72)	4.48 (2.10)	49.71 (0.59)	7.56 (2.46)	56.34 (1.20)	2.27 (1.41)
Al ₂ O ₃	15.62 (0.37)	0.32 (0.28)	14.89 (0.35)	0.95 (0.52)	14.43 (0.26)	1.78 (0.62)	15.73 (0.27)	0.52 (0.31)
FeO	0.06 (0.03)	0.05 (0.04)	0.09 (0.07)	0.12 (0.08)	0.04 (0.03)	0.04 (0.02)	-	-
MgO	2.44 (0.08)	11.78 (1.13)	4.12 (0.17)	22.83 (1.11)	5.72 (0.07)	12.43 (0.88)	2.81 (0.10)	12.12 (1.21)
CaO	1.78 (0.07)	23.56 (3.28)	4.10 (0.21)	11.92 (1.26)	5.05 (0.24)	19.54 (2.07)	1.45 (0.14)	17.31 (0.98)
Na ₂ O	4.68 (0.07)	8.25 (1.86)	5.10 (0.49)	7.95 (0.99)	5.30 (0.63)	8.57 (0.82)	6.19 (0.22)	12.79 (0.62)
K ₂ O	11.72 (0.27)	9.24 (2.11)	11.86 (0.63)	9.90 (1.47)	11.26 (0.64)	12.40 (1.26)	13.30 (0.20)	13.82 (0.72)
CO ₂ **	7.40	45.08	7.89	41.86	8.48	37.68	4.17	41.18
TOTAL	100	100	100	100	100	100	100	100

* Numbers in brackets correspond to the standard deviation on 5-8 data points analysed on each composition.

**CO₂ is calculated by difference to 100% (total on each analyse).

Part 3: Calculation of ΔG^* for crystal-liquid equilibria (Table S3)

We calculated ΔG^* using the thermodynamic database of Holland and Powell (2011) (Table S3). We have distinguished two enstatite polymorphs: orthoenstatite and clinoenstatite (Ulmer and Stalder, 2001). ΔG^* writes

$$89. \Delta G^*/(RT) = \left(G_{Ens}^* - G_{Fo}^* - \left(H_{SiO_2(l)}^* - T S_{SiO_2(l)}^* - P V_{SiO_2(l)}^* \right) \right) / (RT) = (f1 - f2)/(RT),$$

with

$$90. f1 = \left(G_{Ens}^* - G_{Fo}^* - \left(H_{SiO_2(l)}^* - T S_{SiO_2(l)}^* \right) \right)$$

and

$$91. f2 = \left(P V_{SiO_2(l)}^* \right),$$

where G_{Ens}^* is the standard state Gibbs free energy of enstatite, G_{Fo}^* is the standard state Gibbs free energy of forsterite, $H_{SiO_2(l)}^*$ is the standard state enthalpy of $SiO_2(l)$, $S_{SiO_2(l)}^*$ is the standard state entropy of $SiO_2(l)$, and $V_{SiO_2(l)}^*$ is the standard state volume of $SiO_2(l)$.

In order to simplify calculations, the function $f1$ is approximated with the empirical equation

$$92. f1 = A + B T + C P + D P^2 + E P^3,$$

with $A = -11705.14$ J, $B = 4.89$ J.K⁻¹, $C = 1.95$ J.bar⁻¹, $D = -1.85 \cdot 10^{-6}$ J.bar⁻² and $E = 5.41 \cdot 10^{-12}$ J.bar⁻³ for the enstatite-forsterite- $SiO_2(l)$ equilibrium (calibrated between 1-10 GPa, 1100-1800°C) and $A = -11140.04$ J, $B = 6.25$ J.K⁻¹, $C = 1.91$ J.bar⁻¹, $D = -1.72 \cdot 10^{-6}$ J.bar⁻² and $E = 4.33 \cdot 10^{-12}$ J.bar⁻³ for the clinoenstatite-forsterite- $SiO_2(l)$ equilibrium (calibrated between 10-14 GPa, 1200-1700°C).

The function $f2$ is calculated as described by Holland and Powell (2011),

$$93. f2 = V_{0,SiO_2(l)} e^{\left(\alpha_{0,SiO_2(l)} (T-Tr) \right)} \left(\kappa^o \left(y^{\left(\left(\kappa'_{0,SiO_2(l)} \right)^{-1} / \kappa'_{0,SiO_2(l)} \right)} \right) - 1 \right) / \left(\kappa'_{0,SiO_2(l)} - 1 \right),$$

with

$$94. \kappa^o = \kappa_{0,SiO_2(l)} + d\kappa/dT_{SiO_2(l)} (T - Tr)$$

and

$$95. y = 1 + ((\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)} P) / \kappa^{\circ}),$$

where $V_{0,\text{SiO}_2(l)}$ is the molar volume at 1 bar and 298.15 K, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$ is the bulk modulus at 1 bar and 298.15 K, $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)}$ is the first derivative of $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$ with pressure, $\alpha_{0,\text{SiO}_2(l)}$ is the thermal expansion parameter, $d\kappa/dT_{\text{SiO}_2(l)}$ is the linear temperature dependence of the bulk modulus $\kappa_{\text{SiO}_2(l)}$ and T_r is the reference temperature (= 298.15 K).

In the model, we refined the molar volume of $\text{SiO}_2(l)$, $V_{\text{SiO}_2(l)}^*$, with the pressure (Fig. S4). The parameters $V_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)}$ are recalculated (see parameters in italic in the table S3). The deviation of $V_{0,\text{SiO}_2(l)}$ (2.53 J.bar⁻¹.mol⁻¹) is small relative to the value of Holland and Powell (2011; $V_{0,\text{SiO}_2(l)} = 2.73 \text{ J.bar}^{-1}.\text{mol}^{-1}$). The recalibration of $V_{\text{SiO}_2(l)}^*$ is therefore comprised between 2.20 and 1.80 J.bar⁻¹ in the pressure range of 2-10 GPa (Fig. S4), which compares with the extrapolated volumes from Ghiorso et al. (2002), i.e. between 2.40 and 1.94 J.bar⁻¹ within the same pressure range.

Table S3: Thermodynamic properties used to calculate the $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ of melts. Data from Holland and Powell (2011), except some data ($V_{0,\text{SiO}_2(\text{l})}$, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(\text{l})}$, $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(\text{l})}$) for the molar volume of $\text{SiO}_2(\text{l})$ which was refined at high pressure (parameters in italic are recalculated in the model; see Supplementary Information Part 3).

phase	H (J.mol ⁻¹)	δ H (J.mol ⁻¹)	S (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	V_0 (J.mol ⁻¹ .bar ⁻¹)	
Enstatite (en)	-3090220	660	132.5	6.262	
Clinoenstatite (hen)	-3082730	670	131.7	6.099	
Forsterite (fo)	-2172590	570	95.1	4.366	
SiO ₂ (l) (qL)	-921070	270	16.3	2.53	
phase	a (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	b (J.mol ⁻¹ .K ⁻²)	c (J.K.mol ⁻¹)	d (J.mol ⁻¹ .K ^{-0.5})	
Enstatite (en)	356.2	-0.00299	-596900	-3185.3	
Clinoenstatite (hen)	356.2	-0.00299	-596900	-3185.3	
Forsterite (fo)	233.3	0.001494	-603800	-1869.7	
SiO ₂ (l) (qL)	82.5	0	0	0	
phase	α_0 (K ⁻¹)	κ_0 (bar)	κ_0'	κ_0'' (bar ⁻¹)	d κ /dT (bar.K ⁻¹)
Enstatite (en)	2.27E-05	1059000	8.65	-8.17E-06	-
Clinoenstatite (hen)	2.26E-05	1500000	5.5	-3.67E-06	-
Forsterite (fo)	2.85E-05	1285000	3.84	-2.99E-06	-
SiO ₂ (l) (qL)	0.00E+00	<i>137032.87</i>	<i>6</i>	-4.30E-05	-35

Table S4: Calculated correlation coefficient between the variables^a of Eq.(86) and $RT\ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})$ with Eqs. (80) and (83).

	SiO ₂ -CO ₂ a	SiO ₂ -CO ₂ b	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	CaO-SiO ₂	Na ₂ O-SiO ₂	K ₂ O-SiO ₂	Al ₂ O ₃ -CO ₂	FeO-CO ₂
$RT\ln\gamma_{\text{SiO}_2}$	-0.485	0.928	-0.802	0.701	0.666	0.305	0.565	-0.251
	MgO-CO ₂	Na ₂ O-CO ₂	K ₂ O-CO ₂	H ₂ O-CO ₂	Al ₂ O ₃ -FeO	Al ₂ O ₃ -MgO	FeO-CaO	CaO-Na ₂ O
$RT\ln\gamma_{\text{SiO}_2}$	-0.396	-0.695	-0.361	-0.727	0.751	0.732	0.364	-0.72

^a SiO₂-CO₂ a: $2X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CO}_2} - 2X_{\text{SiO}_2}^2X_{\text{CO}_2}$, SiO₂-CO₂ b: $X_{\text{CO}_2}^2 - 2X_{\text{SiO}_2}X_{\text{CO}_2}^2$, Al₂O₃-SiO₂: $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}(1 - X_{\text{SiO}_2})$, CaO-SiO₂: $X_{\text{CaO}}(1 - X_{\text{SiO}_2})$, Na₂O-SiO₂: $X_{\text{Na}_2\text{O}}(1 - X_{\text{SiO}_2})$, K₂O-SiO₂: $X_{\text{K}_2\text{O}}(1 - X_{\text{SiO}_2})$, Al₂O₃-CO₂: $-X_{\text{Al}_2\text{O}_3}X_{\text{CO}_2}$, FeO-CO₂: $-X_{\text{FeO}}X_{\text{CO}_2}$, MgO-CO₂: $-X_{\text{MgO}}X_{\text{CO}_2}$, Na₂O-CO₂: $-X_{\text{Na}_2\text{O}}X_{\text{CO}_2}$, K₂O-CO₂: $-X_{\text{K}_2\text{O}}X_{\text{CO}_2}$, H₂O-CO₂: $-X_{\text{H}_2\text{O}}X_{\text{CO}_2}$, Al₂O₃-FeO: $-X_{\text{Al}_2\text{O}_3}X_{\text{FeO}}$, Al₂O₃-MgO: $-X_{\text{Al}_2\text{O}_3}X_{\text{MgO}}$, FeO-CaO: $-X_{\text{FeO}}X_{\text{CaO}}$, CaO-Na₂O: $-X_{\text{CaO}}X_{\text{Na}_2\text{O}}$

Part 4: Uncertainties

a/ *Uncertainties on $a_{\text{SiO}_2(l)}$ calculated from the thermodynamic database (Fig. V-2, Table S3)*

We propagated uncertainties from the pressure, temperature and the reference states H_i . Unless specified by the author, we consider an error of 12°C (Dasgupta et al., 2005) and 0.1 GPa for piston-cylinder experiments (Dasgupta et al., 2013), and an error of 30°C (Keshav et al., 2011) and 0.3 GPa for multi-anvil experiments (Dasgupta et al., 2013).

The general equation for the uncertainty on $a_{\text{SiO}_2(l)}$ is

$$96. \delta_{a_{\text{SiO}_2(l)}}^2 = (\partial a_{\text{SiO}_2(l)} / \partial (\Delta G^* / (R T)))^2 \delta_{[\Delta G^* / (R T)]}^2 + (\partial a_{\text{SiO}_2(l)} / \partial a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6})^2 \delta_{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}}^2 + (\partial a_{\text{SiO}_2(l)} / \partial a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4})^2 \delta_{a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}}^2.$$

Since the uncertainties on X_{Mg} in enstatite and forsterite are negligible, we have

$$97. \delta_{a_{\text{SiO}_2(l)}}^2 = [\partial a_{\text{SiO}_2(l)} / \partial (\Delta G^* / (R T))]^2 \delta_{(\Delta G^* / (R T))}^2$$

where the uncertainty on the term $(\Delta G^* / RT)$ is given by

$$98. \delta_{(\Delta G^* / (R T))}^2 = (\partial (\Delta G^* / (R T)) / \partial A)^2 \delta_A^2 + (\partial (\Delta G^* / (R T)) / \partial T)^2 \delta_T^2 + (\partial (\Delta G^* / (R T)) / \partial P)^2 \delta_P^2,$$

with

$$99. \partial (\Delta G^* / (R T)) / \partial T = [T (B + V_0 \alpha_0 e^{(\alpha_0(T-Tr))} ((\kappa^0 (y^{((\kappa'_0-1)/\kappa'_0)}) - 1) / (\kappa'_0 - 1)) + V_0 e^{(\alpha_0(T-Tr))} [((d\kappa/dT) (y^{(\kappa'_0-1)/\kappa'_0} - 1) / (\kappa'_0 - 1)) - ((d\kappa/dT) P (y^{((\kappa'_0-1)/\kappa'_0)-1} / \kappa^0)]) - (A + B T + C P + D P^2 + E P^3)] / (R T^2), \quad (39)$$

$$100. \partial (\Delta G^* / (R T)) / \partial P = [C + 2 D P + 3 E P^2 - V_0 e^{(\alpha_0(T-Tr))} (y^{((\kappa'_0-1)/\kappa'_0)-1})] / (R T), \quad (40)$$

and

$$101. \quad \delta_A^2 = \left(\partial A/\partial H_{Mg_2Si_2O_6}^\circ\right)^2 \delta_{H_{Mg_2Si_2O_6}^\circ}^2 + \left(\partial A/\partial H_{Mg_2SiO_4}^\circ\right)^2 \delta_{H_{Mg_2SiO_4}^\circ}^2 + \left(\partial A/\partial H_{SiO_2(l)}^\circ\right)^2 \delta_{H_{SiO_2(l)}^\circ}^2. \quad (41)$$

b/ Uncertainties on the experimental melts silica content (Fig. V-2, Fig. V-3, Fig. S5A)

The uncertainties on the silica content in the experimental melts are reported in most of the experimental studies. When unspecified, they were estimated using an exponential fit of the errors of the other studies (Supplementary Fig. S5A):

$$102. \quad \text{uncertainty (wt. \%)} = \left(55e^{(-0.06 SiO_2 \text{ (wt.\%)})} SiO_2 \text{ (wt. \%)}\right)/100$$

(for crystal-liquid equilibrium)

and

$$103. \quad \text{uncertainty (wt. \%)} = \left(79.83e^{(-0.13 SiO_2 \text{ (wt.\%)} - 6.67 \cdot 10^{-4} (SiO_2 \text{ (wt.\%)})^2)} SiO_2 \text{ (wt. \%)}\right)/100$$

(for liquid-liquid equilibrium).

c/ Uncertainties on calculated $X_{SiO_2(l)}$ (Table V-2, Table S5, Fig. V-5A, Fig. S5B)

The typical relative uncertainty on calculated $X_{SiO_2(l)}$ in Fig. S5B is obtained from a given melt composition and the derived errors from the Margules parameters (Table V-2) at fixed P-T, using the equation $X = a/\gamma$.

We defined a melt composition by the mixing between a carbonate component (*Dry Carbonate end-member*, in Table S5; see Supplementary Information Part 6) and a basaltic component (*Basaltic end-member*, in Table S5; see Part 6). The $a_{SiO_2(l)}$ is calculated at 5 GPa and ~1409°C (following a ridge adiabat with a $T_p = 1350^\circ\text{C}$). We used the olivine and enstatite compositions defined in Green and Falloon (1998) applied to MORB pyrolite (see table S6). The $a_{SiO_2(l)}$ is calculated assuming that $(a_{Mg_2Si_2O_6}/a_{Mg_2SiO_4}) \sim 0.793$ and following the equations (79) and (89); the uncertainty on the $a_{SiO_2(l)}$ is about 0.026. The $RT\ln(\gamma_{SiO_2(l)})$ is calculated with Eq. (86) from the melt composition and its uncertainty is calculated propagating the uncertainties on the Margules parameters:

$$\begin{aligned}
104. \quad \delta_{(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))}^2 &= (\partial(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))/\partial W_i)^2 \delta_{W_i}^2 = (2 X_{SiO_2} X_{CO_2} - \\
&2 X_{SiO_2}^2 X_{CO_2})^2 \delta_{W_{SiO_2-CO_2}^a}^2 + (X_{CO_2}^2 - 2 X_{SiO_2} X_{CO_2}^2)^2 \delta_{W_{SiO_2-CO_2}^b}^2 + ((1 - \\
&X_{SiO_2}) X_{Al_2O_3})^2 \delta_{W_{Al_2O_3-SiO_2}}^2 + ((1 - X_{SiO_2}) X_{CaO})^2 \delta_{W_{CaO-SiO_2}}^2 + ((1 - \\
&X_{SiO_2}) X_{Na_2O})^2 \delta_{W_{Na_2O-SiO_2}}^2 + ((1 - X_{SiO_2}) X_{K_2O})^2 \delta_{W_{K_2O-SiO_2}}^2 + \\
&(-X_{Al_2O_3} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{Al_2O_3-CO_2}}^2 + (-X_{FeO} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{FeO-CO_2}}^2 + \\
&(-X_{MgO} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{MgO-CO_2}}^2 + (-X_{Na_2O} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{Na_2O-CO_2}}^2 + \\
&(-X_{K_2O} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{K_2O-CO_2}}^2 + (-X_{H_2O} X_{CO_2})^2 \delta_{W_{H_2O-CO_2}}^2 + \\
&(-X_{Al_2O_3} X_{FeO})^2 \delta_{W_{Al_2O_3-FeO}}^2 + (-X_{Al_2O_3} X_{MgO})^2 \delta_{W_{Al_2O_3-MgO}}^2 + \\
&(-X_{FeO} X_{CaO})^2 \delta_{W_{FeO-CaO}}^2 + (-X_{CaO} X_{K_2O})^2 \delta_{W_{CaO-K_2O}}^2.
\end{aligned}$$

This yields

$$\begin{aligned}
105. \quad \delta_{\gamma_{SiO_2(l)}}^2 &= (\partial \gamma_{SiO_2(l)} / \partial (RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)})))^2 \delta_{(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))}^2 = \\
&\left((1/(RT)) e^{((RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))/(RT))} \right)^2 \delta_{(RT \ln(\gamma_{SiO_2(l)}))}^2.
\end{aligned}$$

Finally, the uncertainty on the calculated $X_{SiO_2(l)}$ is given by

$$\begin{aligned}
106. \quad \delta_{X_{SiO_2(l)}}^2 &= (\partial X_{SiO_2(l)} / \partial a_{SiO_2(l)})^2 \delta_{a_{SiO_2(l)}}^2 + (\partial X_{SiO_2(l)} / \partial \gamma_{SiO_2(l)})^2 \delta_{\gamma_{SiO_2(l)}}^2 = \\
&(1/\gamma_{SiO_2(l)})^2 \delta_{a_{SiO_2(l)}}^2 + (-a_{SiO_2(l)} / \gamma_{SiO_2(l)}^2)^2 \delta_{\gamma_{SiO_2(l)}}^2.
\end{aligned}$$

We used the same methodology in the Fig. V-5A, except that the $a_{SiO_2(l)}$ is calculated at different pressure-temperature conditions as defined by the ridge adiabat.

Part 5: Activities of forsterite in olivine and enstatite in orthopyroxene (Figs. S3)

Different models for the activity of forsterite in olivine and enstatite in orthopyroxene were used to verify the ideal mixing assumption.

For $a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$, we compared ideal mixing model of Ghiorso et al. (1983) with two different non-ideal models: Ghiorso et al. (1983) ($a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = \left(X_{\text{Mg}} e^{\left(\frac{2000(1-X_{\text{Mg}})(1-X_{\text{Mg}})^2}{RT} \right)} \right)^2$, with R in cal. K⁻¹) and Stagno and Frost (2010) ($a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} = \left(X_{\text{Mg}} e^{\left(\frac{2000(1-X_{\text{Mg}})^2}{RT} \right)} \right)^2$), where $X_{\text{Mg}} = \text{Mg}/[\text{Mg} + 0.5 \text{Al} + \text{Fe} + \text{Ca} + \text{K} + \text{Na} + \text{Ti} + \text{Cr} + \text{Ni} + \text{Mn}]$). The resulting difference between ideal and non-ideal mixing is negligible as shown in Fig. S3A.

For $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}$, the difference between the ideal mixing from Ghiorso et al. (1983), used in this study, and the non-ideal mixing from Green et al. (2012b) ($W_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6-\text{CaMgSi}_2\text{O}_6} = 32.2 + 0.12P$ in kJ; $X_{\text{Mg}}^{\text{M1,Ens}}$ and $X_{\text{Mg}}^{\text{M2,Ens}}$ defined as in Part 2.2.1) is slightly more pronounced (Fig. S3B). However, the influence of the $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}$ from Green et al. (2012b) on $a_{\text{SiO}_2(l)}$ is negligible and remains well within uncertainties when applied to three different experimental studies from the database (Fig. S3C).

Part 6: Calculation of melt silica contents in Figs. V-4 and V-5 (Table S5)

The silica content of the melts in Figs. V-4 and V-5 is calculated from mixing carbonate and silicate end-members reported in Table S5.

In Figs. V-4, the melt composition (i.e. $X_{\text{SiO}_2(\text{l})}$) gradually evolves from the carbonate end-member to the silicate end-member. Then, we calculated $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ with this composition.

The calculations procedure is different in Figs. V-5. $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ is calculated at a given pressure and temperature along a ridge adiabat (Dasgupta et al., 2013) and a cratonic geotherm (Lee et al., 2011) according to Eq. (79). The ratio $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}/a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}$ is considered constant (~ 0.793 ; see Supplementary Information Part 4). Then, using Eq. (86), and from mixing carbonate and silicate end-members (Table S5), we calculated the $X_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ (the proportion of silicate end-member) of the melt which yields identical $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$. Moreover, we considered the variation of Ca/Mg of carbonate-rich melts as a function of pressure according to the fit shown in Fig. V-2F ($\text{Ca/Mg} = 5(e^{(-1.5 P)})^{0.3} + 0.4$). At some pressure range, we can have three different $X_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ for a given $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$ (area in dotted lines): the minimum and maximum values correspond to the SiO_2 content for the two immiscible liquids, or each to the SiO_2 content of a single liquid.

Table S5: Composition of different end-members used for calculating $a_{\text{SiO}_2(l)}$ in melts (see Supplementary Information Part 6). The composition of silicate end-members is in wt.%, with the molar fraction in brackets. The composition of carbonate end-members is given in molar fraction. The dry *basanitic end-member* is similar to a basanitic liquid in Dasgupta et al. (2007; run A493). The *dry carbonate end-member* is similar to the first carbonate liquid in Dasgupta et al. (2007; run A471). The *hydrous carbonate end-member* is calculated from the *dry carbonate end-member*, with adding water (corresponding to different H₂O/CO₂ ratios).

<i>Silicate end-member</i>			<i>Carbonate end-member</i>			
	Basaltic end-member (Figs. V-4A-B)	Basanitic end-member (Figs. V-4C, V- 5)		1 MgO - 2 CaO (Fig. V-4A)	2 MgO - 1 CaO (Fig. V-4A)	2 MgO - 1 CaO + H₂O (Fig. V-4A)
SiO ₂	48.65 [0.494]	45.35 [0.422]	FeOt	0.016	0.016	0.013
TiO ₂	0.70 [0.005]	0.51 [0.004]	MgO	0.161	0.323	0.269
Al ₂ O ₃	15.92 [0.095]	8.88 [0.049]	CaO	0.323	0.161	0.134
Cr ₂ O ₃	0.00 [0.000]	0.00 [0.000]	Na ₂ O	-	-	-
FeOt	8.85 [0.075]	10.58 [0.082]	K ₂ O	-	-	-
MnO	0.17 [0.001]	0.20 [0.002]	H ₂ O	-	-	0.167
MgO	11.34 [0.172]	25.08 [0.348]	CO ₂	0.500	0.500	0.417
CaO	10.83 [0.118]	8.73 [0.087]				
Na ₂ O	2.20 [0.022]	0.62 [0.006]				
K ₂ O	0.52 [0.003]	0.05 [0.000]				
P ₂ O ₅	0.12 [0.001]	0.00 [0.000]				
H ₂ O	0.20 [0.007]	0.00 [0.000]				
CO ₂	0.50 [0.007]	0.00 [0.000]				
<i>Carbonate end-member</i>						
	1 MgO - 1 CaO (Fig. V-4B)	0.8 MgO - 1 CaO 0.1 Na₂O - 0.1 K₂O (Fig. V-4B)	0.7 MgO - 1 CaO 0.15 Na₂O - 0.15 K₂O (Fig. V-4B)	0.6 MgO - 1 CaO 0.2 Na₂O - 0.2 K₂O (Fig. V-4B)		
FeOt	0.0238	0.024	0.024	0.024		
MgO	0.2381	0.190	0.167	0.143		
CaO	0.2381	0.238	0.238	0.238		
Na ₂ O	-	0.024	0.036	0.048		
K ₂ O	-	0.024	0.036	0.048		
H ₂ O	-	-	-	-		
CO ₂	0.5000	0.500	0.500	0.500		

	Dry Carbonate end-member (Figs. V-4C, V-5A, V-5C)	Hydrous Carbonate end-member (H₂O/CO₂ = 0.1) (Fig. V-5A, V-5C)	Hydrous Carbonate end-member (H₂O/CO₂ = 0.2) (Figs. V-5)	Hydrous Carbonate end-member (H₂O/CO₂ = 0.5) (Fig. V-5A, V-5C)
FeO	0.057	0.054	0.052	0.045
MgO	0.175	0.166	0.158	0.138
CaO	0.237	0.225	0.214	0.188
Na ₂ O	0.009	0.009	0.008	0.007
K ₂ O	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
H ₂ O	-	0.050	0.095	0.207
CO ₂	0.522	0.496	0.473	0.414

Table S6: Composition of enstatite and forsterite used in the calculations for Figs. V-5 and S5B.

	Enstatite	Forsterite
SiO ₂	54.12	40.78
TiO ₂	-	-
Al ₂ O ₃	5.43	-
Cr ₂ O ₃	1.19	-
FeOt	4.84	8.17
MnO	-	-
MgO	31.6	50.25
CaO	2.77	0.4
Na ₂ O	-	-
NiO	0.05	0.4

Figure S1

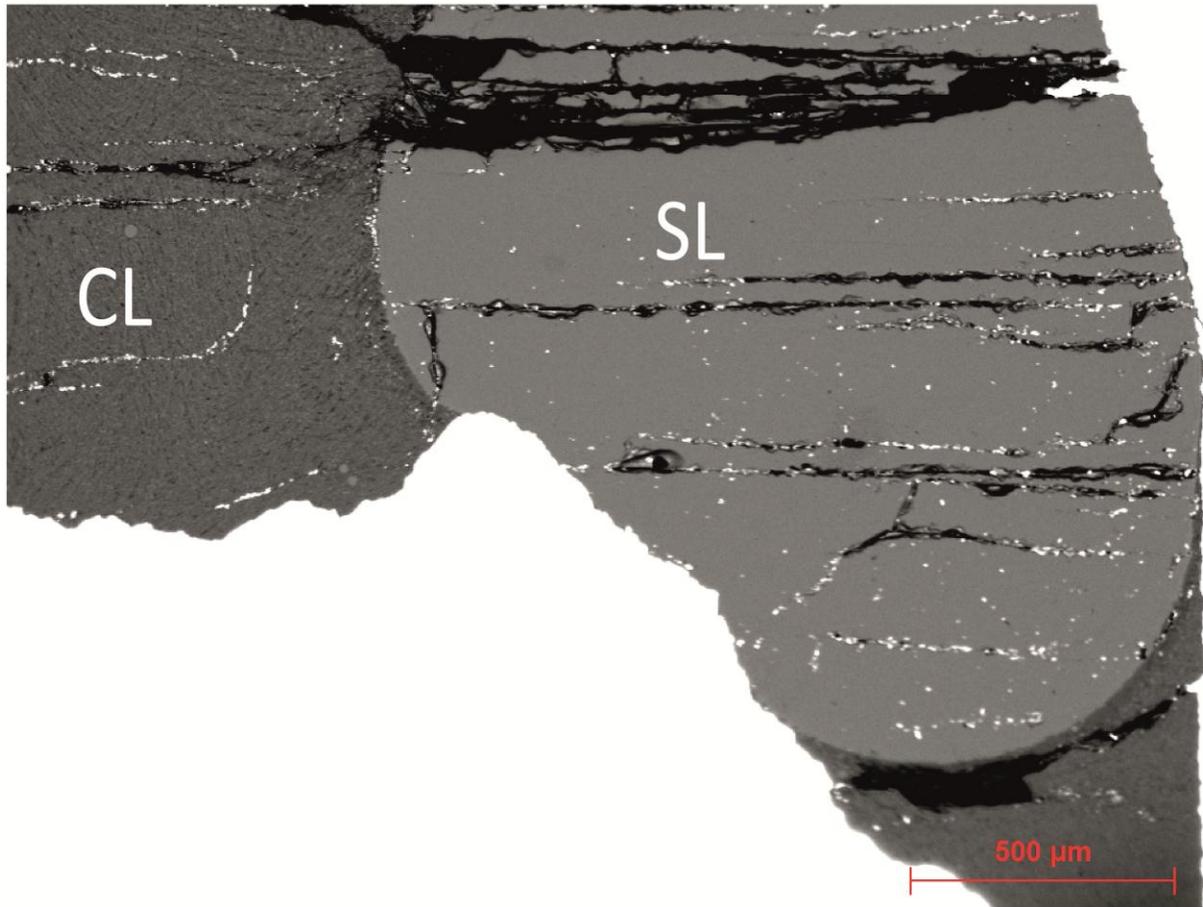


Figure S1 : Back-scattered electron image of stable immiscible silicate and carbonate liquids, run (MM100_NaK(CaMg)_0.75_1400). The silicate bead corresponds to a glass, surrounded by a quench intergrowth of carbonate liquid.

Figure S2

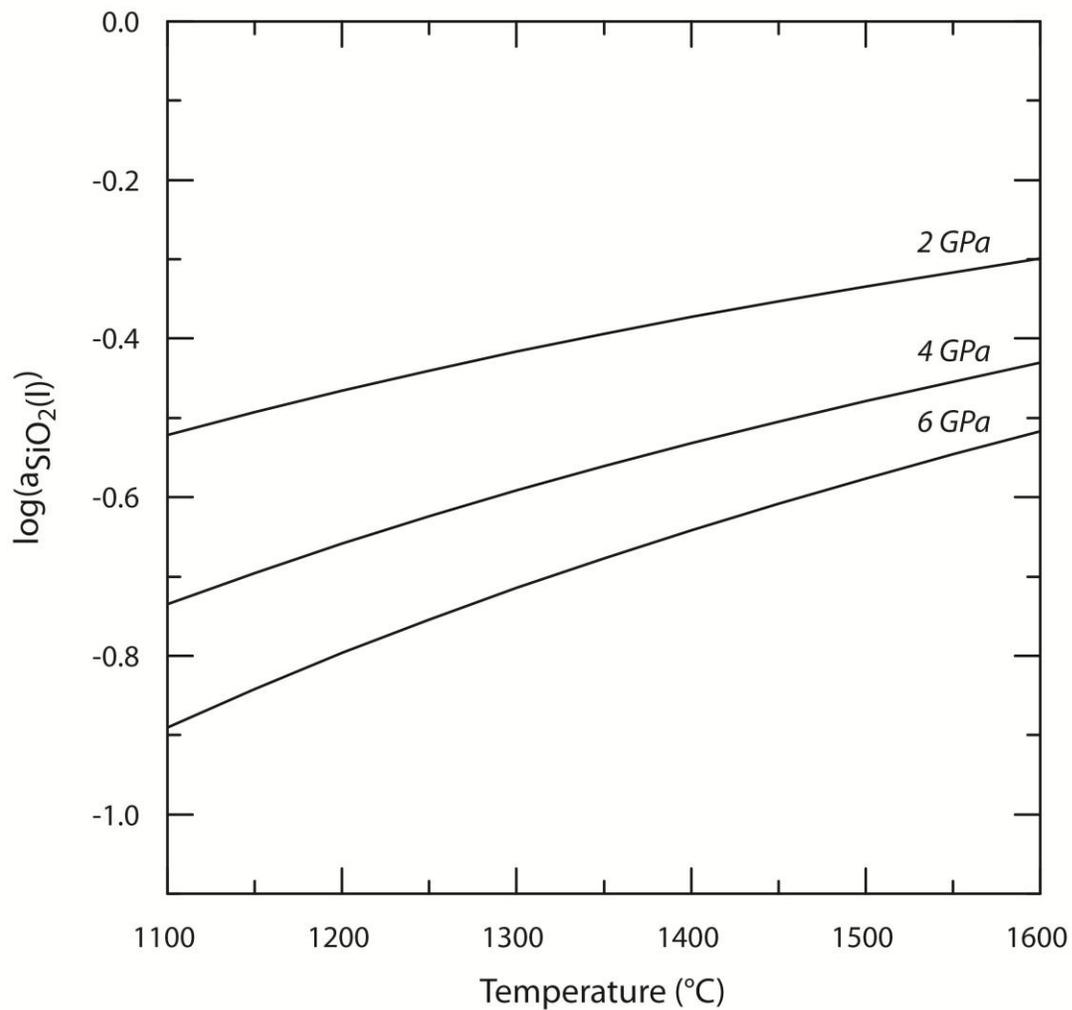


Figure S2 : Calculated $\log(a_{\text{SiO}_2(l)})$ for reaction $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2(l) = \text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ as a function of temperature and for different pressures (Eq. 79) (see Supplementary Information Part 3).

Figure S3

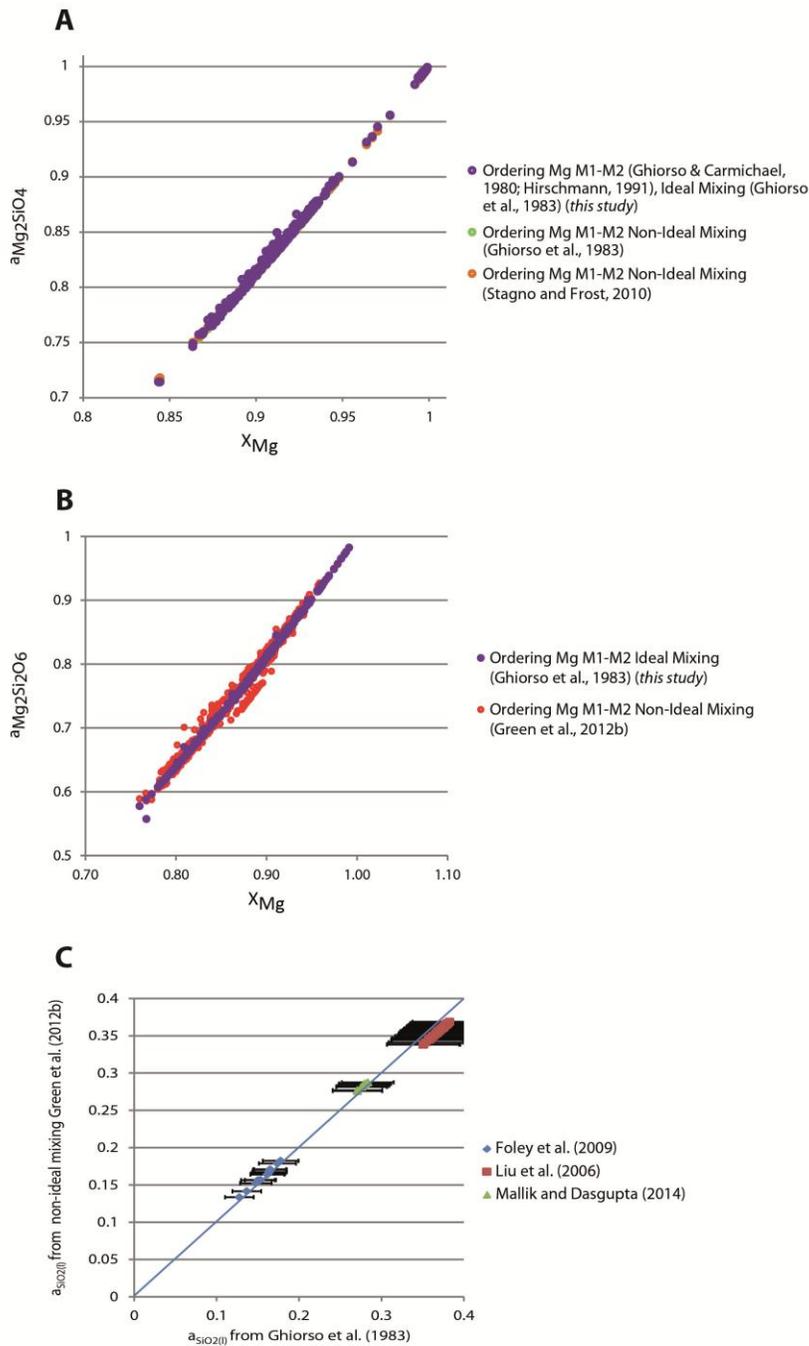


Figure S3 : Comparison between different activity models for (A) forsterite in olivine and (B) enstatite in orthopyroxene (see Supplementary Information Part 5). (C) Comparison between $a_{\text{SiO}_2(l)}$ derived from the models for $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}$ of Ghiorso et al. (1983), used in this study, and of Green et al. (2012b) for three different experimental studies from the database (Liu et al. (2006), Foley et al. (2009) and Mallik and Dasgupta (2014)).

Figure S4

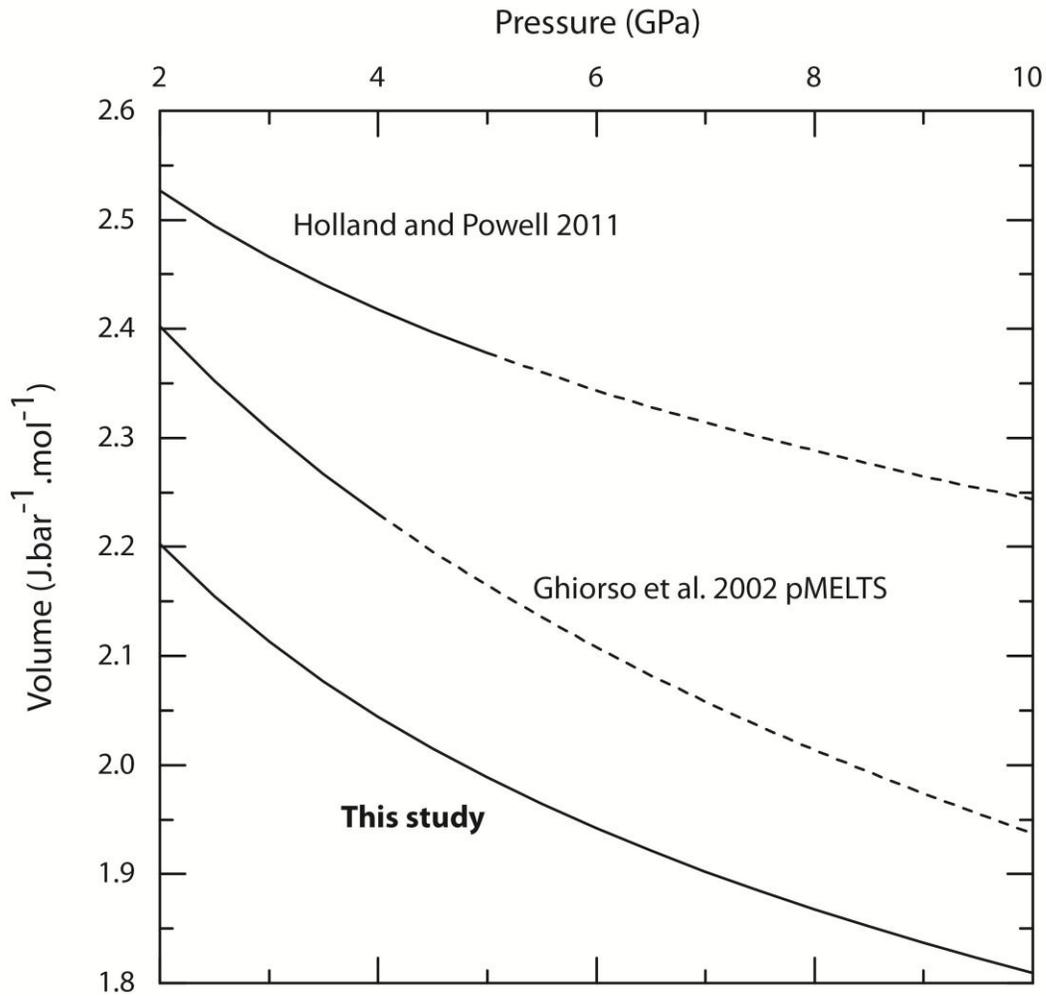


Figure S4 : Molar volume of SiO₂ melt component as a function of pressure at 1300°C as recalibrated in this study (see Supplementary Information Part 3). Volumes from pMELTS (Ghiorso et al., 2002) and Holland and Powell (2011) are reported for comparison.

Figure S5

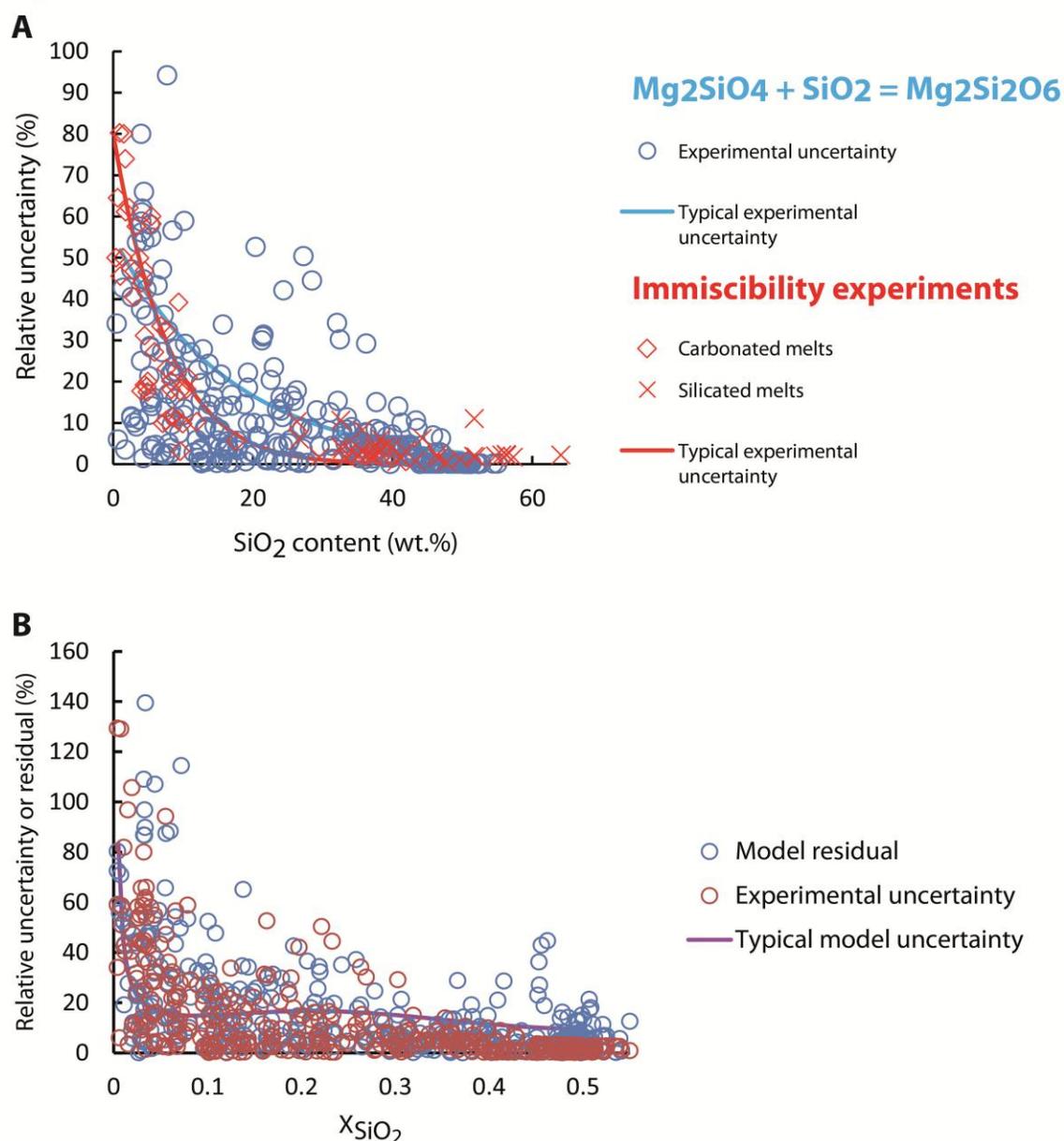


Figure S5 : (A) Uncertainties on the measurements of the silica content in the experimental melts. They were fitted in order to calculate the typical uncertainty on the silica content of the melts when not mentioned in the experimental studies (see Supplementary Information Part 4b). (B) Deviations between $X_{\text{SiO}_2(l)}$ calculated according to our model and those measured in each experiment. The fit represents the typical uncertainty on the silica content calculated from our model (see Supplementary Information Part 4c).

Figure S6

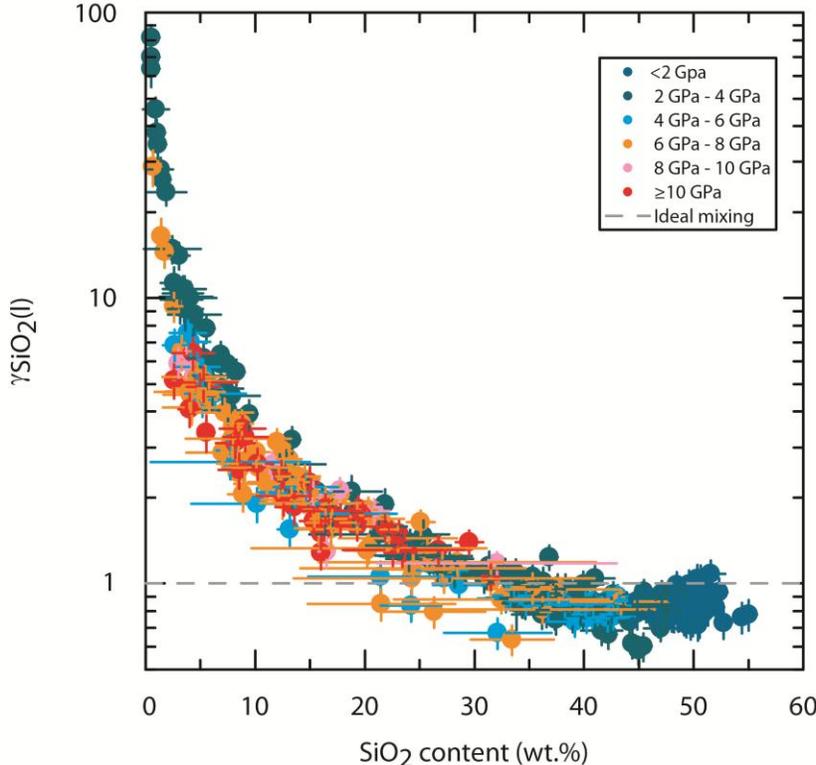


Figure S6 : Silica activity coefficient as a function of silica content of the experimental melts from crystal-liquid equilibria (all data). The grey dashed line represents ideal mixing.

Figure S7

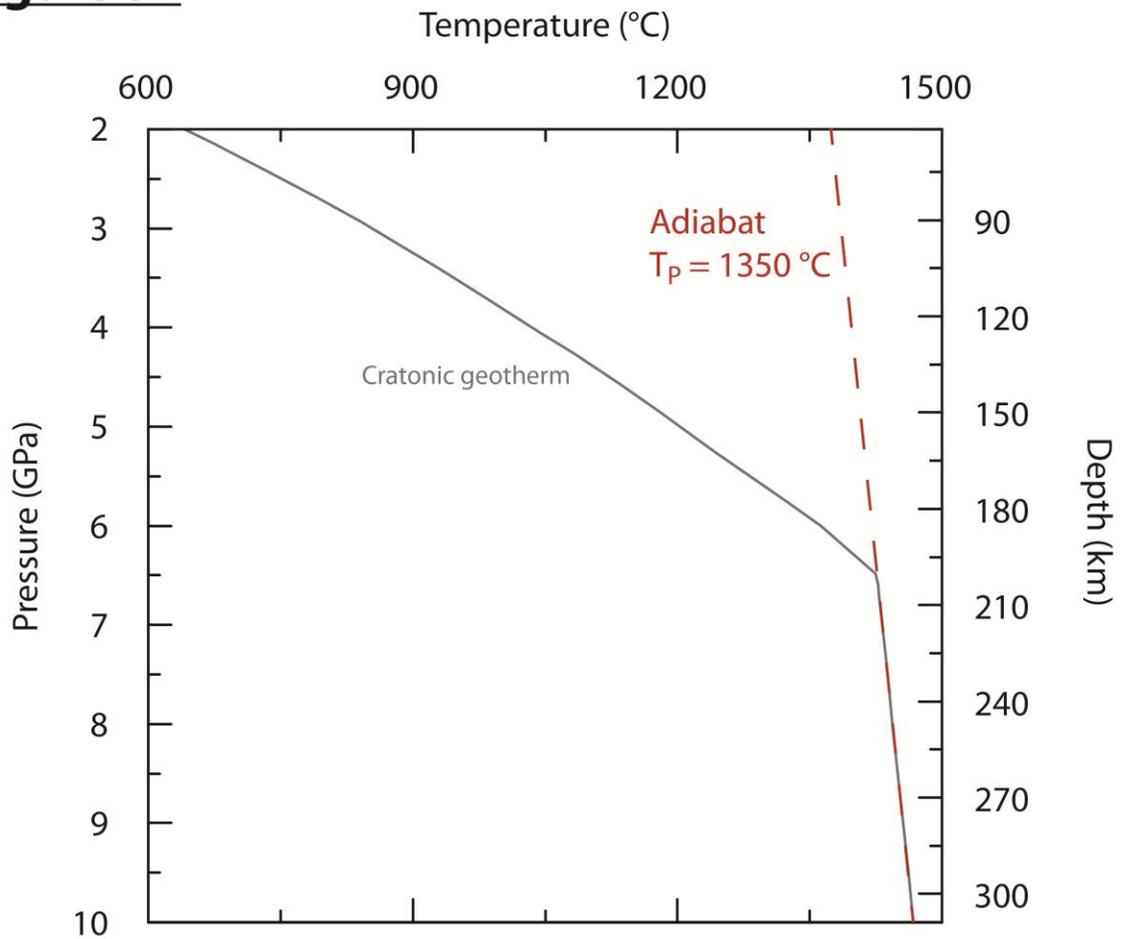


Figure S7 : Definition of the cratonic geotherm used for the calculations of the melt compositions in the fig. V-5C (brown and blue lines) as a function of pressure and temperature, considering an adiabatic gradient for a mantle potential temperature (T_p) of 1350 °C (modified from Lee et al., 2011).

V.3. En direction d'un modèle multi-composants pour décrire pleinement le système : modèle CMAS-CO₂-H₂O (*THERMantle*)

Le modèle d'activité $a_{SiO_2(l)}$ décrit précédemment présente un fort potentiel pour mieux comprendre la fusion partielle du manteau supérieur péridotitique en présence de CO₂ et H₂O, et ses implications à plus large échelle. Comme esquissées dans Massuyeau et al. (2015) (partie V.2.), et détaillées dans le chapitre VI, les perspectives d'application sont très prometteuses, s'inscrivant directement dans des problématiques actuelles, telles que l'évolution de la composition des magmas en contexte océanique ou encore les conditions de formation des kimberlites au niveau des zones de cratons. Néanmoins, il est difficilement concevable de se limiter à la seule définition des propriétés thermodynamiques d'excès du composant SiO₂ dans le liquide, soit de quantifier les contributions de l'énergie libre de Gibbs d'excès G^{XS} via seulement une seule dimension compositionnelle.

L'objectif de cette section est alors de présenter la calibration et les premiers résultats d'un modèle plus complet, nommé *THERMantle*, pour décrire les propriétés thermodynamiques d'excès des liquides magmatiques, afin de se rapprocher d'une solution plus réaliste pour le G^{XS} et d'ouvrir un champ plus vaste quant aux applications potentielles.

V.3.1. Philosophie

La philosophie de calcul va être la même que celle considérée lors de la définition du modèle pour le calcul de l'activité de SiO₂(l). Deux principaux types d'équilibre vont être utilisés : les équilibres cristal-liquide et liquide-liquide (ou immiscibilité). La description de l'espace chimique du liquide s'opère toujours via les composants oxydes : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, MnO, CaO, MgO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, H₂O, CO₂. Ici, les propriétés thermodynamiques d'excès du liquide magmatique sont calculées à travers la calibration des relations activité-composition pour les composants SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO et CO₂, en repartant de la formule générale du G^{XS} comme défini dans Massuyeau et al. (2015) (partie V.2., équation 85), et en rajoutant des paramètres de Margules supplémentaires afin de tenir compte de la complexité accrue du modèle. La partie asymétrique entre SiO₂ et CO₂ est conservée. Le détail

sur la formulation et la calibration du G^{XS} , les paramètres dérivés ainsi que des résultats préliminaires sont présentés plus tardivement dans cette partie.

V.3.2. Calcul des activités de Al_2O_3 - MgO - CaO - CO_2 à partir de la base de données thermodynamiques

La procédure décrite dans Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.) pour la définition de l'activité de $SiO_2(l)$ est suivie. Deux grands types d'équilibre sont donc de nouveau considérés : les équilibres cristal-liquide et les équilibres liquide-liquide. De plus, les données de solubilité de CO_2 ainsi que les données redox sont utilisées pour calibrer le modèle.

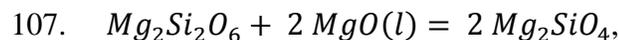
L'état thermodynamique standard de tous les composants, solide, fluide ou liquide, est initialement défini à partir de la base de données thermodynamique de Holland & Powell (2011), à l'exception du composant CO_2 dans le liquide qui n'est pas défini et pour lequel il sera nécessaire de procéder différemment.

V.3.2.1. Equilibres cristal-liquide

Différents types d'équilibre cristal-liquide vont être pris en compte afin de calibrer le modèle thermodynamique, pour lesquels les différents composants du liquide magmatique considérés dans la définition du G^{XS} sont tamponnés par la coexistence de ce liquide avec diverses phases minéralogiques présentes au sein du manteau terrestre.

Coexistence orthopyroxène-olivine-liquide

L'équilibre entre le liquide et les phases minérales orthopyroxène et olivine contrôle l'activité de SiO_2 dans le liquide (Carmichael, 1970 ; Massuyeau et al., 2015) et également l'activité du composant MgO dans le liquide, $a_{MgO(l)}$, selon l'équilibre :



ce qui donne :

$$108. \quad \Delta G^* = 2 G_{Mg_2SiO_4}^* - G_{Mg_2Si_2O_6}^* - 2 G_{MgO(l)}^*,$$

avec la constante d'équilibre K qui est :

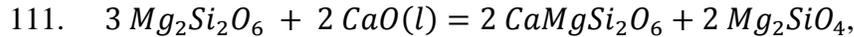
$$109. \quad K = a_{Mg_2SiO_4}^2 / (a_{MgO(l)}^2 a_{Mg_2Si_2O_6}).$$

L'activité pour le composant forstérite dans la phase olivine et pour le composant enstatite dans la phase orthopyroxène est calculée en utilisant la même procédure que dans Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.). A partir des équations précédemment définis, l'activité de $a_{MgO(l)}$ dans le liquide est donné par :

$$110. \quad \ln(a_{MgO(l)}) = \left[(\Delta G^* / (R T)) + \ln \left((X_{Mg}^{M1,Fo} X_{Mg}^{M2,Fo})^2 / (X_{Mg}^{M1,Ens} X_{Mg}^{M2,Ens}) \right) \right] / 2$$

Coexistence orthopyroxène-olivine-clinopyroxène-liquide :

Dans certaines expériences présentes dans la base de données permettant de calculer $a_{SiO_2(l)}$ et $a_{MgO(l)}$, une phase solide clinopyroxène peut coexister avec l'orthopyroxène et l'olivine. Dans ces expériences, l'activité de CaO dans le liquide, $a_{CaO(l)}$, est tamponnée par la réaction entre ce liquide et l'assemblage cristallin orthopyroxène-olivine-clinopyroxène :



où $CaMgSi_2O_6$ est le composant diopside dans la phase clinopyroxène. ΔG^* de cette réaction est formulé comme suit :

$$112. \quad \Delta G^* = 2 G_{CaMgSi_2O_6}^* + 2 G_{Mg_2SiO_4}^* - 3 G_{Mg_2Si_2O_6}^* - 2 G_{CaO(l)}^*$$

et la constant d'équilibre K donne :

$$113. \quad K = (a_{CaMgSi_2O_6}^2 a_{Mg_2SiO_4}^2) / (a_{Mg_2Si_2O_6}^3 a_{CaO(l)}^2).$$

L'application de l'équation 113 demande l'emploi d'un modèle thermodynamique pour calculer l'activité du composant diopside dans la phase clinopyroxène. La non-idéalité des solutions solide pyroxène dans le système Mg-Ca-Fe a déjà été démontrée notamment à travers la présence d'un large solvus (Lindsley, 1983). Néanmoins, comme une première approximation raisonnable,

le clinopyroxène est considéré ici comme une solution solide idéale du point de vue thermodynamique, et cela afin de tester la faisabilité du modèle entrepris dans cette étude. L'activité du composant diopside dans la phase clinopyroxène, $a_{CaMgSi_2O_6}$, est calculée en utilisant la méthode de Ghiorso et al. (1983). Dans un premier temps, le fer ferrique Fe^{3+} est estimé afin de tenir compte du couplage Fe^{3+} -Ti, et cette estimation est faite en utilisant les relations empiriques de Sack & Carmichael (1982). Pour cela, Y_i défini le nombre de cations i dans la formule structurale du clinopyroxène calculée sur une base de 4 cations, et M est un paramètre calculé comme suit :

$$114. \quad M = (Y_{Al} - 2 Y_{Ti} + Y_{Na} - Y_{Cr}).$$

$Y_{Fe^{3+}}$ est alors calculé comme une fonction de M , avec :

115.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.04 M$	pour $0.05 \leq M < 0.10$,
116.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.02 + 0.054 (M - 0.05)$	pour $0.05 \leq M < 0.10$,
117.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.0047 + 0.096 (M - 0.10)$	pour $0.10 \leq M < 0.15$,
118.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.0095 + 0.017 (M - 0.15)$	pour $0.15 \leq M < 0.20$,
119.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.018 + 0.24 (M - 0.20)$	pour $0.20 \leq M < 0.25$,
120.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.03 + 0.036 (M - 0.25)$	pour $0.25 \leq M < 0.30$,
121.	$Y_{Fe^{3+}} = 0.048 + 0.48 (M - 0.30)$	pour $0.30 \leq M < 0.35$,
122.	$Y_{Fe^{3+}} = M - 0.278$	pour $0.35 \leq M$,

et $Y_{Fe^{2+}}$ vaut :

$$123. \quad Y_{Fe^{2+}} = Y_{Fe} - Y_{Fe^{3+}}.$$

A partir de ces équations, $a_{CaMgSi_2O_6}$ est obtenue avec la formule suivante :

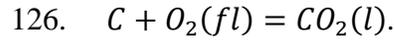
$$124. \quad a_{CaMgSi_2O_6} = Y_{Ca} \frac{Y_{Mg}}{Y_{Mg} + Y_{Fe^{2+}}} R'$$

où R' vaut :

$$125. \quad R' = \frac{0.5 (Y_{Mn} + Y_{Na} + Y_{Ca} + Y_{Fe^{3+}} + Y_{Mg})}{[0.5 (Y_{Mn} + Y_{Na} + Y_{Ca} + Y_{Fe^{3+}} + Y_{Mg} + Y_{Ti} + Y_{Cr} + Y_{Ni} + Y_{Al/2})]^2}.$$

V.3.2.2. Equilibre redox

Ces équilibres dits redox font référence à la coexistence entre une phase carbone solide (C^0) et une phase liquide plus ou moins riche en CO_2 , comme défini au cours de la partie III.4. Ces données placent de fortes contraintes sur les propriétés thermodynamiques du composant CO_2 dans le liquide, mais sont assez rares. Ici, seule une étude, Stagno & Frost 2010, reporte ce type de données. Pour rappel, l'équilibre établi est le suivant :



ΔG^* est donné par :

$$127. \quad \Delta G^* = G_{CO_2(l)}^* - G_C^* - G_{O_2(fl)}^*,$$

et la constante d'équilibre K est définie par :

$$128. \quad K = a_{CO_2(l)} / (a_C a_{O_2(fl)}).$$

La phase carbone solide C étant une phase pure, son activité est de 1.

Contrairement à la définition de l'état standard d'une phase solide ou liquide, qui est fait à P et T données pour rappel, l'état standard d'une phase fluide est défini à T donnée pour une pression de 1 bar. L'énergie libre de Gibbs de $O_2(fl)$ dans l'état standard s'exprime alors en termes de fugacité de O_2 , f_{O_2} , comme suit :

$$129. \quad G_{O_2(fl)} = G_{O_2(fl)}^{1,T} + RT \ln \left(\frac{f_{O_2}^{P,T}}{f_{O_2}^{1,T}} \right)$$

avec $f_{O_2}^{P,T}$ la fugacité de O_2 à P - T données, mesurées par Stagno & Frost (2010), et $f_{O_2}^{1,T}$ la fugacité de O_2 calculée à 1 bar et T données, d'après le modèle de Huizenga (2005).

La définition du modèle thermodynamique du liquide nécessite une expression pour $G_{CO_2(l)}^*$, basée sur la formule générale 36 (section IV.1.9.) :

$$130. \quad G_{CO_2(l)}^* = H_{CO_2(l)}^* - TS_{CO_2(l)}^* + PV_{CO_2(l)}^*,$$

où $H^*_{CO_2(l)}$ et $S^*_{CO_2(l)}$ sont des constantes à définir lors de la calibration du modèle. Le volume du $CO_2(l)$, $V^*_{CO_2(l)}$, est défini comme une fonction de la pression en utilisant la formulation de Duncan & Agee (2011), à laquelle est combinée la formulation de Liu & Lange (2003) pour corriger de l'effet de température, ce qui donne la formulation finale suivante :

$$131. \quad V^*_{CO_2(l)} = \left(V_{1,CO_2(l)} + \left(\frac{V_{2,CO_2(l)}V_{3,CO_2(l)}}{V_{3,CO_2(l)}+P} \right) + (T - 2123)V_{4,CO_2(l)} \right) / 10,$$

où $V_{1,CO_2(l)} = 17.334$, $V_{2,CO_2(l)} = 19.246$, $V_{3,CO_2(l)} = 1.985$, $V_{4,CO_2(l)} = 0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, et $V^*_{CO_2(l)}$ est donné en $\text{J} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

V.3.2.3. Equilibre fluide-liquide

L'équilibre fluide-liquide fait référence aux données de solubilité décrites au cours de la partie III.1. Pour rappel, l'équilibre thermodynamique qui s'établit entre la phase fluide et la phase liquide est le suivant :

$$132. \quad CO_2(fl) = CO_2(l).$$

ΔG^* est donné par :

$$133. \quad \Delta G^* = G^*_{CO_2(l)} - G^*_{CO_2(fl)}$$

et la constante d'équilibre K est définie par :

$$134. \quad K = a_{CO_2(l)} / (a_{CO_2(fl)}).$$

L'énergie libre de Gibbs de $CO_2(fl)$ dans l'état standard s'exprime alors en termes de fugacité de CO_2 , f_{CO_2} , comme suit :

$$135. \quad G_{CO_2(fl)} = G^{1,T}_{CO_2(fl)} + RT \ln \left(\frac{f^{P,T}_{CO_2}}{f^{1,T}_{CO_2}} \right)$$

avec $f_{CO_2}^{P,T}$ la fugacité de CO_2 à P - T données, et $f_{CO_2}^{1,T}$ la fugacité de CO_2 calculée à 1 bar et T données, d'après le modèle de Holland & Powell (1991).

Les propriétés thermodynamiques de $\text{CO}_2(\text{l})$ sont définies en suivant la même procédure que pour les équilibres redox (section V.3.2.2.).

V.3.2.4. Equilibres liquide-liquide (immiscibilité)

Ces équilibres liquide-liquide sont identiques à celui défini pour le composant $\text{SiO}_2(\text{l})$ dans le modèle $a_{\text{SiO}_2(\text{l})}$, mais en considérant également les composants suivants : Al_2O_3 , MgO , CaO , CO_2 .

L'équilibre entre deux liquides stables se traduit par l'égalité des activités d'un même composant au sein de ces deux liquides, soit :

$$136. \quad a_{i(\text{l})}^{\text{SL}} = a_{i(\text{l})}^{\text{CL}}$$

avec $i = \text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{CO}_2$. L'équation 136 peut se reformuler comme suit :

$$137. \quad X_{i(\text{l})}^{\text{SL}} \gamma_{i(\text{l})}^{\text{SL}} = X_{i(\text{l})}^{\text{CL}} \gamma_{i(\text{l})}^{\text{CL}}$$

ou

$$138. \quad R T \ln(\gamma_{i(\text{l})}^{\text{CL}}/\gamma_{i(\text{l})}^{\text{SL}})_{\text{exp}} = R T \ln(X_{i(\text{l})}^{\text{SL}}/X_{i(\text{l})}^{\text{CL}}).$$

V.3.3. Procédure d'optimisation

La procédure d'optimisation de *THERMantle* est différente de celle utilisée dans le cadre du modèle de l'activité $\text{SiO}_2(\text{l})$ (Massuyeau et al., 2015). L'objectif premier de cette nouvelle méthode est de profiter plus pleinement des incertitudes expérimentales liées à la chimie et aux paramètres intensifs, ainsi qu'aux propriétés thermodynamiques utilisées pour définir l'état standard des composants dans le liquide. Le principe général est expliqué ici.

Dans le modèle d'activité $\text{SiO}_2(\text{l})$, les incertitudes sur les teneurs en SiO_2 et sur les paramètres intensifs pression-température sont propagées afin de calculer l'incertitude sur les coefficients d'activité expérimentaux de $\text{SiO}_2(\text{l})$, et cette incertitude obtenue sur le coefficient d'activité expérimental est utilisé pour pondérer la minimisation faite entre la valeur expérimentale et calculée via la méthode dite des moindres carrés, avec la formulation générale suivante :

$$139. \quad F^2(\theta) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i; \theta)}{\sigma_i} \right)^2,$$

où y_i est la i -ème mesure dont on cherche à prédire la valeur au plus près possible avec une fonction f des variables x_i indexée par un ou plusieurs paramètres θ , σ_i est l'incertitude sur cette mesure et F^2 , est une mesure de la « distance » entre les mesures expérimentales à disposition et les données calculées via un modèle.

A travers la calibration de *THERMantle*, les incertitudes ne sont pas utilisées pour pondérer la minimisation, qui va porter sur la différence entre la fraction molaire X mesurée du composant considéré (SiO_2 , CaO , MgO ou CO_2) et celle calculée dans le cadre des équilibres cristal-liquide, redox et de solubilité, ou entre les rapports des fractions molaires de ces mêmes composants, ainsi que Al_2O_3 , pour les équilibres entre un liquide silicaté et un liquide carbonaté.

V.3.3.1. Incertitudes sur les données expérimentales

L'idée est d'utiliser les incertitudes sur les paramètres intensifs $P - T$ et sur les composants oxydes du liquide (SiO_2 , CaO , MgO , FeO , Al_2O_3 , CO_2) afin de calculer une nouvelle base de données expérimentales à partir de l'originale. L'incertitude considérée dans notre étude est l'écart-type 1σ . Pour illustrer le principe, un exemple simple et précis peut être défini en considérant un liquide de composition donnée, nommé β , dans un système à 3 composants : SiO_2 , MgO et CO_2 . La composition de ce liquide peut être représentée dans un espace à 3 dimensions, chacune correspondant à un composant (figure V-6). En propageant l'incertitude propre à chacun des composants, le liquide peut être redéfini à l'intérieur d'un parallélépipède, dont la longueur de chaque côté est définie par deux fois l'incertitude sur le composant i considéré. Ainsi, de nouveaux points expérimentaux peuvent être obtenus à partir du point original, tels que les points β' et β'' . De même, les incertitudes sur la pression et la température vont quant à elles modifier l'activité mesurée pour chacun des composants considérés dans le modèle (équations 79, 110). L'ensemble va alors impacter le coefficient d'activité (équation 84).

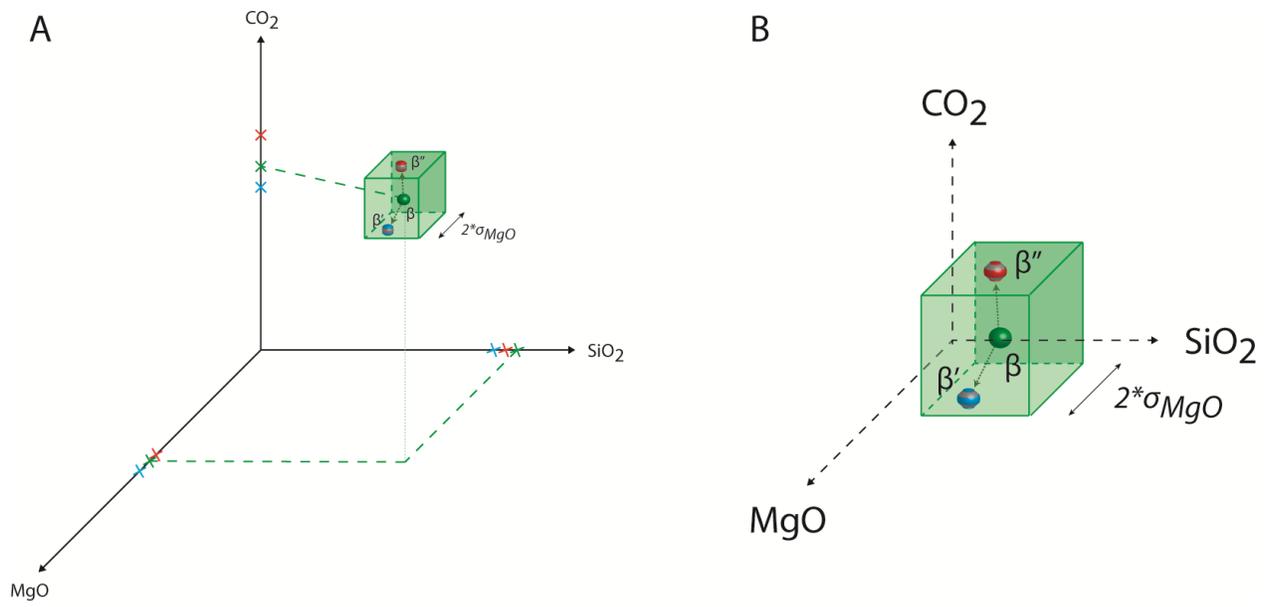


Figure V-6 : (A) Illustration du principe du calcul de la nouvelle composition d'un point expérimental à partir de sa composition originale en utilisant les incertitudes (1σ) associées. (B) Zoom sur la boîte compositionnelle à l'intérieur de laquelle le point expérimental peut bouger.

V.3.3.2. Incertitudes sur les paramètres de la base de données thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques permettant de définir l'état standard d'un composant dans une phase solide, liquide ou fluide sont prises de la base de données thermodynamiques de Holland & Powell (2011), et sont considérés comme fixés, excepté pour les composants CaO(l) et MgO(l) dans le liquide, dont les propriétés sont définies dans cette base de données, mais peu contraintes (Holland & Powell, 2011).

V.3.3.3. Optimisation des paramètres dérivés en utilisant les incertitudes

Du point de vue calcul, cela demande donc d'utiliser une méthode dite de Monte-Carlo, qui va consister à échantillonner aléatoirement dans l'espace compositionnel, pression-température ainsi que thermodynamique.

V.3.4. Description de la calibration du modèle

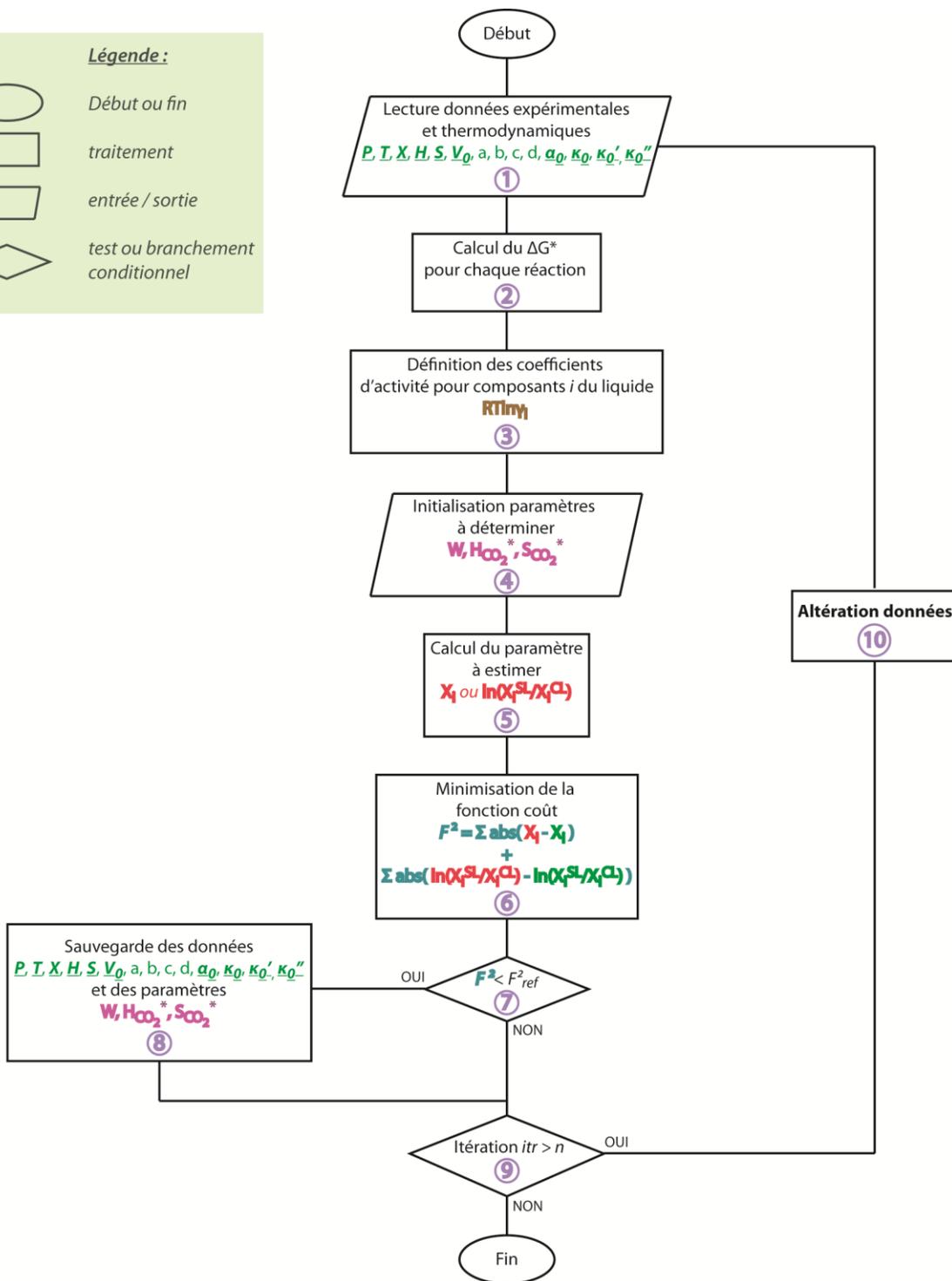
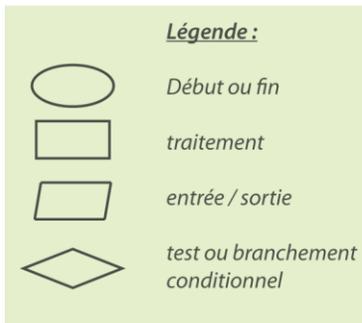


Figure V-7 : Algorithme décrivant la structure du programme permettant la calibration de THERMantle, et les différentes étapes de calcul entreprises. Les données (expérimentales et thermodynamiques) en gras soulignées dans l'encadré de l'étape 1 sont les données pouvant varier à l'intérieur de leur incertitude.

Les différentes phases de la construction et de la calibration du modèle sont ici décrites, en définissant les étapes clé qui sont schématisées sur un algorithme (figure V-7). Le programme fut fait sous Octave, logiciel libre de calcul numérique.

Etape 1 : Lecture des données expérimentales et thermodynamiques

La première étape du programme est de lire des fichiers d'entrée contenant toutes les données relatives aux expériences utilisées pour chaque équilibre défini précédemment : P , T , X_i , (optionnel selon les équilibres : $a_{Mg_2Si_2O_6}$, $a_{Mg_2SiO_4}$, $a_{CaMgSi_2O_6}$, $f_{O_2}^{P,T}$, $X_{CO_2(fl)}$). Egalement, les propriétés thermodynamiques (Holland & Powell, 2011) permettant de définir l'état standard de chaque composant thermodynamique (solide, liquide, fluide) sont définies. Les valeurs pour $V_{0,SiO_2(l)}$, $\kappa_{0,SiO_2(l)}$, et $\kappa'_{0,SiO_2(l)}$ sont prises de Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.).

Etape 2 : Calcul de ΔG^ des équilibres cristal-liquide :*

A travers cette étape est calculée l'énergie libre de Gibbs de chaque réaction (équilibre) dans l'état standard à partir des propriétés thermodynamiques précédemment définies. Pour les équilibres impliquant le composant $CO_2(l)$, le calcul est légèrement différent puisque les propriétés thermodynamiques pour définir son état standard dans les équations 127 et 133 sont à déterminer via l'équation 130. Pour les données redox et fluide-liquide, le calcul ne porte plus directement sur ΔG^* , mais sur une modification des équations 127 et 133, donnant :

$$140. \quad \Delta G^* = -G_C^* - G_{O_2(fl)}^*$$

$$141. \quad \Delta G^* = -G_{CO_2(fl)}^*$$

pour les équilibres redox et fluide-liquide respectivement.

Etape 3 : Définition des coefficients d'activité des composants liquide SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3 - CO_2

Chaque équilibre précédemment défini est établi pour permettre de définir les propriétés thermodynamiques d'excès du liquide pour les composants $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2$. Le calcul du coefficient d'activité pour chacun des composants est introduit dans cette étape.

Le coefficient d'activité du composant i dans le liquide, $\gamma_{i(l)}$, est équivalent à celui défini pour $\text{SiO}_2(l)$ dans Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.) :

$$142. \quad RT \ln(\gamma_{i(l)})_{calc} = G_{(l)}^{XS} + \left(\frac{\partial G_{(l)}^{XS}}{\partial X_{i(l)}}\right)_{P,T,X_k,k \neq i(l)} - \sum_{j=1}^{nc} X_j \left(\frac{\partial G_{(l)}^{XS}}{\partial X_j}\right)_{P,T,X_k,k \neq j}$$

$G_{(l)}^{XS}$ est basé sur la même formulation générale suivante :

$$143. \quad G_{(l)}^{XS} = \sum_{i=3}^{nc-1} \sum_{j=i}^{nc} W_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=3}^{nc} (W_{ij} + PW_{ij}^P - TW_{ij}^T) X_i X_j + \sum_{i=1}^1 \sum_{j=i}^2 \sum_{k=j}^2 (W_{ijk} + PW_{ijk}^P - TW_{ijk}^T) X_i X_j X_k,$$

avec i, j et k des indices répondant à la liste des oxydes suivante : 1 = SiO_2 , 2 = CO_2 , 3 = TiO_2 , 4 = Al_2O_3 , 5 = Cr_2O_3 , 6 = FeO , 7 = MnO , 8 = MgO , 9 = CaO , 10 = Na_2O , 11 = K_2O , 12 = P_2O_5 , 13 = H_2O , et W^P et W^T des paramètres de Margules dépendant de la pression et de la température, respectivement.

Etape 4 : Initialisation des paramètres à définir

L'initialisation des paramètres à déterminer est basée sur l'expérience de nombreux essais réalisés afin de faciliter la convergence du programme vers une solution acceptable. Les paramètres de Margules sont initialisés à 0, $H^*_{\text{CO}_2(l)}$ à -300000 et $S^*_{\text{CO}_2(l)}$ à 200.

Etape 5 : Calcul du paramètre à estimer pour chaque donnée expérimentale

Selon l'équilibre considéré, le paramètre qui est calculé est soit X_i pour les équilibres cristal-liquide, redox ou fluide-liquide, soit le ratio $\ln(X_i^{\text{liquide silicaté}}/X_i^{\text{liquide carbonaté}})$ pour les données d'immiscibilité.

La fraction molaire X_i du composant i impliqué dans l'équilibre considéré est calculée suivant l'équation suivante :

$$144. \quad X_{i,calc} = \frac{a_{i,exp}}{\gamma_{i,calc}}$$

où $a_{i,exp}$ (*exp* désignant « expérimental » au sens large, autrement dit, signifie que le calcul ne nécessite pas l'utilisation du modèle défini dans cette étude pour calculer les propriétés thermodynamiques d'excès) est calculé à partir des conditions $P - T$ de l'expérience d'intérêt et de l'emploi d'une base de données thermodynamiques (ici, Holland & Powell (2011)). Par exemple, dans l'exemple de la réaction $Mg_2Si_2O_6 + 2 MgO(l) = 2 Mg_2SiO_4$ (équation 107), $X_{MgO(l),calc}$ est calculé en combinant l'équation 110 et l'équation 142, ce qui donne :

$$145. \quad \ln(X_{MgO(l),calc}) = \left[(\Delta G^*/(RT)) + \ln \left((X_{Mg}^{M1,Fo} X_{Mg}^{M2,Fo})^2 / (X_{Mg}^{M1,Ens} X_{Mg}^{M2,Ens}) \right) \right] / 2 - \left[G_{(l)}^{XS} + (\partial G_{(l)}^{XS} / \partial X_{MgO(l)})_{P,T,X_k,k \neq MgO(l)} - \sum_{j=1}^{nc} X_j (\partial G_{(l)}^{XS} / \partial X_j)_{P,T,X_k,k \neq j} \right] / (RT)$$

Concernant les données d'immiscibilité, et le ratio $\ln(X_i^{liquide\ silicaté} / X_i^{liquide\ carbonaté})$ à calculer, ce dernier est prédit comme défini dans Massuyeau et al. (2015) (partie V.2., équation 88) :

$$146. \quad \ln \left(\frac{X_i^{SL}}{X_i^{CL}} \right)_{calc} = \ln \left(\frac{\gamma_i^{CL}}{\gamma_i^{SL}} \right)_{calc}.$$

Etape 6 : Minimisation de la fonction coût F^2

La minimisation est opérée via une fonction coût F^2 , définie comme suit :

$$147. \quad F^2 = \sum_{i=1}^{nd1} abs(X_{SiO_2(l),calc} - X_{SiO_2(l),exp})_i + \sum_{i=1}^{nd2} abs(X_{MgO(l),calc} - X_{MgO(l),exp})_i + \sum_{i=1}^{nd3} abs(X_{CaO(l),calc} - X_{CaO(l),exp})_i + \sum_{i=1}^{nd4} abs(X_{CO_2(l),calc} - X_{CO_2(l),exp})_i + \sum_{i=1}^{nd5} abs \left((RT \ln(X_{SiO_2(l)}^{SL} / X_{SiO_2(l)}^{CL}))_{calc\ i} - (RT \ln(X_{SiO_2(l)}^{SL} / X_{SiO_2(l)}^{CL}))_{exp\ i} \right) + \sum_{i=1}^{nd6} abs \left((RT \ln(X_{MgO(l)}^{SL} / X_{MgO(l)}^{CL}))_{calc\ i} - (RT \ln(X_{MgO(l)}^{SL} / X_{MgO(l)}^{CL}))_{exp\ i} \right) + \sum_{i=1}^{nd7} abs \left((RT \ln(X_{CaO(l)}^{SL} / X_{CaO(l)}^{CL}))_{calc\ i} - (RT \ln(X_{CaO(l)}^{SL} / X_{CaO(l)}^{CL}))_{exp\ i} \right) +$$

$$\sum_{i=1}^{nd8} \text{abs} \left((R T \ln(X_{Al_2O_3(l)}^{SL}/X_{Al_2O_3(l)}^{CL}))_{calc\ i} - (R T \ln(X_{Al_2O_3(l)}^{SL}/X_{Al_2O_3(l)}^{CL}))_{exp\ i} \right) +$$

$$\sum_{i=1}^{nd9} \text{abs} \left((R T \ln(X_{CO_2(l)}^{SL}/X_{CO_2(l)}^{CL}))_{calc\ i} - (R T \ln(X_{CO_2(l)}^{SL}/X_{CO_2(l)}^{CL}))_{exp\ i} \right)$$

où la somme est calculée pour tous les équilibres définis précédemment:

nd1 = 518 expériences $Mg_2Si_2O_6$ - Mg_2SiO_4 - $SiO_2(l)$,

nd2 = 518 expériences $Mg_2Si_2O_6$ - Mg_2SiO_4 - $MgO(l)$,

nd3 = 296 expériences $Mg_2Si_2O_6$ - Mg_2SiO_4 - $CaMgSi_2O_6$ - $CaO(l)$,

nd4 = 23 expériences redox et 263 expériences fluide-liquide,

nd5 = 103 expériences d'immiscibilité $SiO_2(l)$,

nd6 = 62 expériences d'immiscibilité $MgO(l)$,

nd7 = 101 expériences d'immiscibilité $CaO(l)$,

nd8 = 103 expériences d'immiscibilité $Al_2O_3(l)$,

nd9 = 103 expériences d'immiscibilité $CO_2(l)$.

La minimisation de la fonction F^2 est opérée en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt sous Octave, optimisé pour résoudre des problèmes de minimisation d'une fonction non-linéaire et dépendant de plusieurs variables.

Etape 7 : Test de comparaison entre F^2 et une valeur référence F^2_{ref}

Cette étape consiste en un test conditionnel, où la valeur de la fonction F^2 précédemment calculée est comparée à une valeur F^2_{ref} (initialisée au préalable à une valeur extrêmement grande). Si $F^2 < F^2_{ref}$, alors le programme effectue l'étape 8 avant de passer à l'étape 9. Si non, le programme passe directement à l'étape 9.

Etape 8 : Sauvegarde des paramètres définis ou re-définis

Cette étape est effectuée si un nouveau minimum est atteint, et a pour but de sauvegarder les valeurs calculées pour les différents paramètres de Margules, ainsi que les valeurs redéfinies dans leurs incertitudes (étape 1).

Etape 9 : Test du nombre d'itérations effectuées

Une itération est une opération qui effectue toutes les étapes précédemment définies, y compris l'étape 10 ci-dessous. Un certain nombre *itr* d'itérations est à effectuer par le programme. Un compteur *n*, initialisé préalablement à 0, est incrémenté de 1 à chaque fois qu'une itération est effectuée par le programme. Une fois que $n > itr$, alors le programme se termine. Si non, le programme effectue l'étape 10.

Etape 10 : Altération des données

Toute la force de la calibration du modèle réside dans cette étape, où les données (celles définies dans l'étape 1) sont redéfinies à l'intérieur de leur incertitude afin de refaire une nouvelle itération à partir de ce nouveau jeu de données. Comme déjà évoqué au cours du chapitre III, les valeurs prédites pour les éléments volatils CO₂ et H₂O dans le cadre des réactions cristal-liquide, liquide-liquide et redox sont généralement estimées par différence à 100 de la somme des autres oxydes ou par bilan de masse. Dans ce cas, comme souligné par Moussallam et al. (2014), l'erreur sur ces valeurs prédites peut être très importante, jusqu'à 40%. Cette erreur est celle considérée dans nos calculs, donnant une erreur absolue sur le CO₂ (et H₂O) de : $\sigma_{CO_2(l)} = X_{CO_2(l)} * 0.4$. Le reste de la composition est renormalisée sur cette nouvelle valeur de CO₂. Dans le cas des données cristal-liquide sans CO₂, les erreurs expérimentales sur les composants SiO₂(l), Al₂O₃(l), FeO(l), MgO(l) et CaO(l) sont utilisées.

D'autre part, les paramètres *P – T* peuvent aussi varier, selon les incertitudes spécifiées par les auteurs dans leurs études ou fixées si non (Massuyeau et al., 2015 ; partie V.2.) mais également les données thermodynamiques des composants CaO(l) et MgO(l) dont l'erreur est fixée à 15% de la valeur initiale.

V.3.5. Résultats préliminaires

L'ensemble des résultats présentés dans cette section sont des résultats préliminaires. Ils attestent de la faisabilité du modèle *THERMantle* et de la méthodologie mise en place. Le jeu de

solutions obtenu pour les paramètres de Margules W et les paramètres $H^*_{CO_2(l)}$ et $S^*_{CO_2(l)}$ sont donnés dans la table V-3, et furent obtenus après avoir effectué $itr = 1000000$ itérations (étape 9).

Table V-3 : Paramètres de Margules W, $H^*_{CO_2(l)}$ et $S^*_{CO_2(l)}$ optimisés au cours de la calibration du modèle.

Paramètre W	Calc. Value (J.mol ⁻¹)	Paramètre W	Calc. Value (J.mol ⁻¹)
^a SiO ₂ -CO ₂	-564492.312	MgO-K ₂ O	298995.314
^b SiO ₂ -CO ₂	183008.655	CaO-Na ₂ O	-28379.871
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	-753742.411	CaO-K ₂ O	445626.056
SiO ₂ -FeO	-461191.079	Na ₂ O-K ₂ O	535551.893
SiO ₂ -MgO	84035.367	^a SiO ₂ -CO ₂ P	-1.783
SiO ₂ -CaO	-61400.244	^b SiO ₂ -CO ₂ P	-2.622
SiO ₂ -Na ₂ O	-208926.52	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ P	-6.434
SiO ₂ -K ₂ O	297524.044	SiO ₂ -FeO P	-3.326
SiO ₂ -H ₂ O	61106.051	SiO ₂ -MgO P	0.699
CO ₂ -Al ₂ O ₃	-277000.514	SiO ₂ -CaO P	1.529
CO ₂ -FeO	-568838.567	CO ₂ -Al ₂ O ₃ P	-5.922
CO ₂ -MgO	38216.626	CO ₂ -FeO P	-8.701
CO ₂ -CaO	11622.362	CO ₂ -MgO P	0.446
CO ₂ -Na ₂ O	-293021.119	CO ₂ -CaO P	1.38
CO ₂ -K ₂ O	310192.259	^a SiO ₂ -CO ₂ T	-345.506
CO ₂ -H ₂ O	35679.509	^b SiO ₂ -CO ₂ T	-3.89
Al ₂ O ₃ -FeO	-136428.37	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ T	-512.311
Al ₂ O ₃ -MgO	-127602.392	SiO ₂ -FeO T	-338.311
Al ₂ O ₃ -CaO	-309010.375	SiO ₂ -MgO T	79.697
Al ₂ O ₃ -Na ₂ O	-421496.216	SiO ₂ -CaO T	50.542
Al ₂ O ₃ -K ₂ O	-49568.817	CO ₂ -Al ₂ O ₃ T	-319.195
FeO-MgO	-93143.374	CO ₂ -FeO T	-399.216
FeO-CaO	39975.637	CO ₂ -MgO T	84.823
FeO-Na ₂ O	-59298.991	CO ₂ -CaO T	187.08
FeO-K ₂ O	814386.882	$H^*_{CO_2(l)}$	-380454.571
MgO-CaO	-66728.179	$S^*_{CO_2(l)}$	136.024
MgO-Na ₂ O	-15016.462		

Malgré ce nombre important d'itérations, le jeu de données expérimentales initial (donc l'original) est celui qui donne une valeur minimum pour F^2 . Une explication à cela est que le rééchantillonnage, fait à la fois sur les données expérimentales mais également sur les données

thermodynamiques, est aléatoire (méthode de Monte-Carlo) et fait simultanément pour toute la base de données à chaque itération, impliquant un nombre de possibilités largement supérieur à *itr*. Ainsi, il est fortement probable que les jeux de données potentiels livrant une minimisation plus faible n'aient tout simplement pas été échantillonnés durant cette étape de minimisation. Celle-ci est très coûteuse en temps, et des itérations de plus en plus nombreuses afin de se rapprocher d'une solution de plus en plus optimale doivent être faites. A titre d'exemple, les 1000000 d'itérations ici considérées ont été faites en plus d'une semaine.

Néanmoins, les résultats préliminaires obtenus montrent une très bonne reproductibilité des données cristal-liquide pour $\text{SiO}_2(\text{l})$ ainsi que $\text{MgO}(\text{l})$ (figure V-8), dont les activités sont tamponnées par le même assemblage cristallin : forstérite et enstatite. La prédiction des fractions molaires de $\text{CO}_2(\text{l})$ pour les données de solubilité en CO_2 (équilibre fluide-liquide) est également très satisfaisante (figure V-9A), notamment pour les données aux teneurs en CO_2 dans le liquide supérieures à 20 wt.% (Brey & Ryabchikov, 1994 ; Moussallam et al., 2015). Les données redox sont quant à elles dans l'ensemble plutôt mal reproduites, avec une sous-estimation générale du modèle dans les teneurs calculées en CO_2 dans le liquide (figure V-9B). Les équilibres liquide-liquide sont bien prédits dans l'ensemble par le modèle, particulièrement pour les composants $\text{SiO}_2(\text{l})$ (figure V-10A) et $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$, avec une dispersion plus importante pour $\text{CO}_2(\text{l})$ (figure V-10B). Dans le cas du composant $\text{CaO}(\text{l})$, la prédiction est loin d'être satisfaisante (figure V-11).

Quelques efforts supplémentaires restent à faire quant à l'optimisation de *THERMantle*, mais la bonne reproductibilité des données montrent la faisabilité du modèle.

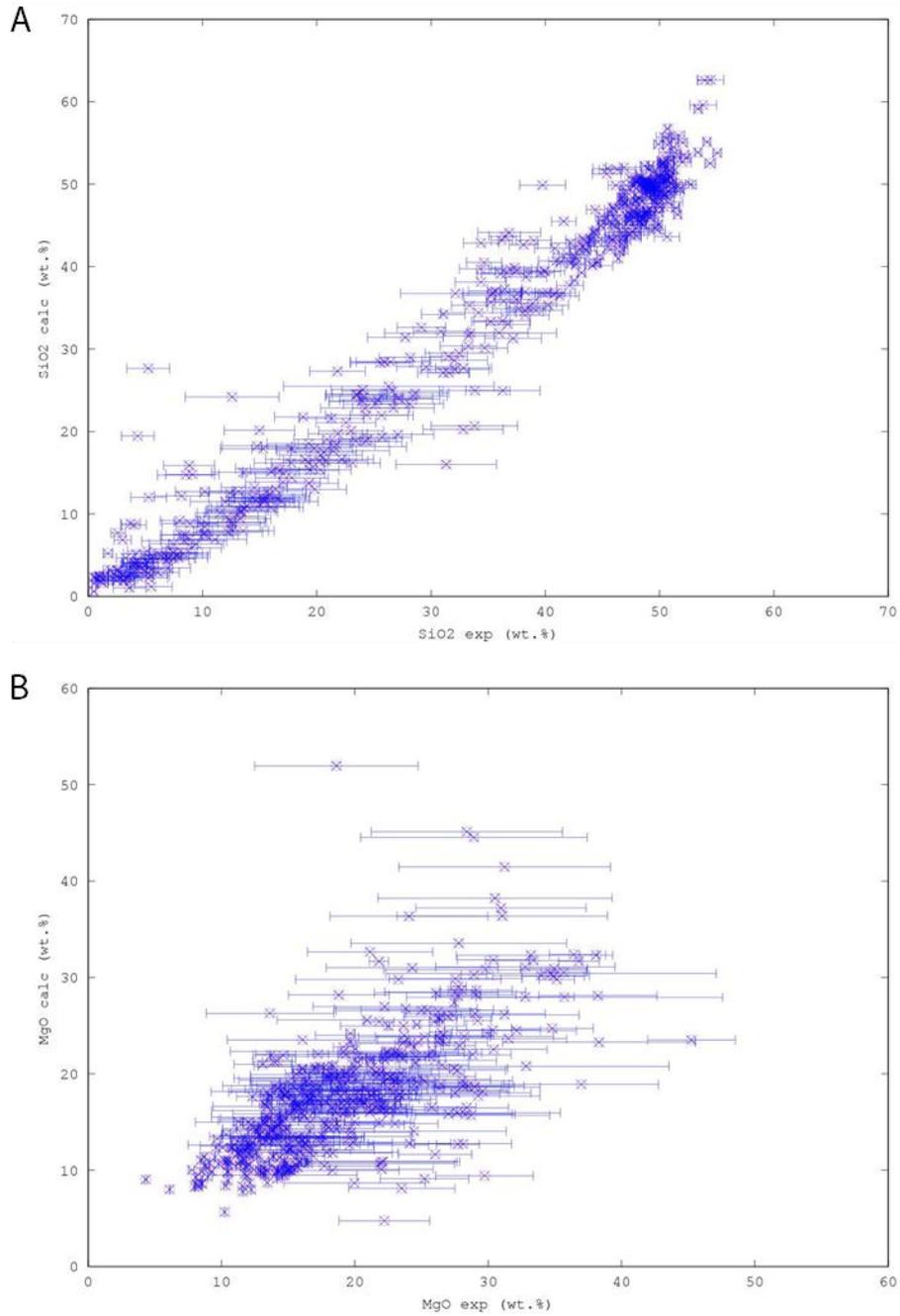


Figure V-8 : Comparaison des fractions molaires de (A) SiO₂ et (B) MgO dans le liquide calculé avec THERMANTLE à celles mesurées dans les liquides expérimentaux coexistant avec l'olivine et l'orthopyroxène. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10).

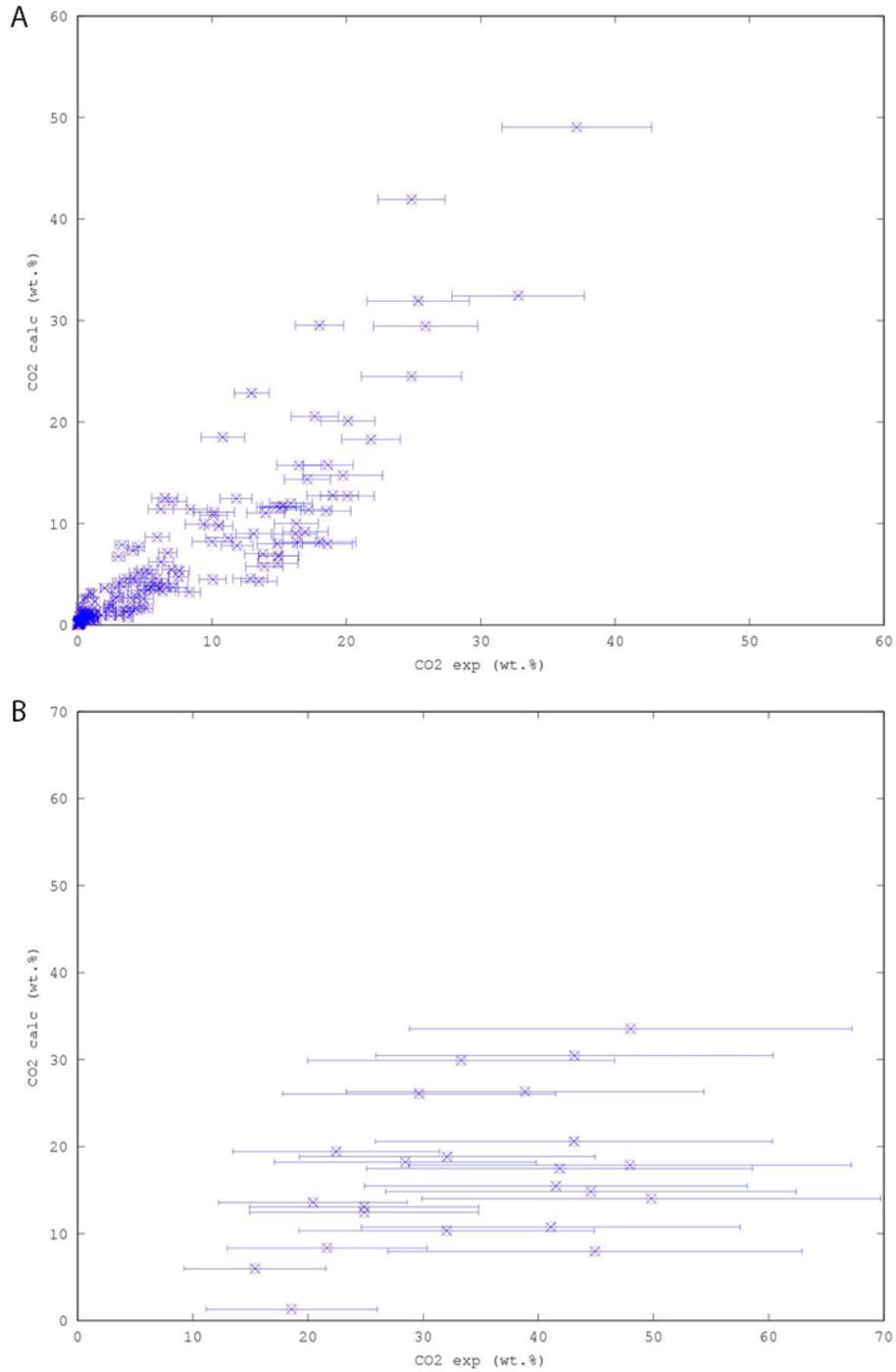


Figure V-9 : Comparaison des fractions molaires de CO_2 dans le liquide calculé avec *THERMantle* à celles mesurées dans les liquides expérimentaux pour les données (A) fluide-liquide et (B) redox. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10).

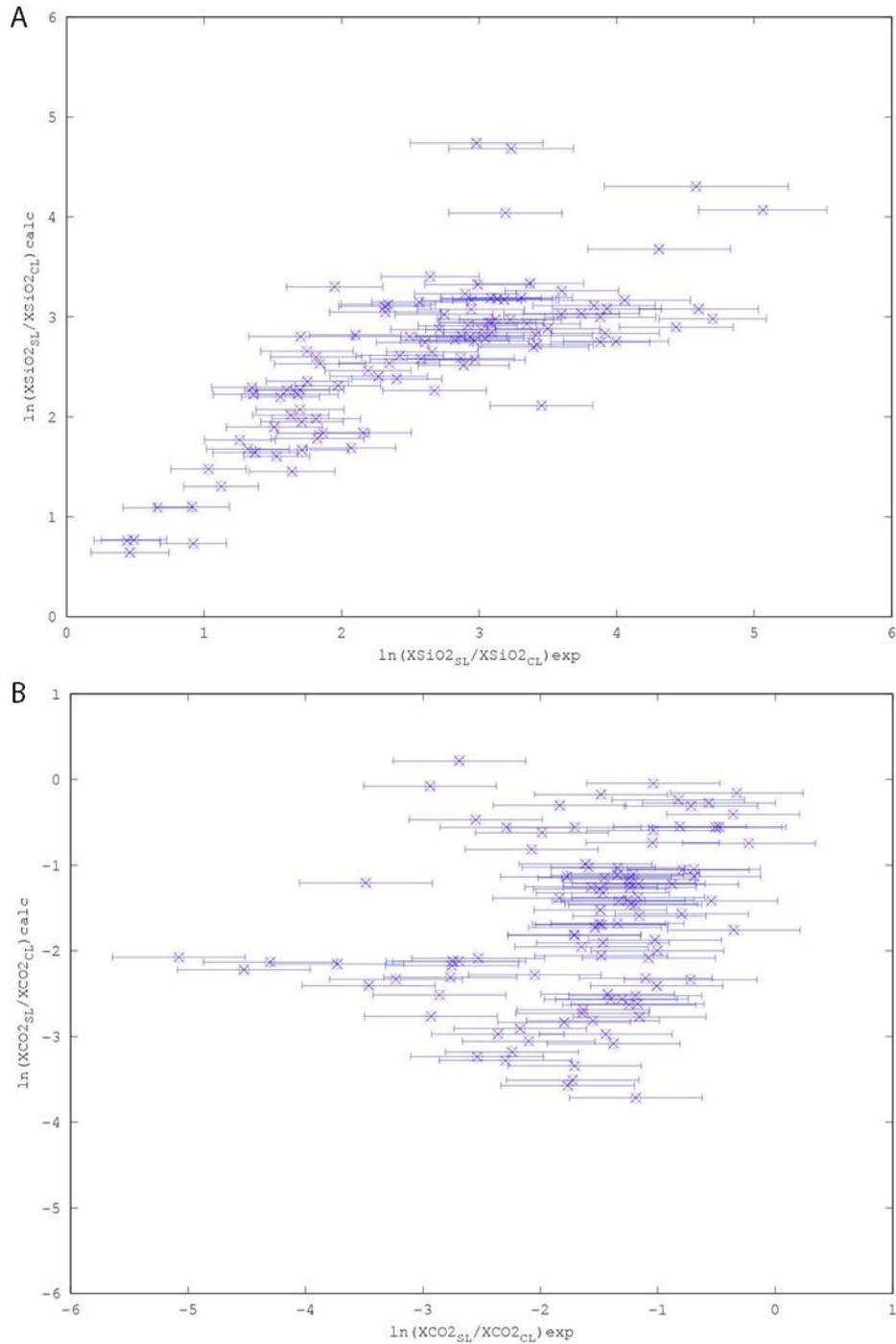


Figure V-10 : Comparaison de (A) $\ln(X_{SiO_2}^{SL}/X_{SiO_2}^{CL})$ (i.e. $\ln(\gamma_{SiO_2(l)}^{CL}/\gamma_{SiO_2(l)}^{SL})$) et (B) $\ln(X_{CO_2}^{SL}/X_{CO_2}^{CL})$ (i.e. $\ln(\gamma_{CO_2(l)}^{CL}/\gamma_{CO_2(l)}^{SL})$) calculés avec THERMantle à ceux mesurés dans les expériences d'immiscibilité. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10).

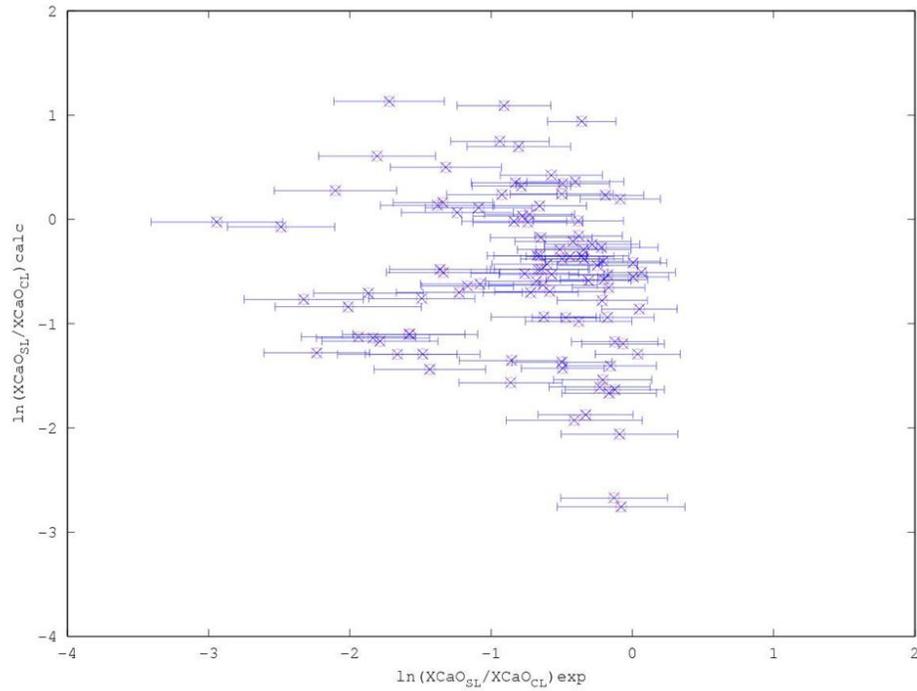


Figure V-11 : Comparaison de $\ln(X_{CaO(l)}^{SL}/X_{CaO(l)}^{CL})$ (i.e. $\ln(\gamma_{CaO(l)}^{CL}/\gamma_{CaO(l)}^{SL})$) calculé avec THERMantle à celui mesuré dans les expériences d'immiscibilité. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10).

VI. Application : relation entre kimberlites de Groupe I et OIB

Le chapitre VI est dédié à l'application du modèle $a_{SiO_2(l)}$.

Des premières applications ont été montrées au cours du chapitre précédent (section V.2.4.) concernant l'évolution de la composition des liquides magmatiques mantelliques au sein d'un assemblage péridotitique dans deux contextes distincts : au niveau d'une ride océanique et au niveau des zones de craton. Dans une publication récemment soumise (Richard et al., submitted ; annexe n°3), le modèle est utilisé pour calculer la composition du liquide magmatique dans le manteau océanique, en considérant un géotherme fonction de l'âge du plancher océanique et de la température. Cette composition est combinée avec un modèle bi-phasique (modèle à 2 phases : une phase liquide et une phase solide) afin de prédire la ségrégation du liquide, son accumulation au niveau de la transition Lithosphère – Asthénosphère (ou LAB pour « Lithosphere-Asthenosphere Boundary »).

Dans ce chapitre, le modèle est utilisé pour prédire la composition des liquides kimberlitiques de Groupe I au niveau des zones de craton, ainsi que la composition des OIB au niveau des zones de point chaud (en anglais, « hotspot »).

Dans une première partie, la classification des kimberlites est présentée comme une fonction de leur composition chimique (majeurs et éléments en trace). Ainsi, cette classification distingue les kimberlites selon le Groupe I et le Groupe II.

La seconde partie explique, décrit et discute les résultats du modèle. Les résultats obtenus montrent une origine commune liée à un panache mantellique (plume), avec une variation dans la composition du liquide entre un terme kimberlitique et un terme OIB (« Ocean Island Basalt ») contrôlée par l'épaisseur de la lithosphère.

Les cratons sont intéressants à plus d'un égard, aussi bien du point de vue géophysique que pétrologique. Ils constituent les cœurs tectoniquement stables des continents et sont caractérisés par une forte épaisseur, hautement variable à l'échelle locale, mais globalement comprise entre 140 et 350 km (Artemevia & Mooney, 2002). Différents épisodes de métasomatisme ont ré-enrichis ces lithosphères cratoniques, initialement appauvries, en éléments volatils tels que CO_2 , H_2O , K_2O (O'Reilly & Griffin, 2010), comme en témoigne ces assemblages minéralogiques particuliers observés à la surface du craton sud-africain, appelés MARID (Mica-Amphibole-Rutile-Ilmenite-Diopside), qui sont particulièrement riches en K_2O et H_2O (Sweeney et al., 1993 ; Ulmer & Sweeney, 2002), et montrent également des enrichissements en CO_2 (Giuliani et al., 2015). D'autre part, ces différents assemblages sont portés à la surface du craton par des liquides magmatiques qui sont eux-mêmes caractérisés par de fortes teneurs en CO_2 , H_2O et K_2O : les kimberlites. Ces liquides magmatiques exotiques ont depuis longtemps suscité un intérêt tout particulier, aussi bien du point de vue économique que géologique, et cela pour trois principales raisons comme énoncées par Agashev et al. (2008) :

- 1- ils sont les principaux hôtes des diamants ;
- 2- ils sont originaires des parties mantelliques les plus profondes parmi les liquides magmatiques connus ;
- 3- ils exhument à la surface des xénolites mantelliques très rares et précieux.

VI.1. Les kimberlites

Les kimberlites sont des roches mafiques, sous-saturées en silice et considérées comme exotiques dans le sens qu'elles correspondent à des compositions intermédiaires entre des termes carbonatitiques riches en CO_2 et des termes plus basaltiques riches en SiO_2 (Fig. VI-1), avec généralement de fortes teneurs en eau (jusqu'à 5-7 wt.%).

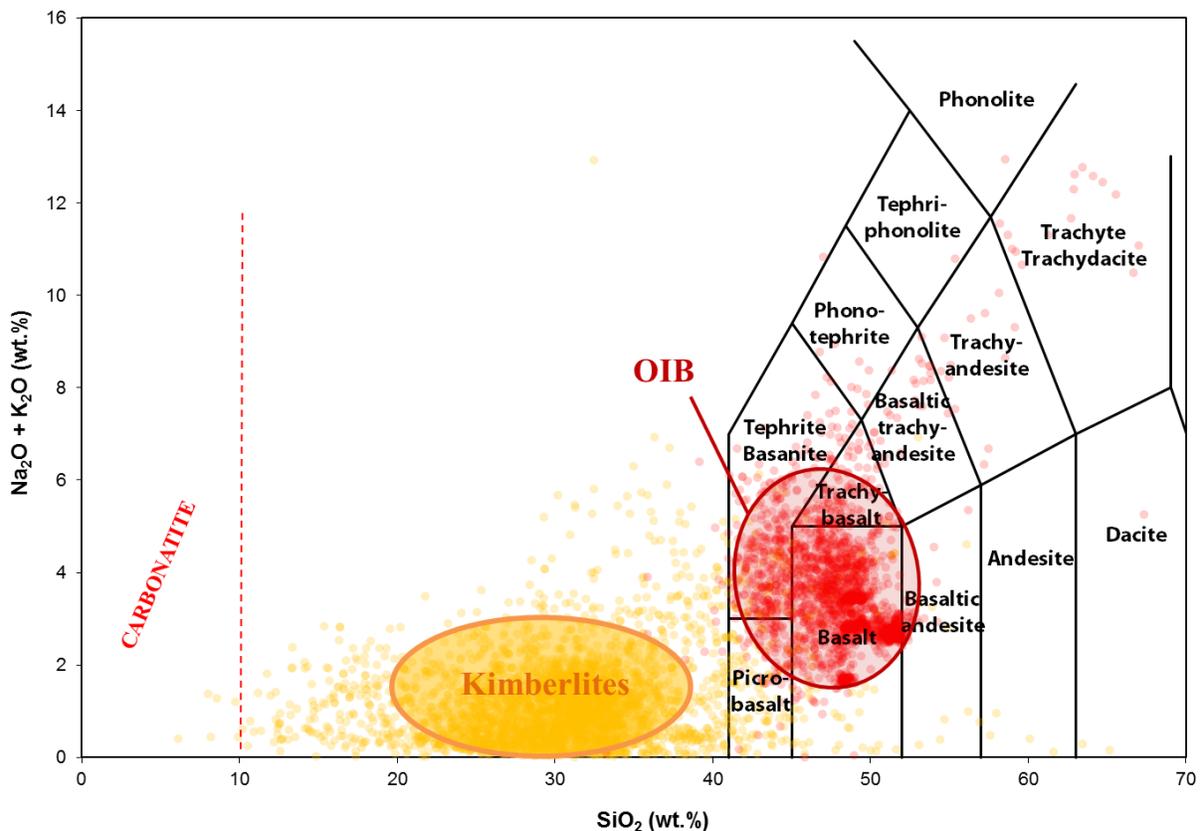


Figure VI-1: Diagramme TAS ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ vs SiO_2) représentant la composition globale des liquides de type kimberlite et OIB (« Ocean Island Basalt »). L'ensemble des points jaunes (kimberlite) et rouges (OIB) sont issus de la base de données GEOROC (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). A partir de cette base de données, les kimberlites furent sélectionnées en considérant une teneur en $\text{MgO} > 12$ wt.%.

Comme défini par Le Maitre et al. (2002), les kimberlites peuvent être classées selon deux groupes : les kimberlites de Groupe I et les kimberlites de Groupe II. La distinction est établie sur des critères minéralogiques, autrement dit sur des considérations pétrographiques, aussi bien que

sur des considérations géochimiques. Ainsi Grégoire et al. (2002) souligne la prudence qu'il faut avoir lorsque l'on distingue ces deux groupes. Becker & le Roex (2006) proposent une classification basée aussi bien sur les éléments majeurs que les éléments en trace (figure VI-2).

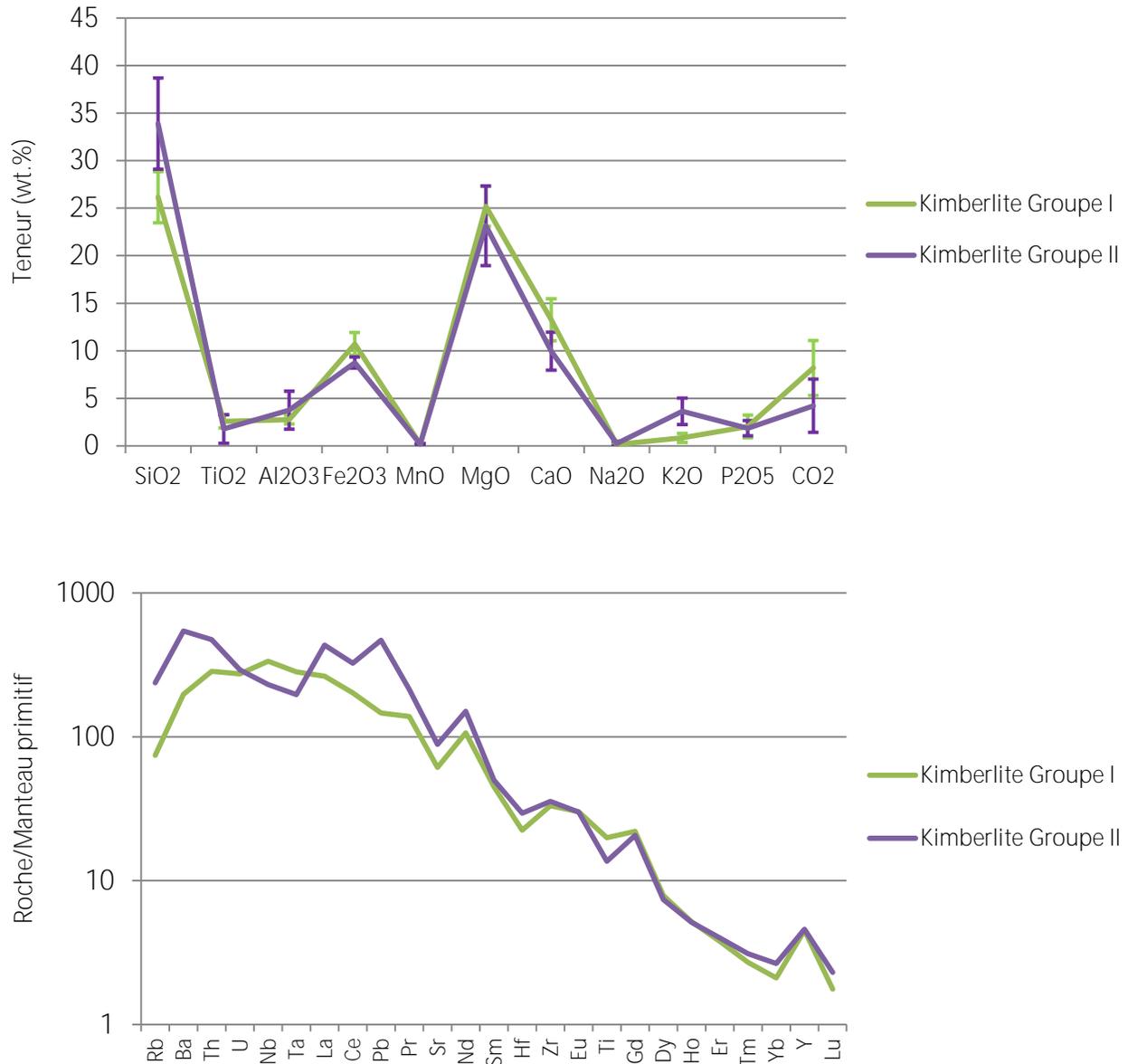


Figure VI-2: Classification des kimberlites en deux groupes : Groupe I et Groupe II, comme une fonction de leur composition (A) en éléments majeurs et (B) en éléments en trace. La composition des kimberlites de Groupe I et Groupe II est reportée d'après les estimations de Becker & le Roex (2006).

Leur classification porte sur des liquides kimberlitiques qualifiés de « close-to-primary », c'est-à-dire mimant la composition du liquide kimberlitique primaire. Le terme de « primaire » qualifie ici le dernier liquide en équilibre avec la péridotite du manteau. Afin de calculer ces compositions (Groupe I et Groupe II) à partir des échantillons de surface provenant d'Afrique du Sud, les auteurs sélectionnent les échantillons les moins affectés par l'altération, la contamination crustale et la cristallisation fractionnée, et ayant pu être corrigés d'éventuels macrocristaux d'olivine entraînés lors de la remontée (Harris et al., 2004). Leur base de données comporte également d'autres échantillons provenant toujours d'Afrique du Sud (le Roex et al., 2003 ; Coe, 2004 ; Harris et al., 2004). Si l'on s'intéresse seulement aux majeurs dans un premier temps, un certain nombre de ces oxydes sont fortement similaires entre les deux groupes lorsque l'on considère les barres d'erreur qui sont associées à leur estimation moyenne (figure VI-2A). Tel est le cas pour Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , MnO , Na_2O ou encore P_2O_5 . Pour les autres, malgré de larges barres d'erreur qui pourraient également montrer un certain chevauchement entre les deux groupes, des différences entre les valeurs moyennes sont à noter, plus particulièrement pour SiO_2 , CaO , K_2O et CO_2 . Du point de vue des éléments en trace, les profils sont assez similaires, avec notamment des anomalies en Sr, Hf et Ti (figure VI-2B). Néanmoins, les kimberlites de Groupe II présentent de plus forts enrichissement en Ba, Rb et Pb, mais de plus faibles teneurs en Nb et Ta. Les différences sont plus notables en termes de rapports de concentration de ces éléments en trace, avec Ba/Nb qui est beaucoup plus élevé dans les kimberlites de Groupe II que dans celles du Groupe I, et inversement pour Ce/Pb (table VI-1).

Table VI-1 : Rapport de concentrations des éléments en trace dans les kimberlites de Groupe I et de Groupe II (d'après Becker & le Roex, 2006).

	Group I kimberlite		Group II kimberlite	
	Average	σ	Average	σ
Ba/Nb	5.7	2	25	8
La/Nb	0.75	0.1	1.8	0.5
Ce/Pb	34	7	17	7

Bien qu'il soit important de garder en tête que ces deux groupes présentent des similarités chimiques notables, des différences existent donc bel et bien (Grégoire et al., 2002 ; Becker & le Roex, 2006). Ces différences font notamment appel à des sources différentes pour ces deux types

de kimberlite (Becker & le Roex, 2006). Alors que les kimberlites de Groupe II nécessitent une forte contribution lithosphérique (Ulmer & Sweeney, 2002), les kimberlites de Groupe I sont principalement liées à des processus asthénosphériques (le Roex et al., 2003 ; Becker & le Roex, 2006 ; Sharygin et al., 2015).

VI.2. Les kimberlites et les OIB : le rôle des plumes asthénosphériques

VI.2.1. Introduction

De récents travaux, combinant reconstructions paléogéographiques et images tomographiques, ont montré que les sites d'éruption des kimberlites associées aux cratons très anciens sont étroitement corrélés en surface avec les zones source à l'origine des plumes (PGZ pour « Plume Generation Zone »), localisées à la limite noyau-manteau CMB (« Core Mantle Boundary ») et responsables des points chauds (« hotspot ») (Torsvik et al., 2010). Bien que l'existence de ces plumes ait pu être remise en cause (Foulger & Anderson, 2005), ou leur origine en profondeur discutée (Humphreys & Niu, 2009), leur remontée depuis la CMB est couramment admise (Morgan, 1971 ; Burke et al., 2008 ; Thorsvik et al., 2010), et est impliquée dans la production de basaltes alcalins, OIB (« Ocean Island Basalt »), à la surface des points chauds (Morgan, 1971 ; White, 2010). La géochimie de la source des plumes est encore un sujet débattu (Hofmann & White, 1982 ; Niu & O'Hara, 2003 ; Chauvel et al., 2008), mais quoiqu'il en soit, les OIB observés en surface sont caractérisés par une teneur globale en silice de l'ordre de 45-50 wt.%, et des teneurs en alcalins ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) de l'ordre de 2 à 6 wt.% (Fig. VI-1). Cette composition chimique se distingue nettement des liquides kimberlitiques échantillonnés au sein des cratons, sous-saturés en silice (~20-35 wt.% SiO_2), et dont les teneurs en alcalins sont également plus faibles, de l'ordre de 0 à 2 wt.% (Fig. VI-1). Cette différence en éléments majeurs implique que les liquides primaires respectifs de ces magmas remontent dans le manteau suivant des conditions pression-températures différentes, et/ou sont originaires d'une composante mantellique dont la géochimie varie. A la lumière des récents travaux précédemment évoqués (Torsvik et al., 2010), la première hypothèse semble plus pertinente. Conséquemment, une composante mantellique commune peut être impliquée dans la genèse des liquides kimberlitiques observés au sein des anciens cratons et des liquides basaltiques alcalins éruptés au niveau des points chauds. Cette théorie est confortée par les similitudes observées dans les rapports isotopiques du Nd et du Sr, et les rapports d'élément en trace tels que Nb/U, Nb/Th, Ce/Pb, entre les kimberlites de Groupe I et les OIB (Becker & le Roex, 2006). Egalement, des études

expérimentales menées sur des kimberlites fraîches d'Oudatchnaïa (République de Sakha, Russie) soulignent l'implication d'un plume mantellique dans leur genèse (Sharygin et al., 2015). Les différences observées dans les éléments majeurs entre les kimberlites et les OIB résultent alors du régime thermique qui diffère entre ces deux contextes, avec un régime conductif responsable d'un géotherme froid de la lithosphère cratonique, et un régime convectif au sein du plume qui entraîne des anomalies positives de température sous les points chauds par rapport au manteau ambiant. Les conditions pression-température prévalant dans les cratons leur confère le rôle d'un bouclier thermique qui stoppe l'ascension du plume sous-jacent et modifie donc la composition des liquides magmatiques qui vont en résulter. Ici, une modélisation thermodynamique basée sur l'activité de la silice dans les liquides magmatiques en présence de CO₂ et H₂O (Massuyeau et al., 2015 ; partie V.2.) permet de sonder l'espace pression-température dans un système chimique donné. Ce modèle est employé afin de tester l'hypothèse d'une différence dans les éléments majeurs entre les kimberlites de Groupe I et les OIB basée uniquement sur une remontée de plume dans le manteau qui diffère dans les conditions pression-température.

VI.2.2. Méthodes

La composition des liquides magmatiques est calculée en utilisant le modèle d'activité de SiO₂(l) précédemment décrit (Massuyeau et al., 2015). La base de données utilisée pour la calibration de la première version du modèle (Massuyeau et al., 2015) fut mise à jour, avec l'ajout de nouvelles données aussi bien dans des systèmes sans CO₂ (anhydre ou hydraté) que avec CO₂ (annexe n°2), représentant un ajout total de 118 points expérimentaux (figure VI-3). Les paramètres de Margules W et le volume de SiO₂(l) (via les paramètres $V_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)}$) furent alors redéfinis (table VI-2), avec des modifications pour les paramètres W qui restent à l'intérieur des incertitudes définies sur les valeurs initiales.

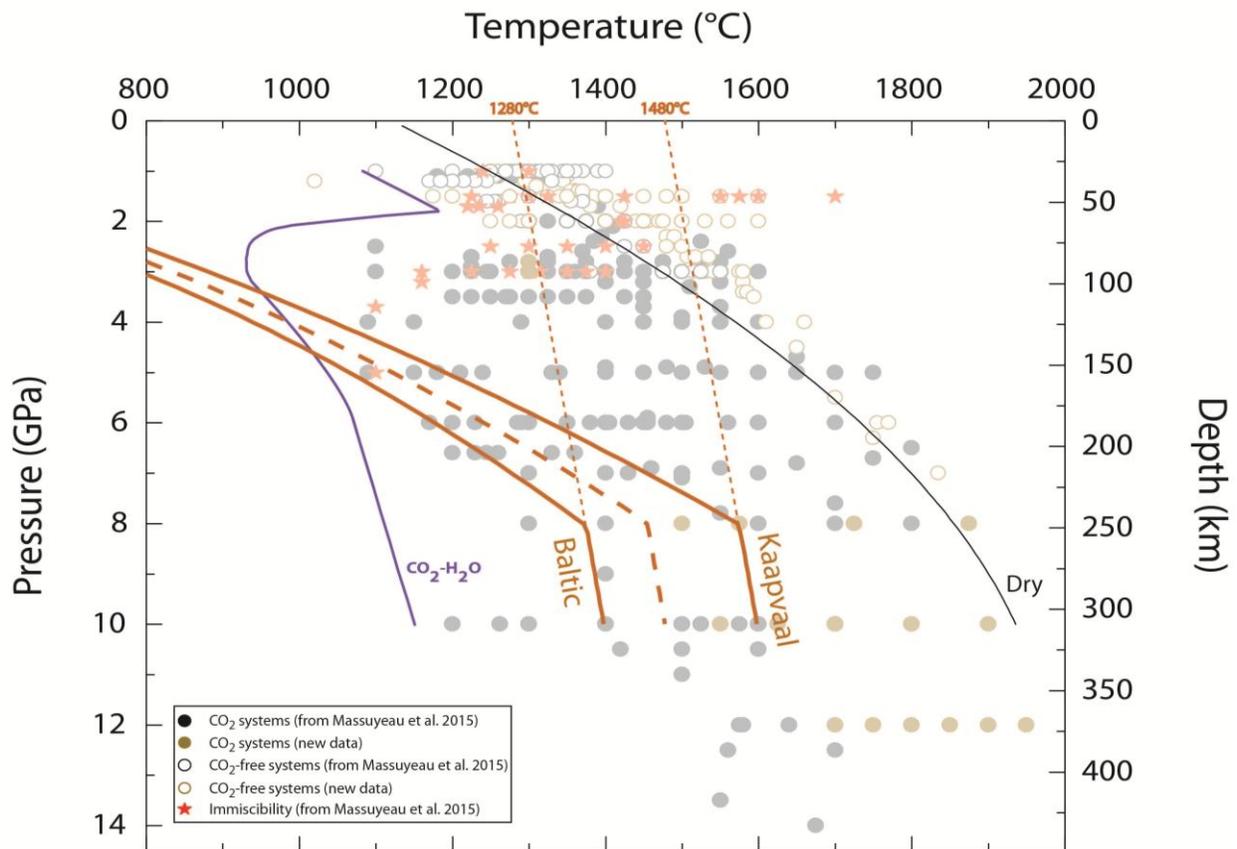


Figure VI-3 : Conditions pression-température des différents géothermes utilisés dans cette étude. Les géothermes de craton du Kaapvaal et Baltique (« Baltic ») (courbes oranges en trait plein) sont définis à partir de Artemevia (2009), avec un géotherme intermédiaire défini (courbe orange en tiret). Les traits oranges en pointillés indiquent des géothermes adiabatiques caractérisés par leur température potentielle (ici, $T_p = 1280^\circ\text{C}$ et 1480°C). Les solidus de la péridotite carbonatée en présence de H_2O modifié à partir de Wallace & Green (1988) (courbe violette ; plus de détails dans la légende de la figure II-6) et de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) sont reportés. La base de données expérimentales utilisée pour la calibration du modèle $a_{\text{SiO}_2(l)}$ est également représentée (modifiée d'après Massuyeau et al. (2015) ; annexe n°2).

La composition du pôle silicaté varie comme une fonction de la pression (SiO_2 , CO_2 , Al_2O_3 , CaO et MgO (via le rapport CaO/MgO)). Le pôle carbonaté voit également sa composition changée en fonction de la pression, à travers le ratio CaO/MgO . La variation de la composition de ces pôles comme une fonction de la pression est basée sur l'analyse de la base de données expérimentales (partie III.2.), et est reportée dans la table VI-3.

Table VI-2 : Comparaison des paramètres de Margules et des propriétés thermodynamiques volumiques du composant $\text{SiO}_2(l)$ ($V_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$, et $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)}$) utilisés pour le modèle $a_{\text{SiO}_2(l)}$ entre la calibration de Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.) et la nouvelle calibration.

	Massuyeau et al. 2015	Recalibrated values
Parameter	Calc. Value (J.mol⁻¹)	Calc. Value (J.mol⁻¹)
$W^{\text{a}}_{\text{SiO}_2\text{-CO}_2}$	-222792±13193	-217790±12053
$W^{\text{b}}_{\text{SiO}_2\text{-CO}_2}$	20238±7901	15051±7179
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2}$	-86189±24503	-90688±18659
$W_{\text{CaO-SiO}_2}$	83743±5065	87343±4588
$W_{\text{Na}_2\text{O-SiO}_2}$	-85227±33274	-83511±27053
$W_{\text{K}_2\text{O-SiO}_2}$	-85967±41414	-87904±40174
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CO}_2}$	-791128±91536	-794657±81885
$W_{\text{FeO-CO}_2}$	-428390±48413	-414523±42723
$W_{\text{MgO-CO}_2}$	-91257±10254	-98450±9158
$W_{\text{Na}_2\text{O-CO}_2}$	-266442±48438	-271718±38702
$W_{\text{K}_2\text{O-CO}_2}$	-277798±84106	-293190±82215
$W_{\text{H}_2\text{O-CO}_2}$	-38029±15844	-38472±14722
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}}$	-990442±158670	-955671±136886
$W_{\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}}$	174780±62096	177273±41804
$W_{\text{FeO-CaO}}$	722813±106230	675151±92595
$W_{\text{CaO-Na}_2\text{O}}$	-168280±41555	-152324±38137
<u>SiO₂(l)</u>		
Parameter	Calc. Value (J.mol⁻¹)	Calc. Value (J.mol⁻¹)
V_0 (J.mol ⁻¹ .bar ⁻¹)	2.53	2.53
κ_0 (bar)	137032.87	115999.11
κ_0'	6	7.59

Table VI-3 : Composition des pôles silicatés et carbonatés utilisés pour définir la composition du liquide dans le calcul de l'activité de $\text{SiO}_2(l)$ comme une fonction de la pression.

<i>Silicate end-member</i>										
P (GPa)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2
1	51.19	1.87	19.89	7.86	0.00	7.37	8.18	2.91	0.74	0.00
1.5	50.68	1.91	17.88	8.00	0.00	9.14	8.68	2.96	0.75	0.00
2	50.09	1.94	16.07	8.14	0.00	11.01	8.98	3.01	0.76	0.00
2.5	49.43	1.97	14.42	8.27	0.00	12.94	9.12	3.06	0.77	0.00
3	48.71	2.00	12.94	8.41	0.00	14.46	8.85	3.11	0.79	0.74
3.5	47.91	2.03	11.60	8.53	0.00	15.96	8.52	3.15	0.80	1.49
4	47.04	2.06	10.39	8.65	0.00	17.42	8.16	3.20	0.81	2.27
4.5	46.09	2.09	9.30	8.77	0.00	18.82	7.80	3.24	0.82	3.07
5	45.07	2.11	8.31	8.88	0.00	20.17	7.45	3.28	0.83	3.88
5.5	44.00	2.14	7.43	8.98	0.00	21.47	7.11	3.32	0.84	4.72
6	42.86	2.16	6.63	9.08	0.00	22.69	6.80	3.36	0.85	5.56
6.5	41.66	2.19	5.92	9.18	0.00	23.86	6.52	3.39	0.86	6.42
7	40.41	2.21	5.28	9.27	0.00	24.97	6.27	3.43	0.87	7.30
7.5	39.11	2.23	4.71	9.35	0.00	26.02	6.05	3.46	0.88	8.19
8	37.77	2.25	4.19	9.44	0.00	27.02	5.87	3.49	0.88	9.08
8.5	36.39	2.27	3.74	9.52	0.00	27.97	5.72	3.52	0.89	9.99
9	34.96	2.29	3.33	9.59	0.00	28.88	5.59	3.55	0.90	10.91
9.5	33.50	2.30	2.96	9.67	0.00	29.75	5.49	3.57	0.91	11.85
10	32.00	2.32	2.63	9.74	0.00	30.58	5.42	3.60	0.91	12.79
<i>Carbonate end-member</i>										
P (GPa)	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	FeOt	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	CO_2
1	0.00	0.00	0.00	5.67	0.00	7.11	35.47	1.83	6.50	43.41
1.5	0.00	0.00	0.00	5.70	0.00	8.30	34.02	1.84	6.53	43.61
2	0.00	0.00	0.00	5.72	0.00	9.59	32.45	1.85	6.57	43.82
2.5	0.00	0.00	0.00	5.75	0.00	10.94	30.80	1.86	6.60	44.05
3	0.00	0.00	0.00	5.78	0.00	12.33	29.10	1.87	6.63	44.28
3.5	0.00	0.00	0.00	5.81	0.00	13.73	27.41	1.88	6.67	44.51
4	0.00	0.00	0.00	5.84	0.00	15.09	25.75	1.89	6.70	44.73
4.5	0.00	0.00	0.00	5.87	0.00	16.39	24.16	1.90	6.73	44.95
5	0.00	0.00	0.00	5.90	0.00	17.59	22.69	1.91	6.76	45.15
5.5	0.00	0.00	0.00	5.92	0.00	18.69	21.35	1.92	6.79	45.33
6	0.00	0.00	0.00	5.94	0.00	19.68	20.15	1.92	6.82	45.49
6.5	0.00	0.00	0.00	5.96	0.00	20.54	19.10	1.93	6.84	45.63
7	0.00	0.00	0.00	5.98	0.00	21.29	18.19	1.93	6.86	45.76
7.5	0.00	0.00	0.00	5.99	0.00	21.92	17.42	1.94	6.87	45.86
8	0.00	0.00	0.00	6.00	0.00	22.46	16.77	1.94	6.88	45.95
8.5	0.00	0.00	0.00	6.01	0.00	22.90	16.22	1.94	6.90	46.02
9	0.00	0.00	0.00	6.02	0.00	23.27	15.77	1.95	6.90	46.09
9.5	0.00	0.00	0.00	6.03	0.00	23.58	15.40	1.95	6.91	46.14
10	0.00	0.00	0.00	6.03	0.00	23.82	15.10	1.95	6.92	46.18

Les teneurs en eau et en CO₂ dans le liquide magmatique sont fonction de leur concentration totale dans le système (péridotite+liquide). Le CO₂ est considéré pour être strictement incompatible et se concentre dans le liquide. La teneur en H₂O dans le liquide est régie par un partage entre le liquide et les minéraux silicatés qui constituent la péridotite. La concentration en H₂O du « bulk » (système péridotite+liquide) est reliée à la teneur en H₂O dans le liquide et la péridotite par :

$$148. \quad C_{H_2O}^{liquide} = \frac{C_{H_2O}^{bulk}}{X_m^{liquide} + (1-X_m^{liquide})D_{H_2O}^{péridotite/liquide}}$$

$$149. \quad C_{H_2O}^{péridotite} = \frac{C_{H_2O}^{bulk} D_{H_2O}^{péridotite/liquide}}{X_m^{liquide} + (1-X_m^{liquide})D_{H_2O}^{péridotite/liquide}}$$

où $X_m^{liquide}$ est la fraction de liquide magmatique et $D_{H_2O}^{péridotite/liquide}$ est le coefficient de partage de H₂O entre le liquide et la péridotite.

Le craton, épais de 250 km, est considéré pour être composé de deux couches (Afonso et al., 2008): une première couche très appauvrie entre 60 et 160 km de profondeur, et une seconde couche située entre 160 et 250 km de profondeur qui l'est beaucoup moins (figure VI-4). A plus forte profondeur, dans l'asthénosphère, les proportions de phases minéralogiques sont calculées le long d'un adiabat océanique d'après Hirschmann et al. (2009), tout comme dans le cas des points chauds. Le ratio $a_{Mg_2Si_2O_6}/a_{Mg_2SiO_4}$, nécessaire au calcul de $a_{SiO_2(l)}$, est approximé comme une constante dans chaque couche du craton, et est calculé à partir de Walter (2003) : dans la première couche, cela vaut approximativement 0.885, contre 0.871 dans la seconde couche. L'asthénosphère sous-jacente au craton et au niveau des points chauds est approximée par la composition de la pyrolite Hawaïenne (Green & Falloon, 1998), et le ratio $a_{Mg_2Si_2O_6}/a_{Mg_2SiO_4}$ vaut ~0.881.



Figure VI-4 : Structure du craton en deux couches, avec une première couche entre 60 et 160 km de profondeur, très appauvrie, et une seconde couche entre 160 et 250 km de profondeur qui est beaucoup moins appauvrie.

Les géothermes de craton utilisés dans nos calculs sont extraits des conditions pression-température définis à partir des xénolites retrouvés au niveau du craton de Kaapvaal (géotherme considéré chaud) et du craton Baltique (géotherme considéré froid) (Artemevia, 2009 ; figure VI-3). Ces géothermes prévalent dans un craton caractérisé par une épaisseur de 250 km (figure VI-4), avant de suivre un profil adiabatique dans l’asthénosphère sous-jacente qui serait lié, dans notre cas, à un plume mantellique. Ce profil adiabatique est caractérisé par une température potentielle de 1280°C sous le craton Baltique, et de 1480°C sous le craton du Kaapvaal (Fig. VI-3). Nous utilisons ces mêmes profils adiabatiques, que nous prolongeons jusqu’à la surface (donc absence de lithosphère), pour simuler une gamme de pression-température régnant au niveau des points chauds (Fig. VI-3).

VI.2.3. Résultats

Les résultats de la modélisation thermodynamique en utilisant des géothermes typiques de craton (Fig. VI-5A) sont montrés en figures VI-5 B-C. Différents paramètres sont testés pour observer la variation de la composition chimique : la température (figure VI-5B) et la teneur du bulk en

éléments volatils CO₂-H₂O (figure VI-5C). En présence de 100 ppm de CO₂ et 100 ppm de H₂O dans le bulk péridotitique, les liquides produits par faible taux de fusion (« incipient melting ») à la limite craton-asthénosphère sont carbonatitiques avec moins de 5 wt.% SiO₂ dans le cas de cratons caractérisés par un géotherme froid (craton Baltique) (figure VI-5B). Leur composition se rapproche des liquides carbonatitiques primaires des kimberlites très peu hydratées et non-altérées d'Oudatchnaïa obtenus par expérience de saturation multiple, une fois considérée les différents processus d'altération de ces liquides lors de leur ascension au sein du craton (Sharygin et al., 2015). Cependant, dans le cas de cratons avec un géotherme plus chaud (Kaalpvaal), le liquide magmatique produit à la base du craton présente des teneurs plus fortes en SiO₂, proches de 33 wt.%. Comparativement à Sharygin et al. (2015), de plus fortes concentrations en H₂O furent analysées dans les échantillons de kimberlites d'Oudatchnaïa précédemment évoqués (Kamenetsky et al., 2007 ; Sokol et al., 2013), ainsi que dans d'autres échantillons provenant de différents cratons dans le monde (le Roex et al., 2003 ; Harris et al., 2004 ; Becker & le Roex, 2006 ; Kjarsgaard et al., 2009), soulignant la potentielle présence de teneurs en eau plus importantes dans la péridotite, et donc dans les liquides primaires qui en dérivent. Différents degrés d'enrichissement en éléments volatils H₂O-CO₂ dans le bulk péridotitique influencent de façon notable sur la composition des liquides magmatiques primaires obtenus à la limite lithosphère-asthénosphère (figure VI-5C). Dans le cas des cratons froids, caractérisés par une asthénosphère sous-jacente qui est également froide ($T_p = 1280^\circ\text{C}$), les liquides ont de fortes teneurs en CO₂ et H₂O, corrélées avec le degré d'enrichissement de la source. Les teneurs en SiO₂ sont inférieures à 15 wt.%, mais cette teneur augmente avec l'enrichissement progressif du bulk en CO₂-H₂O, en passant de 3 à 11 wt.%. A contrario, dans le cas de cratons et d'asthénosphère aux températures plus élevées ($T_p = 1480^\circ\text{C}$), les liquides primaires obtenus en base de craton sont plus riches en SiO₂, avec des teneurs comprises entre 30 et 35 wt.%. Les teneurs en eau de ces liquides varient globalement entre 3.5 et 6 wt.%, pour des sources qui varient entre 200 et 720 ppm H₂O. Ces teneurs obtenues sont typiques des liquides (quasi) primaires déduits pour les kimberlites observées en surface (Becker & le Roex, 2006). Dans le cas des sources les plus appauvries (200 ppm CO₂ - 200 ppm H₂O), les liquides carbonatitiques sont stabilisés à des profondeurs de l'ordre de 220 km, proches de la transition craton-asthénosphère.

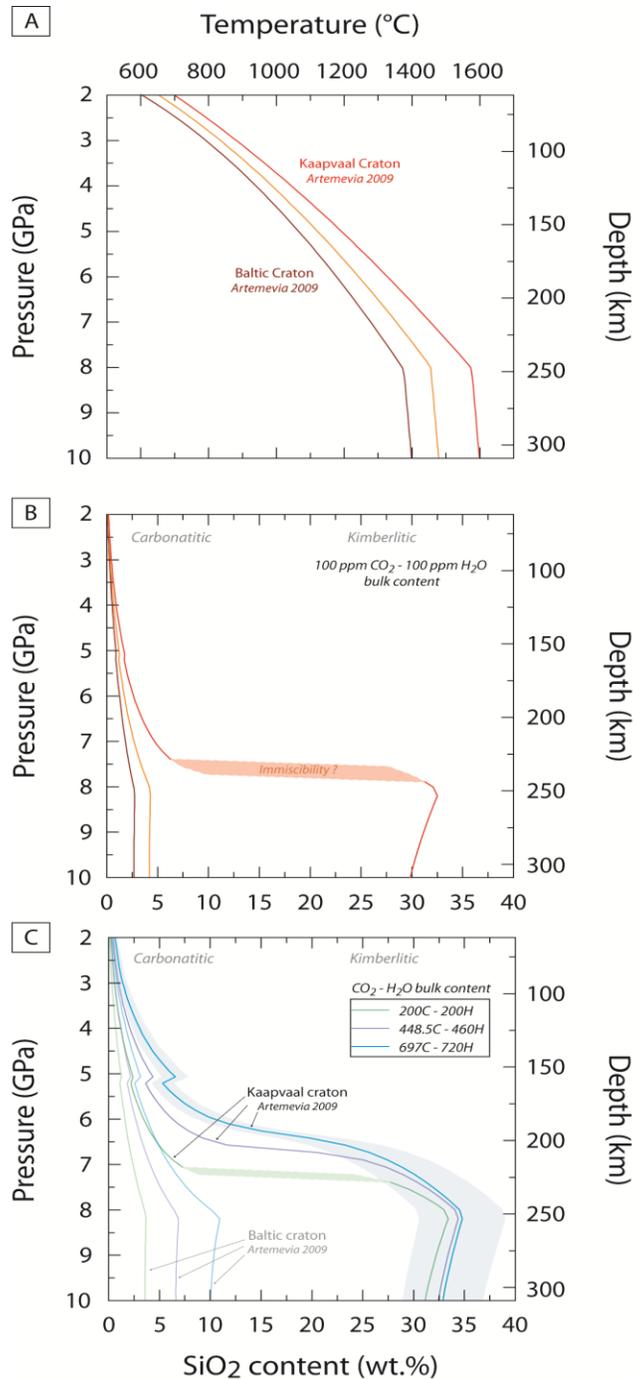


Figure VI-5 : Evolution de (B,C) la teneur en SiO₂ des liquides magmatiques au niveau des cratons comme une fonction (A) des conditions pression – température définies pour le géotherme du craton de Kaapvaal et celui du craton Baltique, et en considérant également un géotherme intermédiaire (seulement pour (B)). (B) La teneur en CO₂ et H₂O du bulk est fixé à 100 ppm. (C) La teneur en CO₂ et H₂O du bulk est variable : 200 ppm CO₂ – 200 ppm H₂O, 448.5 ppm CO₂ – 460 ppm H₂O, et 697 ppm CO₂ – 720 ppm H₂O.

Avec un degré d'enrichissement croissant du bulk, jusqu'à des teneurs typiques des valeurs prédites dans les sources OIB (697 ppm CO₂ - 720 ppm H₂O ; Aubaud et al., 2005), les liquides kimberlitiques peuvent être maintenus jusqu'à des profondeurs de 200 km, avec une transition vers des liquides plus riches en CO₂ qui est plus graduelle (figure VI-5C).

VI.2.4. Discussion

L'ensemble de ces résultats illustre le rôle prépondérant de la température et de la teneur en eau dans le bulk sur la composition chimique des liquides magmatiques calculée à la transition lithosphère-asthénosphère sous les cratons. Néanmoins, quel que soit le scénario considéré, aussi bien en termes de géotherme que de teneurs en H₂O-CO₂ dans le bulk, les liquides kimberlitiques ne peuvent pas être stables dans les cratons, où des liquides carbonatitiques plus ou moins hydratés sont prédits jusqu'à 180 km de profondeur au minimum (figure VI-5). L'observation des kimberlites en surface, ainsi que la présence des xénolites de péridotite retrouvées en leur sein et la préservation des diamants, témoigne donc d'une remontée qui a été très rapide et non-équilibrée de ces liquides peu visqueux jusqu'à la surface. Dans le cas de sources plus appauvries, les liquides primaires seraient de nature carbonatitique et leur enrichissement en SiO₂ pour donner les liquides kimberlitiques en surface proviendraient de la dissolution de l'orthopyroxène présent dans l'encaissant lors de la remontée du liquide (Russell et al., 2012 ; Sharygin et al., 2015). Le craton joue alors le rôle d'une barrière thermique froide et épaisse. L'ensemble de ces résultats montrent que l'évolution de la composition chimique des liquides produits par des plumes sous les cratons peut être kimberlitiques à la limite lithosphère-asthénosphère, et évolue vers des carbonatites lors de la remontée dans la lithosphère. C'est la présence d'une lithosphère épaisse et froide qui empêche la formation de liquide plus riche en silice.

La suppression de cette racine lithosphérique épaisse sous les continents Phanérozoïque et surtout sous les océans conduit au scénario où le plume peut remonter à des profondeurs beaucoup plus superficielles, de l'ordre de 50 km, et est donc à l'origine des points chauds au niveau desquels sont retrouvés les OIB. Les profils adiabatiques définis dans ces régions asthénosphériques, avec des températures potentielles qui peuvent être très variables (ici, 1280°C ≤ T_p ≤ 1480°C ; figure VI-6A), sont à l'origine d'une augmentation continue en SiO₂ du liquide

magmatique tout au long de la remontée (figure VI-6B), jusqu'à atteindre des teneurs qui seront typiques des OIB dans le cas de sources enrichies (figure VI-6B). A 2 GPa, les profils les plus froids ($T_p = 1280^\circ\text{C}$) montrent une teneur en silice dans les liquides magmatiques plus faible que dans le cas des profils plus chauds ($T_p = 1480^\circ\text{C}$), avec environ 42 wt.% pour le premier contre à peu près 48 wt.% pour le deuxième. Cette différence augmente avec la pression, passant de 6 wt.% à 2 GPa, à ~25 wt.% à 8 GPa (figure VI-6B). Alors que les liquides magmatiques partagent une composition commune jusqu'à ~250 km puisque les conditions pression-température sont les mêmes (i.e. profil adiabatique du plume), cette composition évolue différemment selon que le géotherme continue à suivre un profil adiabatique dans le cadre du point chaud, ou un profil conductif dans le cadre du craton. Dans le premier cas, les compositions obtenues en surface seront de type OIB, soit des basaltes alcalins (figure VI-1), alors que dans le deuxième cas, des kimberlites seront observées. L'épaisseur de la lithosphère cratonique est donc telle que cela joue le rôle d'une barrière que l'on peut qualifier de thermique, qui exerce un contrôle majeur sur la composition chimique des liquides magmatiques obtenus et qui avorte le processus de formation des OIB en empêchant le plume de remonter plus haut dans l'asthénosphère. Comme déjà souligné par de précédentes études pour le contrôle de la composition des OIB (Niu et al., 2011), la variation dans l'épaisseur de la lithosphère contrôle l'extension de la fusion partielle : une lithosphère épaisse sera responsable d'un taux de fusion faible dans l'asthénosphère sous-jacente, alors qu'une lithosphère mince permettra un taux de fusion plus élevé. La teneur en SiO_2 est directement corrélée avec l'épaisseur de la lithosphère (figure VI-7).

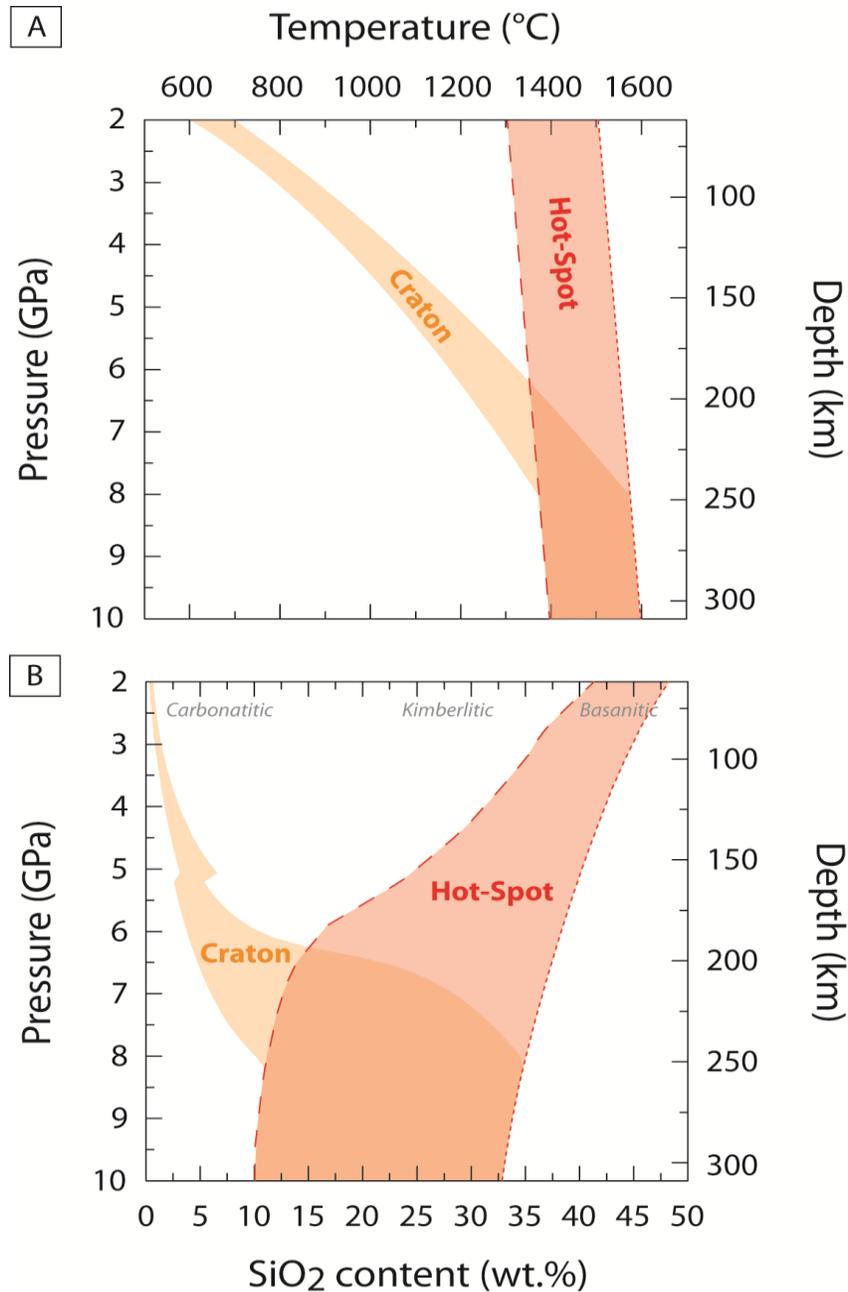


Figure VI-6 : (A) Conditions pression-température des géothermes appliqués pour les cratons et les points chauds afin de calculer (B) l'évolution de la teneur en SiO₂ dans le liquide magmatique comme une fonction de la pression (ou profondeur). Les limites inférieures et supérieures de l'enveloppe définie pour le craton sont déterminées en utilisant les géothermes du craton Baltique et du craton du Kaapvaal, respectivement (figure VI-3). Les limites inférieures et supérieures de l'enveloppe définie pour le point chaud sont déterminées en utilisant les géothermes adiabatiques définis à $T_p = 1280^\circ$ et 1480°C , respectivement (figure VI-3).

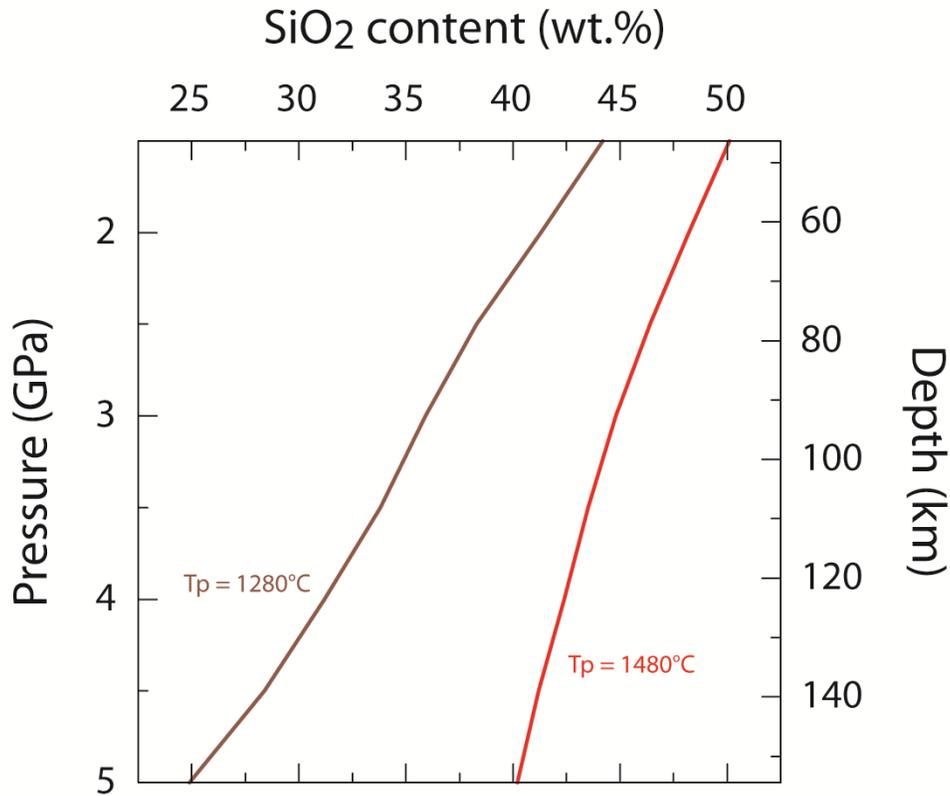


Figure VI-7 : Evolution de la teneur en SiO₂ dans le liquide magmatique comme une fonction de la pression (ou profondeur) au niveau des points chauds. La composition du liquide magmatique est calculée pour deux profils adiabatiques différents : 1280°C et 1480°C.

L'hypothèse d'une source commune et similaire liée à un plume pour la formation des kimberlites de Groupe I et les OIB est également vérifiée par la composition en éléments en trace de ces liquides respectifs. A partir de la composition moyenne des éléments en trace de la kimberlite de Groupe I (Becker & le Roex, 2006) et des coefficients de partage entre kimberlite/péridotite et OIB/péridotite, il est possible de remonter à la composition en éléments en trace de la source et donc de calculer une composition pour les OIB en considérant un taux de fusion partielle plus élevé (figure VI-8 ; détails sur le calcul utilisé dans la légende de la figure). Ainsi, avec un degré de fusion partielle de plus en plus élevé lié à une épaisseur de lithosphère de moins en moins importante, la signature des éléments en trace est peu à peu diluée dans les OIB par rapport à celle dans les kimberlites de Groupe I, et le spectre calculé est assez comparable à un spectre de référence (Sun & McDonough, 1989). Néanmoins certains éléments en trace

présentent des anomalies négatives. Cela est particulièrement le cas pour Sr. Ces anomalies sont un héritage de la signature de la kimberlite de groupe I (Becker & le Roex, 2006), dont la composition moyenne (figure VI-2) est estimée à partir d'une sélection de kimberlites observées en surface. Ces kimberlites naturelles ont donc probablement interagi chimiquement avec la lithosphère lors de la remontée. Ces interactions peuvent amener à la précipitation de minéraux tels que de l'amphibole ou du clinopyroxène, qui fractionnent Sr (Grégoire et al., 2002).

VI.2.5. Conclusion

De nombreux arguments géochimiques mettent en évidence une source asthénosphérique commune impliquée dans la formation des kimberlitiques de Groupe I et des OIB (figure VI-9). La teneur en éléments majeurs de ces liquides mantelliques, prédits à partir d'un modèle thermodynamique pour calculer $a_{SiO_2(l)}$, comme la teneur en éléments en trace, lié au taux de fusion partielle de la source, résultent de la variation de l'épaisseur de la lithosphère. Dans le cas d'une lithosphère épaisse (~250 km) située au niveau des zones de craton, les liquides kimberlitiques sont formés à la transition lithosphère-asthénosphère et leur présence en surface est la simple expression d'une remontée très rapide empêchant un rééquilibrage du liquide avec la lithosphère environnante. Dans le cas d'une remontée lente, le liquide se remet en équilibre selon les conditions pression-température de la lithosphère, et la formation de liquides carbonatitiques est prédite au sein de la lithosphère. Au niveau des points chauds, l'épaisseur de la lithosphère est beaucoup moins importante (< 100 km) et la composition du liquide magmatique évolue le long d'un profil adiabatique pour donner des OIB à la base de cette lithosphère. Une variation de la température potentielle du profil adiabatique influe sur la composition en éléments majeurs du liquide magmatique au-delà de 4-5 GPa, mais assez peu aux pressions plus faibles.

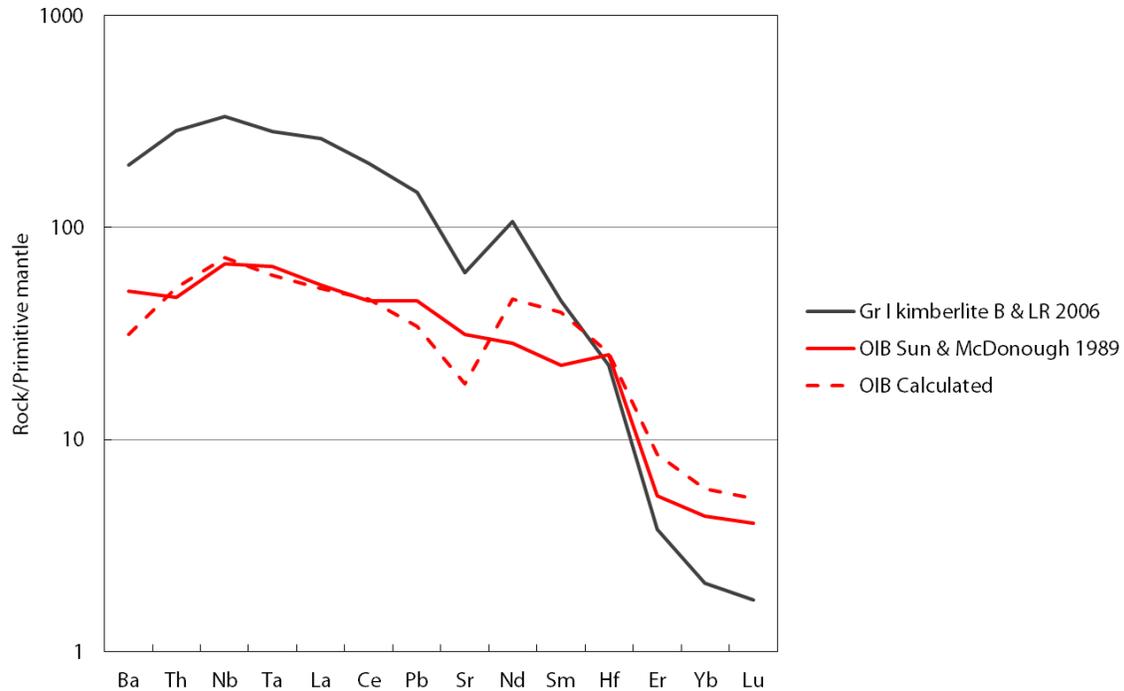


Figure VI-8 : Spectres moyens des éléments en trace normalisés au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989) d'une kimberlite de Groupe I (« B & LR 2006 » ; Becker & le Roex, 2006) et d'une OIB (Sun & McDonough, 1989). Le spectre « OIB calculated » est calculé à partir des éléments en trace de la kimberlite de Groupe I (Becker & le Roex, 2006) selon 3 étapes : **1** – la concentration C_i^0 en éléments en trace (i) de la source asthénosphérique est calculée en utilisant les coefficients de partage entre la kimberlite et la péridotite (Keshav et al., 2005) selon la formulation suivante : $C_i^0 = (X_K + (1 - X_K) * D_i)$ où X_K (~ 0.0078) est la fraction de kimberlite déduite du modèle thermodynamique à ~8 GPa et en considérant les proportions minéralogiques suivantes : 60% olivine, 5% orthopyroxène, 18% clinopyroxène, 17% grenat (Hirschmann et al., 2009) ; **2** – à partir de la concentration des éléments en trace dans la source et de la formule précédente, la concentration dans les OIB est calculée en utilisant les coefficients de partage entre l'OIB et la péridotite (Dixon et al., 2008), avec une fraction de liquide $X_{OIB} = 0.053$, et en considérant les proportions minéralogiques suivantes : 60% olivine, 20.8% orthopyroxène, 12.5% clinopyroxène, 6.7% grenat (Hirschmann et al., 2009).

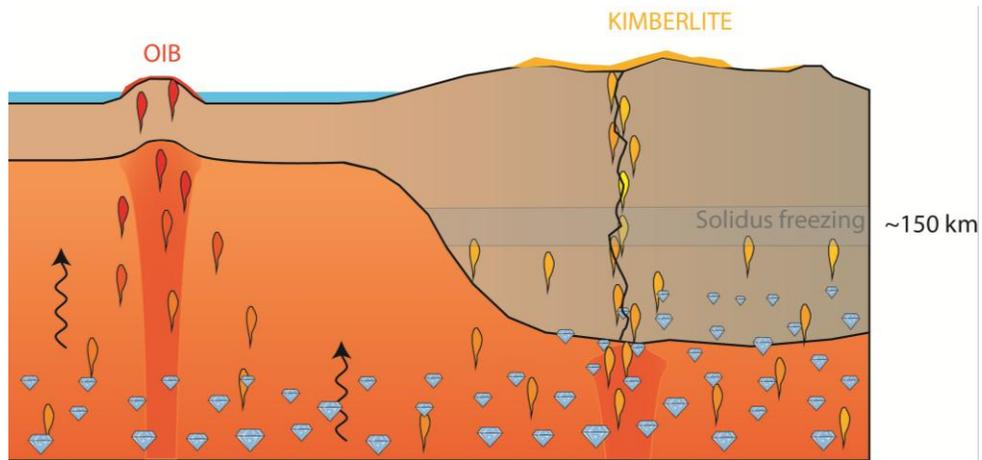


Figure VI-9 : Schéma illustrant la relation « génétique » entre la formation des kimberlites et les OIB, qui partagent la même source asthénosphérique.

VII. Conclusions générales & Perspectives

L'investigation expérimentale des faibles taux de fusion (<1%) du manteau supérieur terrestre entreprise au cours de ces quarante dernières années a souligné le rôle prépondérant des éléments volatils, principalement CO₂-H₂O. Chacune des études expérimentales de cette investigation a permis d'élargir la base de données expérimentales dans les conditions pression – température – composition et d'apporter des éléments de réponses aux problématiques qu'elles pouvaient soulever. Une analyse globale de cette base de données afin d'interpoler les différents points expérimentaux entre eux peut se révéler être une tâche compliquée de par la diversité des conditions dans lesquelles les données expérimentales ont pu être obtenues. Néanmoins, cette analyse est indispensable pour plusieurs raisons :

- 1- cerner et comprendre les différences entre divers jeux de données, afin de pouvoir les relier entre eux ;
- 2- investiguer l'ensemble des conditions pression – température – composition relatif aux processus ignés, impossible à réaliser pleinement avec une approche expérimentale ;
- 3- investiguer des conditions dans lesquelles obtenir et analyser des liquides dans certains assemblages peut être très difficile voire impossible.

Ce dernier point est particulièrement vérifié lorsque l'on s'intéresse aux très faibles fractions (< 1%) de liquides carbonatitiques obtenus au solidus (Dasgupta & Hirschmann, 2006). La modélisation est un outil précieux pour répondre à ces points là. Des études récentes se sont intéressées à modéliser de manière empirique l'effet du CO₂ sur la composition des liquides magmatiques (Hirschmann, 2010 ; Dasgupta et al., 2013), mais leur calibration est faite sur des bases de données expérimentales limitées les rendant difficilement applicables en dehors de leur gamme de calibration.

L'objectif principal de cette présente étude a été de comprendre, ordonner, utiliser et valoriser la large base de données expérimentales existante sur les liquides d'origine mantellique à travers une analyse thermodynamique complexe.

Une étude précise et détaillée de cette large base de données expérimentale a permis de mettre en évidence les principales tendances caractérisant l'évolution de la composition des liquides magmatiques, et cela en considérant différents types de données expérimentales. Ces tendances ont déjà été soulignées à travers les différents travaux expérimentaux mais ont ici été récapitulées et mises en relation les unes avec les autres. L'un des aspects principaux dans l'étude de ces liquides magmatiques en présence de CO₂ et H₂O est la transition complexe et abrupte qui

peut se produire entre des liquides carbonatés et des liquides silicatés dans une gamme de conditions pression-température relativement restreinte, et pouvant notamment s'exprimer par l'immiscibilité entre un liquide silicaté et un liquide carbonaté.

Un modèle thermodynamique a été développé pour calculer l'activité de la silice dans le liquide magmatique, $a_{\text{SiO}_2(l)}$, permettant ainsi de modéliser ces principales tendances et de capturer cette transition complexe. Effectivement, ce modèle est calibré et reproduit une large base de données expérimentales en termes de pression – température – diversité chimique. Il emploie un formalisme de Margules pour modéliser les propriétés d'excès du liquide magmatique. Des paramètres de Margules sont alors définis pour décrire les interactions entre les différents composants oxydes du liquide, avec la particularité d'utiliser un modèle asymétrique (plusieurs paramètres de Margules) pour décrire la forte non-idéalité du mélange entre SiO_2 et CO_2 .

Ce modèle permet de s'intéresser à des problématiques pour lesquelles seule l'investigation expérimentale apporte ponctuellement des éléments de réponse. Cependant, ce travail expérimental est forcément limité à des gammes de conditions pression – température – composition restreintes, liées à des contraintes temporelles (temps pour préparer et effectuer l'expérience) et pratiques (certaines conditions peuvent être difficiles à réaliser à l'échelle du laboratoire). Ainsi, suivant un géotherme adiabatique d'une ride océanique, le modèle montre notamment la stabilisation de faibles fractions de liquides carbonatitiques au démarrage de la fusion redox, avec une transition complexe et abrupte entre ces liquides carbonatitiques et des liquides plus riches en SiO_2 entre 110 et 80 km de profondeur respectivement. De plus, l'utilisation du modèle permet aussi de mettre en évidence une relation génétique entre les OIB éruptés au niveau des points chauds et les kimberlites de Groupe I formés en base de lithosphère cratonique, liés tous deux à la remontées de panaches mantelliques très profonds. La différence géochimique entre ces deux types de liquide magmatique est contrôlée principalement par l'épaisseur de la lithosphère.

Des résultats préliminaires sont montrés concernant un modèle thermodynamique pour le liquide magmatique dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-CO}_2$, nommé *THERMantle*, pour lequel une stratégie précise et détaillée est mise en place concernant la gestion et l'utilisation des incertitudes expérimentales et thermodynamiques.

Cette nouvelle calibration du modèle permet de décrire plus pleinement l'énergie libre d'excès (G^{XS}) du liquide magmatique, et donc d'étendre son champ d'applications. Notamment, l'utilisation de ce modèle devrait permettre de mieux contraindre les conditions P – T – composition pour lesquelles l'immiscibilité entre un liquide carbonaté et un liquide silicaté peut se produire en profondeur (Massuyeau et al., 2015). Comme souligné dans Massuyeau et al. (2015), cette immiscibilité a été observée expérimentalement dans les systèmes éclogitiques carbonatés, caractérisés par de plus faibles Mg#, de plus hauts CaO/MgO et de plus hautes teneurs en alcalins (Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2006 ; Tsuno and Dasgupta, 2011 ; Kiseeva et al., 2012). Dans le système péridotitique, cette immiscibilité a seulement été observée pour des systèmes simplifiés (CMAS-CO₂) au niveau du ledge (Keshav & Gudfinnsson, 2013 ; Novella et al., 2014). Toujours dans l'objectif de mieux en mieux contraindre le G^{XS} , la calibration future du modèle *THERMantle* devra prendre en compte ces données dans les systèmes éclogitiques, permettant ainsi également de mieux contraindre l'effet des alcalins. Cette calibration passera par l'utilisation de nouveaux équilibres, tels que celui qui s'établit entre la silice dans le liquide et un polymorphe cristallin de la silice (cristobalite, quartz, coésite, stishovite selon les conditions pression-température). Cette nouvelle étape dans la calibration permettra également de s'intéresser à l'évolution des liquides dans un contexte de subduction.

Bibliographie

- Afonso, J.C., Schutt, D.L., 2012. The effects of polybaric partial melting on density and seismic velocities of mantle restites. *Lithos*, 134-135, 289-303.
- Afonso, J.C., Fernandez, M., Ranalli, G., Griffin, W.L., Connolly, J.A.D., 2008. Integrated geophysical-petrological modeling of the lithosphere and sublithospheric upper mantle: Methodology and applications. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, doi: 10.1029/2007GC001834.
- Agashev, A.M., Pokhilenko, N.P., Takazawa, E., McDonald, J.A., Vavilov, M.A., Watanabe, T., Sobolev, N.V., 2008. Primary melting sequence of a deep (>250 km) lithospheric mantle as recorded in the geochemistry of kimberlite-carbonatite assemblages, Snap Lake dyke system, Canada. *Chemical Geology*, 255, 317-328.
- Ardia, P., Hirschmann, M.M., Withers, A.C., Tenner, T.J., 2012. H₂O storage capacity of olivine at 5–8 GPa and consequences for dehydration partial melting of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 345-348, 104-116.
- Ariskin, A.A., 1999. Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 90, 115-162.
- Ariskin, A.A., Barmina, G.S., 2004. COMAGMAT: Development of a Magma Crystallization Model and Its Petrological Applications. *Geochemistry International*, 42 Suppl. 1, S1-S157.
- Ariskin, A.A., Frenkel, M.Y., Barmina, G.S., Nielsen, R.L., 1993. COMAGMAT: a Fortran program to model magma differentiation processes. *Computers & Geosciences*, 19, 1155-1170.
- Artemevia, I.M., 2009. The continental lithosphere: Reconciling thermal, seismic, and petrologic data. *Lithos*, 109, 23-46.
- Artemevia, I.M., Mooney, W.D., 2002. On the relations between cratonic lithosphere thickness, plate motions, and basal drag. *Tectonophysics*, 358, 211-231.

- Asimow, P.D., Langmuir, C.H., 2003. The importance of water to oceanic mantle melting regimes. *Nature*, 421, 815-820.
- Asimow, P.D., Dixon, J.E., Langmuir, C.H., 2004. A hydrous melting and fractionation model for mid-ocean ridge basalts: Application to the Mid-Atlantic Ridge near the Azores. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, doi: 10.1029/2003GC000568.
- Aubaud, C., Hauri, E.H., Hirschmann, M.M., 2004. Hydrogen partition coefficients between nominally anhydrous minerals and basaltic melts. *Geophysical Research Letters*, 31, L20611.
- Aubaud, C., Pineau, F., Hékinian, R., Javoy, M., 2005. Degassing of CO₂ and H₂O in submarine lavas from the Society hotspot. *Earth and Planetary Science Letters*, 235, 511-527.
- Baker, M.B., Stolper, E.M., 1994. Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 2811-2827.
- Barker, D., 2001. Calculated silica activities in carbonatite liquids. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 141, 704-709.
- Becker, M., le Roex, A.P., 2006. Geochemistry of South African On- and Offcraton, Group I and Group II Kimberlites: Petrogenesis and Source Region Evolution. *Journal of Petrology*, 47, 673-703.
- Berman, R.G., Brown, T.H., 1984. A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48, 661-678.
- Berman, R.G., Brown, T.H., 1987. Development of models for multicomponent melts: Analysis of synthetic systems. In: Carmichael ISE, Eugster HP, (eds). *Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts. Reviews in Mineralogy*, 17, 405-442.
- Berman, R.G., Engi, M., Greenwood, H.J., Brown, T.H., 1986. Derivation of Internally-Consistent Thermodynamic Data by the Technique of Mathematical Programming: a Review with Application to the System MgO-SiO₂-H₂O. *Journal of Petrology*, 27, 1331-1364.
- Botcharnikov, R., Freise, M., Holtz, F., Behrens, H., 2005. Solubility of C-O-H mixtures in natural melts: new experimental data and application range of recent models. *Annals of Geophysics*, 48, 633-646.

- Brey, G.P., Green, D.H., 1976. Solubility of CO₂ in olivine melilitite at high pressures and role of CO₂ in the Earth's upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 55, 217-230.
- Brey, G., Ryabchikov, I.D., 1994. Carbon dioxide in strongly undersaturated melts and origin of kimberlitic magmas. *N. Jb. Miner. Mh. H10*, 449–463.
- Brey, G.P., Brice, W.R., Ellis, D.J., Green, D.H., Harris, K.L., Ryabchikov, I.D., 1983. Pyroxene-carbonate reactions in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 62, 63-74.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., 2009. Influence of water and fluorine on melting of carbonated peridotite at 6 and 10 GPa. *Lithos*, 112S, 249-259.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., 2011. Melting of K-rich carbonated peridotite at 6–10 GPa and the stability of K-phases in the upper mantle. *Chemical Geology*, 281, 333-342.
- Brey, G.P., Bulatov, V.K., Gurnis, A.V., Lahaye, Y., 2008. Experimental Melting of Carbonated Peridotite at 6–10 GPa. *Journal of Petrology*, 49, 797-821.
- Brey, G.P., Kogarko, L.N., Ryabchikov, I.D., 1991. Carbon dioxide in kimberlitic melts. *N. Jb. Miner. Mh. H4*, 159–168.
- Brooker, R.A., 1998. The Effect of CO₂ Saturation on Immiscibility between Silicate and Carbonate Liquids: an Experimental Study. *Journal of Petrology*, 39, 1905-1915.
- Brooker, R.A., Hamilton, D.L., 1990. Three-liquid immiscibility and the origin of carbonatites. *Nature*, 346, 459-462.
- Brooker, R.A., Kjarsgaard, B.A., 2011. Silicate–Carbonate Liquid Immiscibility and Phase Relations in the System SiO₂–Na₂O–Al₂O₃–CaO–CO₂ at 0.1–2.5 GPa with Applications to Carbonatite Genesis. *Journal of Petrology*, 52, 1281-1305.
- Brooker, R.A., Kohn, S.C., Holloway, J.R., McMillan, P.F., 2001. Structural controls on the solubility of CO₂ in silicate melts: part I: bulk solubility data. *Chemical Geology*, 174, 225–239.
- Brooker, R.A., Sparks, R.S.J., Kavanagh, J.L., Field, M., 2011. The volatile content of hypabyssal kimberlite magmas: some constraints from experiments on natural rock compositions. *Bulletin of Volcanology*, 73, 959-981.
- Buob, A., Luth, R.W., Schmidt, M.W., Ulmer, P., 2006. Experiments on CaCO₃-MgCO₃ solid solutions at high pressure and temperature. *American Mineralogist*, 91, 435-440.

- Burke, K., Steinberger, B., Torsvik, T.H., Smethurst, M.A., 2008. Plume Generation Zones at the margins of Large Low Shear Velocity Provinces on the core–mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 49-60.
- Canil, D., 1992. Orthopyroxene stability along the peridotite solidus and the origin of cratonic lithosphere beneath southern Africa. *Earth and Planetary Science Letters*, 111, 83-95.
- Carmichael, I.S.E., Nicholls, J., Smith, A.L., 1970. Silica activity in igneous rocks. *American Mineralogist*, 55, 246-263.
- Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C., Javoy, M., 2008. Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H_2O/Ce , δD , CO_2/Nb) in the North Atlantic mantle ($14^\circ N$ and $34^\circ N$). *Earth and Planetary Science Letters*, 265, 672-685.
- Chauvel, C., Lewin, E., Carpentier, M., Arndt, N., Marini, J.-C., 2008. Role of recycled oceanic basalt and sediment in generating the Hf–Nd mantle. *Nature*, 1, 64-67.
- Coe, N. (2004). Petrogenesis of the Swartruggens and Star Group II kimberlite dyke swarms, South Africa. M.Sc. thesis, University of Cape Town, 146 pp.
- Connolly, J.A.D., 2005. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 524-541.
- Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998a. The Continuum of Primary Carbonatitic–Kimberlitic Melt Compositions in Equilibrium with Lherzolite: Data from the System $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ at 6 GPa. *Journal of Petrology*, 39, 1953-1964.
- Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998b. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ from 3 to 7 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 123-135.
- Dalton, J.A., Wood, B.J., 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 119, 511-525.
- Dasgupta, R., 2013. Ingassing, Storage, and Outgassing of Terrestrial Carbon through Geologic Time. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 183-229.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature*, 440, 659-662

- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2007a. A modified iterative sandwich method for determination of near-solidus partial melt compositions. II. Application to determination of near-solidus melt compositions of carbonated peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 154, 647-661.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2007b. Effect of variable carbonate concentration on the solidus of mantle peridotite. *American Mineralogist*, 92, 370-379.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298, 1-13.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Dellas, N., 2005. The effect of bulk composition on the solidus of carbonated eclogite from partial melting experiments at 3 GPa. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 288-305.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., 2007. Partial Melting Experiments of Peridotite + CO₂ at 3 GPa and Genesis of Alkalic Ocean Island Basalts. *Journal of Petrology*, 48, 2093-2124.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Stalker, K., 2006. Immiscible Transition from Carbonate-rich to Silicate-rich Melts in the 3 GPa Melting Interval of Eclogite + CO₂ and Genesis of Silica-undersaturated Ocean Island Lavas. *Journal of Petrology*, 47, 647-671.
- Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M., 2013. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature*, 493, 211-215.
- Day, H.W., 2012. A revised diamond-graphite transition curve. *American Mineralogist*, 97, 52-62.
- DeCapitani, C., Kirschen, M., 1998. A generalized multicomponent excess function with application to immiscible liquids in the system CaO-SiO₂-TiO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 3753-3763.
- Dixon, J.E., 1997. Degassing of alkali basalts. *American Mineralogist*, 82, 368-378.
- Dixon, J., Clague, D.A., Cousens, B., Monsalve, M.L., Uhl, J., 2008. Carbonatite and silicate melt metasomatism of the mantle surrounding the Hawaiian plume: Evidence from volatiles, trace elements, and radiogenic isotopes in rejuvenated-stage lavas from Niihau, Hawaii. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 5, doi: 10.1029/2008GC002076.

- Dixon, J.E., Stolper, E.M., Holloway, J.R., 1995. An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids Part I: Calibration and Solubility Models. *Journal of Petrology*, 36, 1607-1631.
- Duan, X., 2014. A general model for predicting the solubility behaviour of H₂O–CO₂ fluids in silicate melts over a wide range of pressure, temperature and compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 582-609.
- Duncan, M.S., Agee, C.B., 2011. The partial molar volume of carbon dioxide in peridotite partial melt at high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 312, 429-436.
- Eggler, D.H., 1973. Effect of CO₂ on the melting of peridotite. *Carnegie Institution of Washington Yearbook* 73pp., 215–224.
- Eggler, D.H., 1974. Peridotite–carbonate relations in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂. *Carnegie Institution of Washington Yearbook* 74pp., 468–474.
- Eggler, D.H., 1975. Composition of the partial melt of carbonated peridotite in the system CaO–MgO–SiO₂–CO₂. *Carnegie Institution of Washington Yearbook* 75pp., 623–626.
- Eggler, D.H., 1978. The effect of CO₂ upon partial melting of peridotite in the system Na₂O–CaO–Al₂O₃–MgO–SiO₂–CO₂ to 35 kb, with an analysis of melting in a peridotite–H₂O–CO₂ system. *American Journal of Science*, 278, 305-343.
- Eggler, D.H., 1987a. Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism: an alternative. *Earth and Planetary Science Letters*, 82, 398-400.
- Eggler, D.H., 1987b. Discussion of recent papers on carbonated peridotite, bearing on mantle metasomatism and magmatism: final comment. *Earth and Planetary Science Letters*, 82, 403.
- Eggler, D.H., Holloway, J.R., Mysen, B.O., 1976. High CO₂ solubilities in mantle magmas: comment. *Geology*, 4, 198-199.
- Falloon, T.J., Danyushevsky, L.V., 2000. Melting of Refractory Mantle at 1.5, 2 and 2.5 GPa under Anhydrous and H₂O-undersaturated Conditions: Implications for the Petrogenesis of High-Ca Boninites and the Influence of Subduction Components on Mantle Melting. *Journal of Petrology*, 41, 257-283.
- Falloon, T.J., Green, D.H., 1990. Solidus of carbonated fertile peridotite under fluid-saturated conditions. *Geology*, 18, 195–199.

- Falloon, T.J., Green, D.H., Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., 2008. The Composition of Near-solidus Partial Melts of Fertile Peridotite at 1 and 1.5 GPa: Implications for the Petrogenesis of MORB. *Journal of Petrology*, 49, 591-613.
- Foley, S.F., 2011. A Reappraisal of Redox Melting in the Earth's Mantle as a Function of Tectonic Setting and Time. *Journal of Petrology*, 52, 1363-1391.
- Foley, S.F., Yaxley, G.M., Rosenthal, A., Buhre, S., Kiseeva, E.S., Rapp, R.P., Jacob, D.E., 2009. The composition of near-solidus melts of peridotite in the presence of CO₂ and H₂O between 40 and 60 kbar. *Lithos*, 112S, 274-283.
- Foulger, G.R., Anderson, D.L., 2005. A cool model for the Iceland hotspot. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 141, 1-22.
- Frost, D.J., McCammon, C.A., 2008. The Redox State of Earth's Mantle. *Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 36, 389-420.
- Gaetani, G.A., Grove, T.L., 1998. The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 131, 323-346.
- Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Carbonatite melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere. *Science*, 322, 1363-1365.
- Gasparik, T., 1984. Two-pyroxene thermobarometry with new experimental data in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 87, 87-97.
- Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E., 1980. A Regular Solution Model for Met-Aluminous Silicate Liquids: Applications to Geothermometry, Immiscibility, and the Source Regions of Basic Magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 71, 323-342.
- Ghiorso, M.S., Gualda, G.A.R., 2015. An H₂O-CO₂ mixed fluid saturation model compatible with rhyolite-MELTS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 169, doi:10.1007/s00410-015-1141-8.
- Ghiorso, M.S., Sack, R.O., 1995. Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 119, 197-212.

- Ghiorso, M.S., Carmichael, I.S.E., Rivers, M.L., Sack, R.O., 1983. The Gibbs free energy of mixing of natural silicate liquids; an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84, 107-145.
- Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., Kress, V.C., 2002. The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3, doi: 10.1029/2001GC000217.
- Ghosh, S., Litasov, K., Ohtani, E., 2014. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO₂-rich silicate melts in the deep mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 167, doi: 10.1007/s00410-014-0964-z.
- Ghosh, S., Ohtani, E., Litasov, K.D., Terasaki, H., 2009. Solidus of carbonated peridotite from 10 to 20 GPa and origin of magnesiocarbonatite melt in the Earth's deep mantle. *Chemical Geology*, 262, 17-28.
- Girnis, A.V., Bulatov, V.K., Brey, G.P., 2011. Formation of primary kimberlite melts – Constraints from experiments at 6–12 GPa and variable CO₂/H₂O. *Lithos*, 127, 401-413.
- Giuliani, A., Phillips, D., Woodhead, J.D., Kamenetsky, V.S., Fiorentini, M.L., Maas, R., Soltys, A., Armstrong, R.A., 2015. Did diamond-bearing orangeites originate from MARID-veined peridotites in the lithospheric mantle? *Nature Communications*, 6, doi:10.1038/ncomms7837.
- Gordon, T.M., 1973. Determination of Internally Consistent Thermodynamic Data from Phase Equilibrium Experiments. *The Journal of Geology*, 81, 199-208.
- Green, D.H., 1973. Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters*, 19, 37-53.
- Green, D.H., 2015. Experimental petrology of peridotites, including effects of water and carbon on melting in the Earth's upper mantle. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, 95-122.
- Green, D.H., Falloon, T.J., 1998. Pyrolite: A Ringwood concept and its current expression. In: Jackson, I., editor. *The Earth's Mantle: Composition, Structure and Evolution*. New York: Cambridge University Press, 566 pp.

- Green, D.H., Falloon, T.J., 2005. Primary magmas at mid-ocean ridges, “hotspots,” and other intraplate settings: Constraints on mantle potential temperature. *Geological Society of America Special Papers*, 388, 217-247.
- Green, D.H., Hibberson, W.O., Kovács, I., Rosenthal, A., 2010. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature*, 467, 448-451.
- Green, D.H., Hibberson, W.O., Rosenthal, A., Kovács, I., Yaxley, G.M., Falloon, T.J., Brink, F., 2014. Experimental Study of the Influence of Water on Melting and Phase Assemblage in the Upper Mantle. *Journal of Petrology*, 55, 2067-2096.
- Green, E.C.R., Holland, T.J.B., Powell, R., 2012a. A thermodynamic model for silicate melt in CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ to 50 kbar and 1800°C. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 579-597.
- Green, E.C.R., Holland, T.J.B., Powell, R., White, R.W., 2012b. Garnet and spinel lherzolite assemblages in MgO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂: thermodynamic models and an experimental conflict. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 561-577.
- Grégoire, M., Bell, D., Le Roex, A., 2002. Trace element geochemistry of phlogopite-rich mafic mantle xenoliths: their classification and their relationship to phlogopite-bearing peridotites and kimberlites revisited, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142, 603-625.
- Grove, T.L., Chatterjee, N., Parman, S.W., Médard, E., 2006. The influence of H₂O on mantle wedge melting. *Earth and Planetary Science Letters*, 249, 74-89.
- Gualda, G.A.R., Ghiorso, M.S., Lemons, R.V., Carley, T.L., 2012. Rhyolite-MELTS: a Modified Calibration of MELTS Optimized for Silica-rich, Fluid-bearing Magmatic Systems. *Journal of Petrology*, 53, 875-890.
- Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 1996. Melting relations of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 2.4-3.4 GPa and the generation of komatiites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 101, 27701-27709.
- Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 2005. Continuous Gradations among Primary Carbonatitic, Kimberlitic, Melilititic, Basaltic, Picritic, and Komatiitic Melts in Equilibrium with Garnet Lherzolite at 3–8 GPa. *Journal of Petrology*, 46, 1645-1659.
- Guillot, B., Sator, N., 2011. Carbon dioxide in silicate melts: A molecular dynamics simulation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 1829-1857.

- Halter, W.E., Mysen, B.O., 2004. Melt speciation in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. *Chemical Geology*, 213, 115-123.
- Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214, 357-368.
- Hammouda, T., Keshav, S., 2015. Melting in the mantle in presence of carbon; review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. *Chemical Geology*, in press, doi:10.1016/j.chemgeo.2015.05.018.
- Harris, M., le Roex, A., Class, C., 2004. Geochemistry of the Uintjiesberg kimberlite, South Africa: petrogenesis of an off-craton, group I, kimberlite. *Lithos*, 74, 149-165.
- Herzberg, C., Condie, K., Korenaga, J., 2010. Thermal history of the Earth and its petrological expression. *Earth and Planetary Science Letters*, 292, 79-88.
- Hirose, K., Kawamoto, T., 1995. Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: The effect of H_2O on the genesis of basaltic magmas. *Earth and Planetary Science Letters*, 133, 463-473.
- Hirose, K., Kushiro, I., 1993. Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, 114, 477-489.
- Hirschmann, M.M., 1991. Thermodynamics of multicomponent olivines and the solution properties of $(\text{Ni,Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ and $(\text{Ca,Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ olivines. *American Mineralogist*, 76, 1232-1248.
- Hirschmann, M.M., 2000. Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 1, doi: 10.1029/2000GC000070.
- Hirschmann, M.M., 2010. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 179, 60-71.
- Hirschmann, M.M., Asimow, P.D., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M., 1999. Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. III. Controls on Isobaric Melt Production and the Effect of Water on Melt Production. *Journal of Petrology*, 40, 831-851.

- Hirschmann, M.M., Aubaud, C., Withers, A.C., 2005. Storage capacity of H₂O in nominally anhydrous minerals in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 167-181.
- Hirschmann, M.M., Baker, M.B., Stolper, E.M., 1998a. The Effect of Alkalis on the Silica Content of Mantle-Derived Melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 883-902.
- Hirschmann, M.M., Ghiorso, M.S., Wasylenki, L.E., Asimow, P.D., Stolper, E.M., 1998b. Calculation of Peridotite Partial Melting from Thermodynamic Models of Minerals and Melts. I. Review of Methods and Comparison with Experiments. *Journal of Petrology*, 39, 1091-1115.
- Hirschmann, M.M., Tenner, T., Aubaud, C., Withers, A.C., 2009. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 176, 54-68.
- Hofmann, A.W., White, W.M., 1982. Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 57, 421-436.
- Holland, T., Powell, R., 1991. A Compensated-Redlich-Kwong (CORK) equation for volumes and fugacities of CO₂ and H₂O in the range 1 bar to 50 kbar and 100-1600°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 265-273.
- Holland, T., Powell, R., 2001. Calculation of Phase Relations Involving Haplogranitic Melts Using an Internally Consistent Thermodynamic Dataset. *Journal of Petrology*, 42, 673-683.
- Holland, T.J.B., Powell, R., 2011. An improved and extended internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest, involving a new equation of state for solids. *Journal of Metamorphic Geology*, 29, 333-383.
- Holtzman, B.K., Kohlstedt, D.L., 2007. Stress-driven Melt Segregation and Strain Partitioning in Partially Molten Rocks: Effects of Stress and Strain. *Journal of Petrology*, 48, 2379-2406.
- Huizenga, J.M., 2005. COH, an Excel spreadsheet for composition calculations in the C–O–H fluid system. *Computers & Geosciences*, 31, 797-800.
- Humphreys, E.R., Niu, Y., 2009. On the composition of ocean island basalts (OIB): The effects of lithospheric thickness variation and mantle metasomatism. *Lithos*, 112, 118-136.

- Iacono Marziano, G., Gaillard, F., Pichavant, M., 2008. Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 719-738.
- Irfune, T., Isshiki, M., 1998. Iron partitioning in a pyrolite and the nature of the 410-km seismic discontinuity. *Nature*, 392, 702-705.
- Jakobsson, S., Holloway, J.R., 2008. Mantle melting in equilibrium with an Iron-Wüstite-Graphite buffered COH-fluid. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 247-256.
- Jendrzejewski, N., Trull, T.W., Pineau, F., Javoy, M., 1997. Carbon solubility in Mid-Ocean Ridge basaltic melt at low pressures (250- 1950 bar). *Chemical Geology*, 138, 81-92.
- Jennings, E.S., Holland, T.J.B., 2015. A Simple Thermodynamic Model for Melting of Peridotite in the System NCFMASOCr. *Journal of Petrology*, 56, 869-892.
- Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate Melts and Carbonatites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 75, 289-322.
- Kamenetsky, V.S., Kamenetsky, M.B., Sharygin, V.V., Golovin, A.V., 2007. Carbonate-chloride enrichment in fresh kimberlites of the Udachnaya-East pipe, Siberia: A clue to physical properties of kimberlite magmas? *Geophysical Research Letters*, 34, doi:10.1029/2007GL029389.
- Katsura, T., Ito, E., 1990. Melting and subsolidus phase relations in the MgSiO₃-MgCO₃ system at high pressures: implications to evolution of the Earth's atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 99, 110-117.
- Katz, R.F., Spiegelman, M., Langmuir, C.H., 2003. A new parameterization of hydrous mantle melting. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 4, 1073, doi:10.1029/2002GC000433.
- Kawamoto, T., Holloway, J.R., 1997. Melting Temperature and Partial Melt Chemistry of H₂O-Saturated Mantle Peridotite to 11 Gigapascals. *Science*, 276, 240-243.
- Keppler, H., Wiedenbeck, M., Shcheka, S.S., 2003. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature*, 424, 414-416.
- Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., 2013. Silicate liquid-carbonatite liquid transition along the melting curve of model, vapor-saturated peridotite in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ from 1.1 to 2 GPa. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 118, 3341-3353.

- Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., 2014. Melting phase equilibria of model carbonated peridotite from 8 to 12 GPa in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ and kimberlitic liquids in the Earth's upper mantle. *American Mineralogist*, 99, 119-1126.
- Keshav, S., Corgne, A., Gudfinnsson, G.H., Bizimis, M., McDonough, W.F., Fei, Y., 2005. Kimberlite petrogenesis: Insights from clinopyroxene-melt partitioning experiments at 6 GPa in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-CO₂ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 2829-2845.
- Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 2011. Melting Phase Relations of Simplified Carbonated Peridotite at 12–26 GPa in the Systems CaO–MgO–SiO₂–CO₂ and CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂: Highly Calcic Magmas in the Transition Zone of the Earth. *Journal of Petrology*, 52, 2265-2291.
- Kirschen, M., Pichavant, M., 2001. A thermodynamic model for hydrous silicate melts in the system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-Si₄O₈-H₂O. *Chemical Geology*, 174, 103-114.
- Kiseeva, E.S., Yaxley, G.M., Hermann, J., Litasov, K.D., Rosenthal, A., Kamenetsky, V.S., 2012. An Experimental Study of Carbonated Eclogite at 3.5–5.5 GPa—Implications for Silicate and Carbonate Metasomatism in the Cratonic Mantle. *Journal of Petrology*, 53, 727-759.
- Kjarsgaard, B.A., Pearson, D.G., Tappe, S., Nowell, G.M., Dowall, D.P., 2009. Geochemistry of hypabyssal kimberlites from Lac de Gras, Canada: Comparisons to a global database and applications to the parent magma problem. *Lithos*, 112S, 236-248.
- Klemme, S., O'Neill, H.St.C., 2000. The near-solidus transition from garnet lherzolite to spinel lherzolite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138, 237-248.
- Kogiso, T., Hirschmann, M.M., Pertermann, M., 2004. High-pressure Partial Melting of Mafic Lithologies in the Mantle. *Journal of Petrology*, 45, 2407-2422.
- Kovács, I., Green, D.H., Rosenthal, A., Hermann, J., O'Neill, H.St.C., Hibberson, W.O., Udvardi, B., 2012. An experimental study of water in nominally anhydrous minerals in the upper mantle near the water-saturated solidus. *Journal of Petrology*, 53, 2067-2093.
- Kovács, I., O'Neill, H.St.C., Hermann, J., Hauri, E.H., 2010. Site-specific infrared O-H absorption coefficients for water substitution into olivine. *American Mineralogist*, 95, 292-299.

- Kushiro, I., Syono, Y., Akimoto, S., 1968. Melting of a Peridotite Nodule at High Pressures and High Water Pressures. *Journal of Geophysical Research*, 73, 6023-6029.
- Lee, C.-T.A., Luffi, P., Chin, E.J., 2011. Building and destroying continental mantle. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 39, 59–90.
- Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1996. Liquid Immiscibility in the Join $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{--CaCO}_3$ to 2.5 GPa and the Origin of Calcicarbonatite Magmas. *Journal of Petrology*, 37, 1125-1152.
- Le Maitre, R.W. (Ed.), 2002. *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms*, 2nd ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK, 236 pp.
- le Roex, A.P., Bell, D.R., Davis, P., 2003. Petrogenesis of Group I Kimberlites from Kimberley, South Africa: Evidence from Bulk-rock Geochemistry. *Journal of Petrology*, 44, 2261-2286.
- Lesne, P., Scaillet, B., Pichavant, M., Beny J.-M., 2011. The carbon dioxide solubility in alkali basalts: an experimental study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162, 153-168.
- Li, Z., 2015. Melting and structural transformations of carbonates and hydrous phases in Earth's mantle. Thesis, University of Michigan, 126 pp.
- Lindberg, D., 2007. Thermochemistry and melting properties of alkali salt mixtures in black liquor conversion processes. Doctoral thesis, Åbo Akademi University, 142 pp.
- Lindsley, D.H., 1983. Pyroxene thermometry. *American Mineralogist*, 68, 477-493.
- Litasov, K., Ohtani, E., 2010. The solidus of carbonated eclogite in the system $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CO}_2$ to 32 GPa and carbonatite liquid in the deep mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295, 115-126.
- Litasov, K.D., Ohtani, E., 2009. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--CO}_2$ to the lower mantle depths. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 177, 46-58.
- Liu, Q., Lange, R.A., 2003. New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO_3 component. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 146, 370-381.
- Liu, X.I., O'Neill, H.S.C., Berry, A.J., 2006. The Effects of Small Amounts of H_2O , CO_2 and Na_2O on the Partial Melting of Spinel Lherzolite in the System $\text{CaO--MgO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2 \pm \text{H}_2\text{O} \pm \text{CO}_2 \pm \text{Na}_2\text{O}$ at 1.1 GPa. *Journal of Petrology*, 47, 409-434.

- Luth, R.W., 2009. The activity of silica in kimberlites, revisited. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 158, 283-294.
- Mallik, A., Dasgupta, R., 2013. Reactive Infiltration of MORB-Eclogite-Derived Carbonated Silicate Melt into Fertile Peridotite at 3 GPa and Genesis of Alkalic Magmas. *Journal of Petrology*, 54, 2267-2300.
- Mallik, A., Dasgupta, R., 2014. Effect of variable CO₂ on eclogite-derived andesite and lherzolite reaction at 3 GPa-Implications for mantle source characteristics of alkalic ocean island basalts. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15, 1533-1557.
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., Günther, D., 2013. Element partitioning between Immiscible Carbonatite and Silicate Melts for Dry and H₂O-bearing Systems at 1-3 GPa. *Journal of Petrology*, 54, 2301-2338.
- Martin, L.H.J., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., Ulmer, P., Hametner, K., Günther, D., 2012. Element partitioning between immiscible carbonatite-kamafugite melts with application to the Italian ultrapotassic suite. *Chemical Geology*, 320-321, 96-112.
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314, 56-66.
- Massuyeau, M., Gardés, E., Morizet, Y., Gaillard, F., 2015. A model for the activity of silica along the carbonatite–kimberlite–mellilitite–basanite melt compositional joint. *Chemical Geology*, 418, 206-216.
- McKenzie, D., Bickle, M.J., 1988. The Volume and Composition of Melt Generated by Extension of the Lithosphere. *Journal of Petrology*, 29, 625-679.
- McMillan, P., 1984. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 69, 622-644.
- Michael, P.J., Graham, D.W., 2015. The Behavior and Concentration of CO₂ in the Suboceanic Mantle: Inferences from Undegassed Ocean Ridge and Ocean Island Basalts. *Lithos*, doi: 10.1016/j.lithos.2015.08.020.
- Mierdel, K., Keppler, H., Smyth, J.R., Langenhorst, F., 2007. Water Solubility in Aluminous Orthopyroxene and the Origin of Earth's Asthenosphere. *Science*, 315, 364-368.
- Milhollen, G.L., Irving, A.J., Wyllie, P.J., 1974. Melting interval of peridotite with 5-7 wt.% water to 30 kbar. *Journal of Geology*, 85, 575-587.
- Morgan, W.J., 1971. Convection Plumes in the Lower Mantle. *Nature*, 230, 42-43.

- Morizet Y., Brooker R.A., Kohn, S.C., 2002. CO₂ in haplo-phonolitic melt: solubility, speciation and carbonate complexation, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 1809-1820.
- Morizet, Y., Paris, M., Gaillard, F., Scaillet, B., 2014. Carbon dioxide in silica-undersaturated melt Part II: Effect of CO₂ on quenched glass structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 144, 202-216.
- Moore, K.R., 2012. Experimental study in the Na₂O–CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ system at 3 GPa: the effect of sodium on mantle melting to carbonate-rich liquids and implications for the petrogenesis of silicocarbonatites. *Mineralogical Magazine*, 76, 285-309.
- Moore, K.R., Wood, B.J., 1998. The Transition from Carbonate to Silicate Melts in the CaO—MgO—SiO₂—CO₂ System. *Journal of Petrology*, 39, 1943-1951.
- Moussallam, Y., Morizet, Y., Massuyeau, M., Laumonier, M., Gaillard, F., 2015. CO₂ solubility in kimberlite melts. *Chemical Geology*, 418, 198-205.
- Mysen, B.O., 1999. Structure and properties of magmatic liquids: From haplobasalt to haploandesite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 95-112.
- Newman, S., Lowenstern, J.B., 2002. VolatileCalc: a silicate melt–H₂O–CO₂ solution model written in Visual Basic for excel. *Computers & Geosciences*, 28, 597-604.
- Niu, Y., O'Hara, M.J., 2003. Origin of ocean island basalts: A new perspective from petrology, geochemistry, and mineral physics considerations. *Journal of Geophysical Research*, 108, doi:10.1029/2002JB002048.
- Niu, Y., Wilson, M., Humphreys, E.R., O'Hara, M.J., 2011. The Origin of Intra-plate Ocean Island Basalts (OIB): the Lid Effect and its Geodynamic Implications. *Journal of Petrology*, 52, 1443-1468.
- Novella, D., Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Ghosh, S., 2014. Melting phase relations of model carbonated peridotite from 2 to 3GPa in the system CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–CO₂ and further indication of possible unmixing between carbonatite and silicate liquids. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 119, 2780-2800.
- Newton, R.C., Sharp, W.E., 1975. Stability of forsterite + CO₂ and its bearing on the role of CO₂ in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 26, 239-244.
- Olafsson, M., Eggler, D.H., 1983. Phase relations of amphibole, amphibole-carbonate, and phlogopite-carbonate peridotite: petrologic constraints on the asthenosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 64, 305-315.

- O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., 2010. The continental lithosphere–asthenosphere boundary: Can we sample it? *Lithos*, 120, 1-13.
- Pan, V., Holloway, J.R., Hervig, R.L., 1991. The pressure and temperature dependence of carbon dioxide solubility in tholeiitic basalt melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 1587-1595.
- Papale, P., Moretti, R., Barbato, D., 2006. The compositional dependence of the saturation surface of H₂O+CO₂ fluids in silicate melts. *Chemical Geology*, 229, 78-95.
- Parman, S.W., Grove, T.L., 2004. Harzburgite melting with and without H₂O: Experimental data and predictive modelling. *Journal of Geophysical Research : solid Earth*, 109, B02201.
- Pawley, A.R., Holloway, J.R., McMillan, P.F., 1992. The effect of oxygen fugacity on the solubility of carbon-oxygen fluids in basaltic melt. *Earth and Planetary Science Letters*, 110, 213-225.
- Pelton, A.D., Blander, M., 1986. Thermodynamic Analysis of Ordered Liquid Solutions by a Modified Quasichemical Approach Application to Silicate Slags. *Metallurgical Transactions B*, 17, 805-815.
- Pickering-Witter, J., Johnston, A.D., 2000. The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, 190-211.
- Powell, R., Holland, T.J.B., 1988. An internally consistent dataset with uncertainties and correlations: 3. Applications to geobarometry , worked examples and a computer program. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, 173-204.
- Powell, R., Holland, T., Worley, B., 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 577-588.
- Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., 2005. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle. *Geological Society of America, Special Papers* 388, 207-216.
- Richard, G., Massuyeau, M., Gaillard, F. Melt-rich layers triggered by mantle convection and the sharpness of the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. Submitted to *Nature*.
- Richet, P., 2000. Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie. *Collection Belin Sup Sciences*, Belin, 464 p.

- Richet, P., Bottinga, Y., 1985. Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 471-486.
- Robie, R.A., Hemingway, B.S., 1995. *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bar (10^5 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*. USGS Numbered Series, Bulletin 2131, 461p.
- Russell, J.K., Porritt, L.A., Lavallée, Y., Dingwell, D.B., 2012. Kimberlite ascent by assimilation-fuelled buoyancy. *Nature*, 481, 352-356.
- Rohrbach, A., Schmidt, M.W., 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature*, 472, 209-212.
- Rohrbach, A., Ballhaus, C., Golla-Schindler, U., Ulmer, P., Kamenetsky, V.S., Kuzmin, D.V., 2007. Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, 449, 456-458.
- Rosenthal, A., Hauri, E.H., Hirschmann, M.M., 2015. Experimental determination of C, F, and H partitioning between mantle minerals and carbonated basalt, CO_2/Ba and CO_2/Nb systematics of partial melting, and the CO_2 contents of basaltic source regions. *Earth and Planetary Science Letters*, 412, 77-87.
- Ryabchikov, I.D., Brey, G.P., Kogarko, L.N. and Bulatov, V.K., 1989. Partial melting of carbonated peridotite at 50 kbar. (in Russian) *Geochimia*, No. 1, 3-9.
- Sack, R.O., Carmichael, I.S.E., 1982. $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$ and $\text{TiAl}^{2+} \leftrightarrow \text{MgSi}^{2+}$ exchange reactions between clinopyroxenes and silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 85, 103-115.
- Sack, R., Ghiorso, M., 1989. Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4\text{-SiO}_2$. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102, 41-68.
- Schmerr, N., 2012. The Gutenberg Discontinuity: Melt at the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Science*, 335, 1480-1483.
- Schwab, B.E., Johnston, A.D., 2001. Melting Systematics of Modally Variable, Compositionally Intermediate Peridotites and the Effects of Mineral Fertility. *Journal of Petrology*, 42, 1789-1811.
- Sharygin, I.S., Litasov, K.D., Shatskiy, A., Golovin, A.V., Ohtani, E., Pokhilenko, N.P., 2015. Melting phase relations of the Udachnaya-East Group-I kimberlite at 3.0–6.5 GPa:

- Experimental evidence for alkali-carbonatite composition of primary kimberlite melts and implications for mantle plumes. *Gondwana Research*, 28, 1391-1414.
- Shatskiy, A.F., Litasov, K.D., Palyanov, Yu.N., 2015. Phase relations in carbonate systems at pressures and temperatures of lithospheric mantle: review of experimental data. *Russian Geology and Geophysics*, 56, 113-142.
- Shcheka, S.S., Wiedenbeck, M., Frost, D.J., Keppler, H., 2006. Carbon solubility in mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 730-742.
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Jazwa, A.M., Jakubiak, A.A., 2014. Compositional and pressure effects on the solubility of H₂O and CO₂ in mafic melts. *Chemical Geology*, 388, 112-129.
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V., 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chemical geology*, 277, 115-125.
- Sifré, D., Gardés, E., Massuyeau, M., Hashim, L., Hier-Majumder, S., Gaillard, F., 2014. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone, *Nature*, 509, 81-85.
- Sokol, A.G., Khokhryakov, A.F., Palyanov, Yu.N., 2015. Composition of primary kimberlite magma: constraints from melting and diamond dissolution experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, in press, DOI 10.1007/s00410-015-1182-z.
- Sokol, A.G., Kupriyanov, I.N., Palyanov, Y.N., Kruk, A.N., Sobolev, N.V., 2013. Melting experiments on the Udachnaya kimberlite at 6.3–7.5 GPa: Implications for the role of H₂O in magma generation and formation of hydrous olivine. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 101, 133-155.
- Stagno, V., Frost, D.J., 2010. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth and Planetary Science Letters*, 300, 72-84.
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., Frost, D.J., 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature*, 493, 84-88.

- Stixrude, L., Lithgow-Bertelloni, C., 2005. Mineralogy and Petrology of the oceanic upper mantle: Origin of the low-velocity zone. *Journal of Geophysical Research*, 110, doi:10.1029/2004JB002965.
- Stixrude, L., Lithgow-Bertelloni, C., 2007. Influence of phase transformations on lateral heterogeneity and dynamics in Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 263, 45-55.
- Stolper, E., Holloway, J.R., 1988. Experimental determination of the solubility of carbon dioxide in molten basalt at low pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 87, 397-408.
- Sun, W., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. Geological Society, London, Special Publications, 42, 313-345.
- Sweeney, R.J., Thompson, A.B., Ulmer, P., 1993. Phase relations of a natural MARID composition and implications for MARID genesis, lithospheric melting and mantle metasomatism. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 115, 225-241.
- Takahashi, E., 1986. Melting of a Dry Peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the Origin of Peridotitic Upper Mantle. *Journal of Geophysical Research*, 91, 9367-9382.
- Tao, R., Fei, Y., Zhang, L., 2013. Experimental determination of siderite stability at high pressure. *American Mineralogist*, 98, 1565-1572.
- Taylor, W.R., Green, D.H., 1988. Measurement of reduced peridotite-C-O-H solidus and implications for redox melting of the mantle. *Nature*, 332, 349-352.
- Tenner, T.J., Hirschmann, M.M., Humayun, M., 2012. The effect of H₂O on partial melting of garnet peridotite at 3.5 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 13, doi: 10.1029/2011GC003942.
- 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. *Chemical Geology*, 262, 42-56.
- Thibault, Y., Holloway, J.R., 1994. Solubility of CO₂ in a Ca-rich leucite: effects of pressure, temperature, and oxygen fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 116, 216-224.

- Thibault, Y., Edgar, A.D., Lloyd, F.E., 1992. Experimental investigation of melts from a carbonated phlogopite lherzolite: Implications for metasomatism in the continental lithospheric mantle. *American Mineralogist*, 77, 784-794.
- Thompson, J.B.Jr, 1967. Thermodynamic properties of simple solutions. In *Researches in Geochemistry* (ed. P. H. Abelson), Wiley, 340-361.
- Till, C.B., Grove, T.L., Withers, A.C., 2012. The beginnings of hydrous mantle wedge melting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 669-688.
- Torsvik, T.H., Burke, K., Steinberger, B., Webb, S.J., Ashwal, L.D., 2010. Diamonds sampled by plumes from the core-mantle boundary. *Nature*, 466, 352-355.
- Trønnes, R.G., Canil, D., Wei, K., 1992. Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1-27 GPa, and implications for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 111, 241-255.
- Tsuno, K., Dasgupta, R., 2011. Melting phase relation of nominally anhydrous, carbonated pelitic-eclogite at 2.5–3.0 GPa and deep cycling of sedimentary carbon. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 743-763.
- Tumiati, S., Fumagalli, P., Tiraboschi, C., Poli, S., 2013. An Experimental Study on COH-bearing Peridotite up to 3.2GPa and Implications for Crust-Mantle Recycling. *Journal of Petrology*, 54, 453-479.
- Ueki, K., Iwamori, H., 2013. Thermodynamic model for partial melting of peridotite by system energy minimization. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 14, 342-366.
- Ueki, K., Iwamori, H., 2014. Thermodynamic calculations of the polybaric melting phase relations of spinel lherzolite. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 15, 5015-5033.
- Ulmer, P., Stalder, R., 2001. The Mg(Fe)SiO₃ orthoenstatite-clinoenstatite transitions at high pressures and temperatures determined by Raman-spectroscopy on quenched samples. *American Mineralogist*, 86, 1267-1274.
- Ulmer, P., Sweeney, R.J., 2002. Generation and differentiation of group II kimberlites: Constraints from a high-pressure experimental study to 10 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 2139-2153.
- Vetere, F., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Behrens, H., De Rosa, R., 2011. Solubility of H₂O and CO₂ in shoshonitic melts at 1250 °C and pressures from 50 to 400 MPa: Implications for

- Campi Flegrei magmatic systems. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 202, 251-261.
- Wallace, M.E., Green, D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature*, 335, 343-346.
- Wasylenki, L.E., Baker, M.B., Kent, A.J.R., Stolper, E.M., 2003. Near-solidus Melting of the Shallow Upper Mantle: Partial Melting Experiments on Depleted Peridotite. *Journal of Petrology*, 44, 1163-1191.
- Walter, M.J., 1998. Melting of Garnet Peridotite and the Origin of Komatiite and Depleted Lithosphere. *Journal of Petrology*, 39, 29-60.
- Walter, M. J., 2003. Melt extraction and compositional variability in mantle lithosphere, in *Treatise on Geochemistry*, vol. 2, The Mantle and Core, edited by R. W. Carlson, H. D. Holland, and K.K. Turekian, pp. 363–394, Elsevier, New York.
- Walter, M.J., Presnall, D.C., 1994. Melting Behavior of Simplified Lherzolite in the System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-Na₂O from 7 to 35 kbar. *Journal of Petrology*, 35, 329-359.
- White, W.M., 2010. Oceanic Island Basalts and Mantle Plumes: The Geochemical Perspective. *Annual Reviews of Earth and Planetary Sciences*, 38, 133–160.
- Wyllie, P. J., Huang, W. L., 1975a. Influence of mantle CO₂ in the generation of carbonatites and kimberlites. *Nature*, 257, 297–299.
- Wyllie, P. J., Huang, W.L., 1975b. Peridotite, kimberlite, and carbonatite explained in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂. *Geology*, 3, 621–624.
- Wyllie, P. J., Huang, W. L., 1976a. High CO₂ solubilities in mantle magmas. *Geology*, 4, 21-24.
- Wyllie, P. J., Huang, W. L., 1976b. Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO₂-CO₂ at mantle pressures with geophysical and petrological applications, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 54, 79–107.

Liste des figures

Figure II-1 : Classification modale des roches ultramafiques basée sur les proportions d'olivine (Ol), d'orthopyroxène (Opx) et de clinopyroxène (Cpx).....22

Figure II-2 Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence d'eau (courbes bleues ; Hirschmann et al., 2009). Différentes teneurs en eau sont considérées dans la péridotite, contenues dans les NAMs : 50, 100 et 200 ppm.27

Figure II-3 : Evolution de la solubilité en eau dans le liquide silicaté obtenu au solidus en fonction de la teneur en eau initiale de la péridotite, à 3 GPa (Hirschmann et al., 2009).27

Figure II-4 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence d'eau pour des conditions sous-saturées (courbes bleues ; Hirschmann et al., 2009) et saturées (courbe violette ; Green et al., 2010). La courbe de déshydratation de la pargasite est également reportée (courbe verte en tirets ; Green et al., 2010).28

Figure II-5 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence de CO₂ (courbes orange ; modifié d'après Dasgupta, 2013). Le solidus de la péridotite en présence de CO₂ est modifié d'après Dasgupta (2013) pour des pressions inférieures à 2 GPa afin de rejoindre le solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000). Cette modification est basée sur la supposition que le CO₂ sous forme fluide doit avoir une influence négligeable sur le solidus de la péridotite en raison de la faible solubilité du CO₂ dans les liquides basaltiques. La réaction 1 correspond à la transition du CO₂ présent sous forme fluide à basse pression, à sa stabilisation sous formes de solides carbonatés à haute pression (équation 5 dans le texte). Le point « i » est un point invariant, obtenu à l'intersection de la réaction 1 avec le solidus de la péridotite carbonatée. La réaction 2 marque le changement dans la composition de la phase carbonatée solide, passant d'une composition dolomitique CaMg(CO₃)₂ à une composition magnésitique MgCO₃ (équation 6 dans le texte). ...30

Figure II-6 : Conditions pression-température du solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et en présence de CO₂ pour des systèmes complexes (courbe orange ; modifié d'après Dasgupta, 2013) et des systèmes simples CMS (courbe verte) et CMAS (courbe grise). Le solidus « CMS-CO₂ » est une combinaison du solidus d'après Dalton & Presnall (1998b) entre 0 et 7 GPa, et le solidus déterminé dans Keshav et al. (2011) aux pressions plus hautes. Le solidus « CMAS-CO₂ » est une combinaison du solidus d'après Keshav & Gudfinnsson (2013) entre 0 et 6.5 GPa, et le solidus d'après Keshav et al. (2011) aux pressions plus hautes. Le solidus de la péridotite carbonatée en présence de H₂O est également reporté (courbe violette), modifié à partir de Wallace & Green (1988) pour des pressions inférieures à 2 GPa afin de rejoindre le solidus de la péridotite hydratée obtenue pour une teneur en H₂O dans la péridotite de 200 ppm (Hirschmann et al., 2009). Cette modification est basée sur la supposition que le CO₂ sous forme fluide doit avoir une influence négligeable sur le solidus de la péridotite en raison de la faible solubilité du CO₂ dans les liquides basaltiques.....32

Figure II-7 : Conditions pression-température séparant le domaine de faible taux de fusion (i.e. « incipient melting ») du domaine de fusion partielle. Les solidus de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) et de la péridotite carbonatée en présence de H₂O (courbe violette ; modifié d'après Wallace & Green, 1988) sont reportés (plus de détails dans la légende de la figure II-6), ainsi que des profils adiabatiques caractérisés par différentes températures potentielles : T_p = 1280°C, 1350°C et 1430°C. Egalement, les domaines de fusion redox comme définis par Rohrbach et al. (2011) et Stagno et al. (2013) sont reportés.34

Figure III-1 : Variation de la solubilité du CO₂ (en ppm, soit 10⁻⁴ wt.%) dans un liquide magmatique en fonction de la pression et de la teneur en SiO₂ du liquide (entre 41 wt.% et 49 wt.%). Les calculs sont effectués en utilisant le logiciel VolatileCalc (Newman & Lowenstern, 2002).....41

Figure III-2 : Solubilité en CO₂ dans les liquides haplo-kimberlitiques modélisée comme une fonction de la pression, pour une composition de liquide variant entre 0 et 41 wt.% SiO₂. Le liquide coexiste avec une phase fluide CO₂. Des points expérimentaux sont également reportés, dont les couleurs correspondent à la composition de la courbe de même couleur (d'après Moussallam et al., 2015).43

Figure III-3 : Conditions pression-température des points expérimentaux obtenus dans un système complexe anhydre en présence de CO₂, avec les températures du solidus de la péridotite anhydre avec CO₂ (Dasgupta, 2013) et sans CO₂ (Hirschmann, 2000). Les courbes de fusion des carbonates purs sont d'après Li (2015 ; CaCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃), Tao et al. (2013 ; FeCO₃) et Katsura & Ito (1990 ; MgCO₃).....44

Figure III-4 : Teneur en SiO₂ des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction (A) de la pression et (B) de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité.46

Figure III-5 : Teneur en Al₂O₃ des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction (A) de la pression et (B) de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité.47

Figure III-6 : Teneur (A) en MgO et (B) en FeO des liquides expérimentaux (coexistant avec olivine et orthopyroxène) comme une fonction de la température. Une distinction est faite entre les différents systèmes chimiques considérés et leur complexité. Les encadrés délimitent les points qui sont trop éloignés de la tendance globale affichée pour chaque oxyde.....48

Figure III-7 : Effet de la pression sur le rapport molaire CaO/MgO dans les liquides expérimentaux en équilibre avec olivine et orthopyroxène. Une distinction est faite entre les différents points expérimentaux en fonction de leur teneur en SiO₂.....49

Figure III-8 : Evolution de la teneur en SiO₂ en fonction de la teneur en H₂O des liquides expérimentaux aux teneurs nulles ou faibles (< 3 wt.%) en CO₂. Une distinction est faite entre les points expérimentaux basée sur (A) la température ou (B) la pression. La base de données expérimentales représentée est : Hirose & Kawamoto (1995), Gaetani & Grove (1998), Falloon & Danyushevsky (2000), Parman & Grove (2004), Grove et al. (2006), Liu et al. (2006), Tenner et al. (2012). Les points à 3.5 GPa sont de Tenner et al. (2012), dont les teneurs en CO₂ dans le liquide sont < 3 wt.%. Les liquides expérimentaux de Liu et al. (2006) à 1.1 GPa ont des teneurs en H₂O < 1 wt.%.53

Figure III-9 : Evolution de la teneur en SiO₂ en fonction de la teneur en CO₂+H₂O. Pour les deux figures, la base de données expérimentales représentée pour les systèmes riches en CO₂ et H₂O (« H₂O + CO₂ » en figure (A), « Systèmes complexes + H₂O en figure (B)) est : Thibault

et al. (1992), Brey et al. (2009), Foley et al. (2009), Girmis et al. (2011). (A) La base de données expérimentales représentée pour les points « H₂O » est : Hirose & Kawamoto (1995), Gaetani & Grove (1998), Falloon & Danyushevsky (2000), Parman & Grove (2004), Grove et al. (2006), Liu et al. (2006), Tenner et al. (2012). Les points à 3.5 GPa sont de Tenner et al. (2012), dont les teneurs en CO₂ dans le liquide sont < 3 wt.%. Les liquides expérimentaux de Liu et al. (2006) à 1.1 GPa ont des teneurs en H₂O < 1 wt.%. (B) Les points « Systèmes simplifiés » (CMS + CMAS) et « Systèmes complexes » représentent les liquides magmatiques anhydres obtenus en présence de CO₂.54

Figure III-10 : Evolution de la teneur en SiO₂ (wt.%) comme une fonction de la teneur en alcalins (Na₂O + K₂O) pour les liquides magmatiques avec (Na₂O + K₂O) > 3 wt.%. Une distinction est faite entre les expériences de Brey et al. (2011) et le reste des points expérimentaux concernés.55

Figure III-11 : Evolution de la teneur en SiO₂ en fonction de la teneur en CO₂ pour les systèmes simplifiés (CMS + CMAS) et complexes en présence de CO₂. La teneur en CO₂ est calculée par la différence à 100 du total des autres oxydes ou par bilan de masse. Un fit linéaire est également reporté pour chaque type de système, avec son équation correspondante.55

Figure III-12 : (A) Concentration en wt.% et (B) fraction molaire de SiO₂ du liquide coexistant avec un assemblage olivine-orthopyroxène, dans les expériences de Dasgupta et al. (2007). (B) Les fractions molaires en SiO₂(l) prédites par un mélange idéal (a=X) sont également reportées comme une fonction de la température, et calculées d'après les données thermodynamiques de Ghiorso et al. (2002 ; trait en tiretés), Holland & Powell (2011 ; trait en pointillés) et Massuyeau et al. (2015 ; trait plein). Le rapport a_{Ens}/a_{Fo} est considéré pour être égal à 1.56

Figure III-13 : Image en électrons rétrodiffusés représentant l'immiscibilité entre deux liquides stables de composition distincte : un liquide silicaté (SL) et un liquide carbonaté (CL). Le liquide silicaté est vitrifié, entouré par un liquide carbonaté microcristallisé.....57

Figure III-14 : Evolution de la teneur (A) en CO₂ et (B) en Al₂O₃ des liquides silicatés et carbonatés obtenus dans les expériences d'immiscibilité, comme une fonction de la teneur en SiO₂.58

Figure III-15 : Effet (A) de la pression et (B) de la température sur la teneur en SiO_2 des liquides immiscibles obtenus par Brooker & Kjarsgaard (2011). Les expériences ont été réalisées dans un système chimique initial identique (RB100) à (A) 1300°C , et à (B) 1.5 GPa.59

Figure III-16 : Evolution du coefficient de partage de (A) SiO_2 , (B) CO_2 et (C) Al_2O_3 entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur initiale en CO_2 du système pour les résultats expérimentaux d'immiscibilité de Brooker (1998) et Brooker & Kjarsgaard (2011).61

Figure III-17 : Coefficient de partage de divers oxydes : (A) Al_2O_3 , (B) FeO , (C) CaO , (D) MgO , (E) Na_2O , (F) K_2O entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction du coefficient de partage de SiO_2 pour les résultats expérimentaux d'immiscibilité.64

Figure III-18 : Evolution du coefficient de partage de SiO_2 entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur en K_2O dans le liquide silicaté, pour les expériences d'immiscibilité de Martin et al. (2012, 2013) à 1.7 GPa.65

Figure III-19 : Evolution du coefficient de partage de SiO_2 entre le liquide silicaté (LS) et le liquide carbonaté (LC) en fonction de la teneur en Na_2O dans le liquide silicaté, pour les expériences d'immiscibilité de Brooker & Kjarsgaard (2011) et Martin et al. (2013) à ~ 1.5 GPa.65

Figure III-20 : Solubilité du CO_2 dans les liquides expérimentaux de composition diverse comme une fonction de la fugacité de CO_2 de la phase fluide.67

Figure IV-1: Définition des notions thermodynamiques de système ouvert, fermé et isolé en fonction de la nature des échanges possibles avec leur environnement.72

Figure IV-2: Illustration des propriétés thermodynamiques : (A-B) G , (B-C) G^{XS} et (E-F) l'activité a_2 du composant 2 d'un liquide magmatique, dont la composition simplifiée est représentée par le mélange entre deux composants purs 1 et 2.82

Figure IV-3 : Illustration de la technique des inégalités utilisées dans la calibration du modèle thermodynamique de Berman & Brown (1984).90

Figure IV-4 : Comparaison des fits obtenus en utilisant ou non les incertitudes sur les données expérimentales. Comme un exemple concret du problème, des valeurs pour le coefficient

d'activité de SiO₂(l) (données comme $\ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})$) sont reportées avec leur incertitude ($\delta = 1\sigma$) comme une fonction de la fraction molaire $X_{\text{SiO}_2(l)}$, pour une température de 1200°C. Les valeurs des points expérimentaux sont arbitraires et ne servent que pour illustrer le propos. En aucun cas ces valeurs sont réelles. Deux types de fit sont calculés à partir de la formule suivante : $\ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})_{\text{calc}} = (W/RT) \cdot (1 - X_{\text{SiO}_2(l)})^2$, où W est une constante dont la valeur est reportée avec la courbe associée. La valeur de cette constante fut déterminée par la méthode des moindres carrés, dans un cas en pondérant par les incertitudes sur le $\ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)})_{\text{exp}}$ (courbe violette), dans l'autre en ignorant ces incertitudes (courbe rouge).95

Figure V-1 : P-T conditions of the experimental database used in this study, with solidus temperatures for different bulk compositions. The experimental data points correspond to 1) liquid-olivine-orthopyroxene equilibrium, and 2) immiscible carbonate-rich and silicate-rich liquids equilibrium. Solidus temperatures are from Wallace and Green (1988; "W.&G.1988"), Dalton and Presnall (1998a; "D.&P.1998"), Hirschmann (2000; "H.2000"), Brey et al. (2009; "B.2009"), Foley et al. (2009; "F.2009"), Brey et al. (2011; "B.2011"), Dasgupta (2013; "D.2013"), Keshav et al. (2011; "K.2011"), Keshav and Gudfinnsson (2013; "K.&G.2013"). The CMS-CO₂ solidus is calculated from the combination of the solidus temperatures of Dalton and Presnall (1998a), from 0 to 7 GPa, and Keshav et al. (2011) at higher pressures. The CMAS-CO₂ solidus is calculated from the combination of the solidus temperatures of Keshav and Gudfinnsson (2013), from 0 to 6.5 GPa, and Keshav et al. (2011) at higher pressures..... 134

Figure V-2 : (A-E, G) Silica activity as a function of silica content in experimental partial melts coexisting with olivine and orthopyroxene. (A) and (B) represent the experimental data in dry systems only, as a function of pressure and temperature respectively. (C) Comparison between nominally dry and hydrated experimental melts (all the experimental data are represented here). (D) Comparison between simple (CMS and CMAS) and dry quasi-natural systems. (E,G) Experimental data in dry systems sorted as a function of different oxide molar ratios: Ca/Mg (E) and (Na+K)/Mg (G). 135

Figure V-3 : (A) Comparison of the SiO₂ melt molar fraction calculated with our model to that measured in experimental melts coexisting with olivine and orthopyroxene. (B) Comparison of $RT \ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}} / \gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}})$ calculated with our model to that measured in immiscibility

experiments (i.e., $RT\ln(X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}}/X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}})$). The uncertainties on $X_{\text{SiO}_2(l)}$ and $RT\ln(X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}}/X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}})$ are reported as given from the experimental studies or, when unspecified, approximated by typical errors (see Supplementary Information Part 4b). 137

Figure V-4: Predicted evolution of silica activity as a function of $X_{\text{SiO}_2(l)}$ according to our model for various melt chemical compositions between carbonate end-members and silicate end-members. The molar composition of the carbonate is mentioned in the legend (see Table S5 and Supplementary Information Part 6 for composition and calculation details). (A) Evolution of the silica activity as a function of Ca/Mg ratio and water content in the carbonate melt at 1400°C (except for the light blue curve at 1600°C). The silicate end-member is a basaltic component, except for the pink dashed curve, representing the silica activity calculated with a basaltic component (see Table S5). (B) Evolution of the silica activity as a function of the (Na+K)/Mg ratio at 1400°C. The silicate end-member is a basaltic component (see Table S5). (C) Evolution of the silica activity as predicted by the model of Dasgupta et al. (2013) compared to that of our model using identical carbonate and silicate end-members (see Table S5). 138

Figure V-5: Evolution of melt silica content in (A-B) oceanic and (C) cratonic settings according to our model (see Table S5 and Supplementary Information Part 6 for composition and calculation details). (A) Melt evolution of dry (brown curve) and hydrous ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.1, 0.2$ and 0.5 ; blue curves) systems along a ridge adiabat with potential temperature $T_p = 1350^\circ\text{C}$, compared to ideal mixing (grey dashed curve) and the model of Dasgupta et al. (2013) (purple curve, dashed for extrapolation). The shaded regions for dry (light brown) and hydrous (blue) systems represent the regions where melt composition cannot be unequivocally predicted and where immiscibility may occur. Example of uncertainties on predicted silica content is reported as light green shaded area for the dry system (see Supplementary Information Part 4c). (B) Melt evolution of hydrous system ($\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 0.2$) for different potential temperatures (1250°C , 1350°C and 1450°C). (C) Melt evolution of dry (brown curve) and hydrous (blue curves) systems along a cratonic geotherm (Fig. S7), compared to the model of Russell et al. (2012) (purple curve). 139

Figure V-6 : (A) Illustration du principe du calcul de la nouvelle composition d'un point expérimental à partir de sa composition originale en utilisant les incertitudes (1σ) associées. (B)

Zoom sur la boîte compositionnelle à l'intérieure de laquelle le point expérimental peut bouger.
..... 172

Figure V-7 : Algorithme décrivant la structure du programme permettant la calibration de THERMantle, et les différentes étapes de calcul entreprises. Les données (expérimentales et thermodynamiques) en gras soulignées dans l'encadré de l'étape 1 sont les données pouvant varier à l'intérieur de leur incertitude..... 173

Figure V-8 : Comparaison des fractions molaires de (A) SiO₂ et (B) MgO dans le liquide calculé avec THERMANTLE à celles mesurées dans les liquides expérimentaux coexistant avec l'olivine et l'orthopyroxène. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10)..... 181

Figure V-9 : Comparaison des fractions molaires de CO₂ dans le liquide calculé avec THERMantle à celles mesurées dans les liquides expérimentaux pour les données (A) fluide-liquide et (B) redox. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10)..... 182

Figure V-10 : Comparaison de (A) $\ln(X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}}/X_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}})$ (i.e. $\ln(\gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{CL}}/\gamma_{\text{SiO}_2(l)}^{\text{SL}})$) et (B) $\ln(X_{\text{CO}_2(l)}^{\text{SL}}/X_{\text{CO}_2(l)}^{\text{CL}})$ (i.e. $\ln(\gamma_{\text{CO}_2(l)}^{\text{CL}}/\gamma_{\text{CO}_2(l)}^{\text{SL}})$) calculés avec THERMantle à ceux mesurés dans les expériences d'immiscibilité. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10)..... 183

Figure V-11 : Comparaison de $\ln(X_{\text{CaO}(l)}^{\text{SL}}/X_{\text{CaO}(l)}^{\text{CL}})$ (i.e. $\ln(\gamma_{\text{CaO}(l)}^{\text{CL}}/\gamma_{\text{CaO}(l)}^{\text{SL}})$) calculé avec THERMantle à celui mesuré dans les expériences d'immiscibilité. Les incertitudes sont reportées sur les valeurs mesurées, et sont définies dans la section V.3.4. (étape 10)..... 184

Figure VI-1: Diagramme TAS (Na₂O+K₂O vs SiO₂) représentant la composition globale des liquides de type kimberlite et OIB (« Ocean Island Basalt »). L'ensemble des points jaunes (kimberlite) et rouges (OIB) sont issus de la base de données GEOROC (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/georoc/>). A partir de cette base de données, les kimberlites furent sélectionnées en considérant une teneur en MgO > 12 wt.%. 190

Figure VI-2: Classification des kimberlites en deux groupes : Groupe I et Groupe II, comme une fonction de leur composition (A) en éléments majeurs et (B) en éléments en trace. La

composition des kimberlites de Groupe I et Groupe II est reportée d'après les estimations de Becker & le Roex (2006).191

Figure VI-3 : Conditions pression-température des différents géothermes utilisés dans cette étude. Les géothermes de craton du Kaapvaal et Baltique (« Baltic ») (courbes oranges en trait plein) sont définis à partir de Artemevia (2009), avec un géotherme intermédiaire défini (courbe orange en tiretés). Les traits oranges en pointillés indiquent des géothermes adiabatiques caractérisés par leur température potentielle (ici, $T_p = 1280^\circ\text{C}$ et 1480°C). Les solidus de la péridotite carbonatée en présence de H_2O modifié à partir de Wallace & Green (1988) (courbe violette ; plus de détails dans la légende de la figure II-6) et de la péridotite anhydre (courbe noire ; Hirschmann, 2000) sont reportés. La base de données expérimentales utilisée pour la calibration du modèle $a_{\text{SiO}_2(l)}$ est également représentée (modifiée d'après Massuyeau et al. (2015) ; annexe n°2).196

Figure VI-4 : Structure du craton en deux couches, avec une première couche entre 60 et 160 km de profondeur, très appauvrie, et une seconde couche entre 160 et 250 km de profondeur qui est beaucoup moins appauvrie.200

Figure VI-5 : Evolution de (B,C) la teneur en SiO_2 des liquides magmatiques au niveau des cratons comme une fonction (A) des conditions pression – température définies pour le géotherme du craton de Kaapvaal et celui du craton Baltique, et en considérant également un géotherme intermédiaire (seulement pour (B)). (B) La teneur en CO_2 et H_2O du bulk est fixé à 100 ppm. (C) La teneur en CO_2 et H_2O du bulk est variable : 200 ppm CO_2 – 200 ppm H_2O , 448.5 ppm CO_2 – 460 ppm H_2O , et 697 ppm CO_2 – 720 ppm H_2O202

Figure VI-6 : (A) Conditions pression-température des géothermes appliqués pour les cratons et les points chauds afin de calculer (B) l'évolution de la teneur en SiO_2 dans le liquide magmatique comme une fonction de la pression (ou profondeur). Les limites inférieures et supérieures de l'enveloppe définie pour le craton sont déterminées en utilisant les géothermes du craton Baltique et du craton du Kaapvaal, respectivement (figure VI-3). Les limites inférieures et supérieures de l'enveloppe définie pour le point chaud sont déterminées en utilisant les géothermes adiabatiques définis à $T_p = 1280^\circ$ et 1480°C , respectivement (figure VI-3).205

Figure VI-7 : Evolution de la teneur en SiO₂ dans le liquide magmatique comme une fonction de la pression (ou profondeur) au niveau des points chauds. La composition du liquide magmatique est calculée pour deux profils adiabatiques différents : 1280°C et 1480°C.206

Figure VI-8 : Spectres moyens des éléments en trace normalisés au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989) d'une kimberlite de Groupe I (« B & LR 2006 » ; Becker & le Roex, 2006) et d'une OIB (Sun & McDonough, 1989). Le spectre « OIB calculated » est calculé à partir des éléments en trace de la kimberlite de Groupe I (Becker & le Roex, 2006) selon 3 étapes : **1** – la concentration C_i^0 en éléments en trace (i) de la source asthénosphérique est calculée en utilisant les coefficients de partage entre la kimberlite et la péridotite (Keshav et al., 2005) selon la formulation suivante : $C_i^0 = (X_K + (1 - X_K) * D_i)$ où X_K (~ 0.0078) est la fraction de kimberlite déduite du modèle thermodynamique à ~8 GPa et en considérant les proportions minéralogiques suivantes : 60% olivine, 5% orthopyroxène, 18% clinopyroxène, 17% grenat (Hirschmann et al., 2009) ; **2** – à partir de la concentration des éléments en trace dans la source et de la formule précédente, la concentration dans les OIB est calculée en utilisant les coefficients de partage entre l'OIB et la péridotite (Dixon et al., 2008), avec une fraction de liquide $X_{OIB} = 0.053$, et en considérant les proportions minéralogiques suivantes : 60% olivine, 20.8% orthopyroxène, 12.5% clinopyroxène, 6.7% grenat (Hirschmann et al., 2009)208

Figure VI-9 : Schéma illustrant la relation « génétique » entre la formation des kimberlites et les OIB, qui partagent la même source asthénosphérique.....209

Liste des tables

Table IV-1: Différents potentiels thermodynamiques pour décrire l'état d'équilibre d'un système thermodynamique.	74
Table IV-2: Principaux modèles thermodynamiques et semi-empiriques des liquides magmatiques. Les intervalles de pression et de température donnés pour chacun des modèles cités dans ce tableau correspondent à des estimations, basées sur les propos des auteurs ou sur les applications que les modèles visent.	87
Table V-1 : Experimental database used in this study. The experiments labelled in italics referred to the systems considered as 'quasi-natural' in the text.	131
Table V-2 : Optimized Margules parameters for the calculation of the silica activity coefficient ($\gamma_{\text{SiO}_2(l)}$) (Eq. 86), and associated uncertainties (1σ).	133
Table V-3 : Paramètres de Margules W , $H^*_{\text{CO}_2(l)}$ et $S^*_{\text{CO}_2(l)}$ optimisés au cours de la calibration du modèle.	179
Table VI-1 : Rapport de concentrations des éléments en trace dans les kimberlites de Groupe I et de Groupe II (d'après Becker & le Roex, 2006).	192
Table VI-2 : Comparaison des paramètres de Margules et des propriétés thermodynamiques volumiques du composant $\text{SiO}_2(l)$ ($V_{0,\text{SiO}_2(l)}$, $\kappa_{0,\text{SiO}_2(l)}$, et $\kappa'_{0,\text{SiO}_2(l)}$) utilisés pour le modèle $a_{\text{SiO}_2(l)}$ entre la calibration de Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.) et la nouvelle calibration.	197
Table VI-3 : Composition des pôles silicatés et carbonatés utilisés pour définir la composition du liquide dans le calcul de l'activité de $\text{SiO}_2(l)$ comme une fonction de la pression.	198

Annexes

Annexe n°1

Principaux symboles utilisés dans le manuscrit. Les unités affichées entre parenthèses sont celles utilisées au cours des calculs thermodynamiques.

$SiO_2(l)$	Composant SiO_2 du liquide magmatique
$Al_2O_3(l)$	Composant Al_2O_3 du liquide magmatique
$MgO(l)$	Composant MgO du liquide magmatique
$CaO(l)$	Composant CaO du liquide magmatique
$CO_2(l)$	Composant CO_2 du liquide magmatique
$CO_2(fl)$	Composant CO_2 d'une phase fluide
Mg_2SiO_4	Forsterite
$Mg_2Si_2O_6$	Enstatite
$CaMgSi_2O_6$	Diopside
C^0	Graphite/Diamant
(l)	Phase liquide
(fl)	Phase fluide
$D_i^{a/b}$	Coefficient de partage de i entre une phase a et une phase b
δ	Incertitude
R	Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$^\circ$	Etat de référence du paramètre thermodynamique
$*$	Etat standard du paramètre thermodynamique
T	Température (K)
T°	Température ambiante, 298.15 K
P	Pression (bar)
P°	Pression ambiante, 1 bar
G_i	Energie libre de Gibbs molaire partielle du composant i ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
H_i	Enthalpie molaire du composant i ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
S_i	Entropie molaire du composant i ($\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$V_{T,i}$	Volume molaire du composant i à T ($\text{J}.\text{bar}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
ΔG	Changement de l'énergie libre de Gibbs à T, P pour une réaction donnée ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
ΔG^*	Changement de l'état standard de l'énergie libre de Gibbs à T, P pour une réaction donnée ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
K	Equilibrium constant for a given reaction
μ_i	Potentiel chimique du composant i ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
X_i	Fraction molaire du composant i
a_i	Activité du composant i
γ_i	Coefficient d'activité du composant i
G^{mix}	Energie libre de Gibbs de mélange ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
G^{id}	Energie libre de Gibbs idéale ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
G^{XS}	Energie libre de Gibbs d'excès ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
W	Paramètre de Margules ($\text{J}.\text{mol}^{-1}$)
f_i	Fugacité du composant i (bar)

Annexe n°2

Base de données expérimentales utilisée pour calibrer le modèle CMAS-CO2. Les études expérimentales légendées en italique réfèrent à des systèmes complexes dans le texte, alors que les autres études sont réalisées dans des systèmes simplifiés CMS-CMAS. Les nouvelles études expérimentales ajoutées par rapport à la base de données dans Massuyeau et al. (2015 ; partie V.2.) sont légendées en gras. *Etude supprimée dans la nouvelle base de données, suite à la non-reproductibilité de ces expériences dans Martin et al. (2013).

A: Al₂O₃, C: CaO, Cr: Cr₂O₃, F: FeO, Ir: IrO₂, K: K₂O, M: MgO, Mn: MnO, N: Na₂O, Ni: NiO, P: P₂O₅, S: SiO₂, T: TiO₂

Study	Temperature (°C)	Pressure (Gpa)	System	Equilibrium	Number of experiments
Gudfinnsson & Presnall 1996	1495 - 1615	2.4 - 3.4	CMAS	CL	6
<i>Walter & Presnall 1994</i>	<i>1255 - 1594</i>	<i>1 - 3.5</i>	<i>NCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>26</i>
<i>Trønnes et al. 1992</i>	<i>1700 - 1900</i>	<i>4 - 8</i>	<i>NFCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>3</i>
<i>Canil 1992</i>	<i>1650 - 1750</i>	<i>4.5 - 6.3</i>	<i>NFCrCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>3</i>
<i>Takahashi 1986</i>	<i>1325 - 1550</i>	<i>1 - 3</i>	<i>NFTCrMnCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>2</i>
Baker & Stolper 1994	1270 - 1390	1	NFTCrMnCMAS	CL	7
Falloon et al. 2008	1260 - 1385	1 - 1.5	NFTCrMnCMAS	CL	9
<i>Wasylenki et al. 2003</i>	<i>1270 - 1390</i>	<i>1</i>	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>17</i>
<i>Schwab & Johnston 2001</i>	<i>1270 - 1390</i>	<i>1</i>	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>20</i>
<i>Hirose & Kushiro 1993</i>	<i>1250 - 1525</i>	<i>1 - 3</i>	<i>NKFTCrMnCMAS</i>	<i>CL</i>	<i>26</i>
Walter 1998	1515 - 1835	3 - 7	NKFTCrMnCMAS	CL	10
<i>Hirose & Kawamoto 1995</i>	<i>1100 - 1350</i>	<i>1</i>	<i>NKFTCrMnCMAS-H₂O</i>	<i>CL</i>	<i>8</i>
<i>Tenner et al. 2009</i>	<i>1380</i>	<i>3</i>	<i>NKFTCrMnCMAS-H₂O</i>	<i>CL</i>	<i>1</i>
<i>Gaetani & Grove 1998</i>	<i>1170 - 1370</i>	<i>1.2 - 2</i>	<i>NKFTPCrMnCMAS-H₂O</i>	<i>CL</i>	<i>19</i>
Grove et al. 2006	1020	1.2	NKFTCrMnCMAS-H₂O (Ni)	CL	1
Falloon & Danyushevsky 2000	1350 - 1600	1.5 - 2.5	NKFTPCrMnCMAS-H₂O (Ni)	CL	24
Parman & Grove 2004	1175 - 1500	1.5 - 2	NKFTPCrMnCMAS-H₂O (Ni)	CL	12

Moore & Wood 1998	1300 - 1600	3	CMS-CO ₂	CL	8
Dalton & Presnall 1998a	1405 - 1505	6	CMAS-CO ₂	CL	5
Dalton & Presnall 1998b	1245 - 1430	3 - 7	CMAS-CO ₂	CL	6
Gudfinnsson & Presnall 2005	1340 - 1800	3.2 - 8	CMAS-CO ₂	CL	22
Keshav et al. 2011	1525 - 1675	10 - 14	CMAS-CO ₂	CL	5
Keshav & Gudfinnsson 2013	1330 - 1390	1.1 - 1.7	CMAS-CO ₂	CL	3
Keshav & Gudfinnsson 2014	1500 - 1950	8 - 12	CMAS-CO₂	CL	15
Novella et al. 2014	1225 - 1560	2.1 - 3	CMAS-CO ₂	CL	19
Moore 2012	1200 - 1400	3	NCMAS-CO ₂	CL	13
Litasov & Ohtani 2009	1420 - 1600	10.5	NCMAS-CO ₂	CL	3
Stagno & Frost 2010	1100 - 1600	2.5 - 11	FCMAS-CO ₂ (Ir)	CL, redox	23
Liu et al. 2006	1180-1317	1.1	NCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	37
Ryabchikov et al. 1989	1400 - 1450	5	NKFCMAS-CO ₂	CL	3
Ghosh et al. 2009	1550 - 1560	12.5 - 13.5	NKFTCrMAS-CO ₂	CL	2
Ghosh et al. 2014	1600 - 1700	10 - 12.5	NKFTCrMAS-CO ₂	CL	3
Dasgupta et al. 2007	1300 - 1600	3	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	19
Dasgupta & Hirschmann 2007a	1200 - 1260	6.6	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	7
Dasgupta & Hirschmann 2007b	1330 - 1360	6.6	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	2
Dasgupta et al. 2013	1300 - 1750	2 - 5	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	29
Rohrbach & Schmidt 2011	1575	10	NFTCrMAS-CO ₂ (Ni)	CL	1
Mallik & Dasgupta 2013	1375	3	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	6
Mallik & Dasgupta 2014	1375	3	NKFTCrMnMAS-CO ₂	CL	8
Tenner et al. 2012	1200 - 1450	3.5	NKFTCrMnMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	16
Dalton & Wood 1993	1300	2.8 - 3	NKFTPCrMnMAS-CO₂ (Ni)	CL	2
Brey et al. 2008	1300 - 1700	6 - 10	NKFTPCrMnMAS-CO ₂ (Ni)	CL	22
Brey et al. 2011	1200 - 1700	6 - 10	NKFTPCrMnMAS-CO ₂ (Ni)	CL	15
Foley et al. 2009	1090 - 1290	4 - 6	NKFTCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	12

<i>Thibault et al. 1992</i>	1100	3	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	CL	1
<i>Girnis et al. 2011</i>	1400 - 1800	6 - 10	NKFTPCrCMAS-CO ₂ ,H ₂ O (Ni)	CL	11
<i>Brey et al. 2009</i>	1200 - 1600	6 - 10	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O (Ni)	CL	6
Brooker et al. 2001	1175 - 1600	1.1 - 2.7	NCMAS-CO₂,F	FL	26
<i>Pan et al. 1991</i>	1300 - 1600	1 - 1.5	NKFTCMAS-CO ₂	FL	13
<i>Morizet et al. 2014</i>	1250	0.056 - 0.308	NKFCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	6
<i>Thibault & Holloway 1994</i>	1200 - 1600	0.1 - 2	NKFTMnCMAS-CO ₂	FL	16
<i>Brey & Ryabchikov 1994</i>	1320 - 1500	0.5 - 3	NKFTCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	10
<i>Stolper & Holloway 1988</i>	1200	0.01 - 0.1531	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	6
<i>Brey et al. 1991</i>	1650 - 1700	2 - 4	NKFTPCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	3
<i>Botcharnikov et al. 2005</i>	1150 - 1200	0.2 - 0.5	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	12
<i>IaconoMarziano et al. 2008</i>	1100 - 1150	0.213 - 0.214	NKFTPCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	6
<i>Shishkina et al. 2010</i>	1250	0.05 - 0.5	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	27
<i>Vetere et al. 2011</i>	1250	0.05 - 0.4	NKFTMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	16
<i>Pawley et al. 1992</i>	1200	0.0495 - 0.1496	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	9
<i>Dixon et al. 1995</i>	1200	0.031 - 0.098	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	9
<i>Jendrzewski et al. 1997</i>	1200 - 1300	0.025 - 0.195	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	11
<i>Lesne et al. 2011</i>	1200	0.0269 - 0.2059	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	12
<i>Brooker et al. 2011</i>	1100 - 1275	0.1 - 0.202	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	17
<i>Moussallam et al. 2014</i>	1185 - 1300	0.0489 - 1.5	NKFTPMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	30
<i>Shishkina et al. 2014</i>	1200 - 1250	0.1 - 0.5	NKFTPCrMnCMAS-CO ₂ ,H ₂ O	FL	34
Keshav & Gudfinnsson 2013	1420 - 1425	2	CMAS-CO₂	LL	2
Novella et al. 2014	1400 - 1500	2 - 2.6	CMAS-CO₂	LL	19
<i>Brooker & Kjarsgaard 2011</i>	1225 - 1700	1 - 2.5	NCAS-CO ₂	LL	29
<i>Lee & Wyllie 1996</i>	1350 - 1450	2.5	NCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Brooker & Hamilton 1990</i>	1225	1.5	NKCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Massuyeau et al. (this study)</i>	1300 - 1400	3	NKFCMAS-CO ₂	LL	8

<i>Martin et al. 2012</i>	1220	1.7	NKFTPCMAS-CO ₂	LL	7
<i>Martin et al. 2013</i>	1160 - 1260	1 - 3.2	NKFTPCMAS-CO ₂	LL	12
<i>Dasgupta et al. 2006*</i>	1225 - 1375	3	NKFTCrMnCMAS-CO ₂	LL	5
<i>Brooker 1998</i>	1250 - 1300	2.5	NKFTPCrMnCMAS-CO _{2,F}	LL	16
				TOTAL	893

Annexe n°3

Couches de liquides magmatiques forms par la convection mantellique et l'acuité de la LAB (« Lithosphere Asthenosphere Boundary »)

Cette annexe correspond à un article récemment soumis à la revue Nature (Richard et al., submitted).

Dans cet article, un modèle d'écoulement bi-phasique (une phase liquide et une phase solide) est utilisé pour décrire la ségrégation du liquide magmatique au sein du manteau asthénosphérique convectif. Les processus pétrologiques à l'origine de la fusion du manteau asthénosphérique en présence de CO₂-H₂O sont ici considérés et la composition du liquide magmatique est décrite en utilisant le modèle thermodynamique permettant de calculer l'activité de la silice dans le liquide (Massuyeau et al., 2015 ; partie V.2. dans le manuscrit). La composition du liquide magmatique permet de prédire le taux de fusion en fonction de la profondeur. Cette grandeur est alors utilisée dans le modèle d'écoulement bi-phasique afin de prédire des accumulations de faibles fractions de liquide riche en CO₂-H₂O au niveau de la LAB, expliquant ainsi les discontinuités géophysiques (sismiques et magnétotelluriques) caractéristiques de ces régions du manteau.

Melt-rich layers triggered by mantle convection and the sharpness of the Lithosphere-Asthenosphere Boundary

Guillaume Richard^{1,2,3}, Malcolm Massuyeau^{1,2,3}, Fabrice Gaillard^{1,2,3}.

¹Université d'Orléans, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

²CNRS/INSU, ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

³BRGM, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

The Earth's mantle thermal convection superficial expression is a dozen of lithospheric plates but the mechanisms underlying the formation and the shifting of these plates remains enigmatic in many ways¹. Recent advances² have been made to explain the formation of the plate lateral boundaries, but the origin and nature of the lower boundary commonly named Lithosphere-Asthenosphere Boundary (LAB) is still a matter of debate. Seismic^{3,4,5,6} and electrical⁷ imaging displays localized discontinuities with variable amplitudes that most likely feature the LAB. Such data suggests that mantle melts are present at the LAB but the melt volume fraction necessary to fit strong seismic discontinuities is too high (~3%) regarding our present knowledge of asthenospheric degree of melting⁸ (e.g. <0.5%). Here, we demonstrate that the LAB geophysical signals can be formed by the accumulation through simultaneous compaction and percolation of incipient CO₂-rich melts within the asthenosphere. A necessary condition is upwelling motion in the Asthenosphere^{9,10}. We simulate the melt segregation using a two-phase description¹¹ of an upper mantle upwelling region taking into account petrological processes¹² that are, from the deepest to the shallowest: redox melting (diamond oxidation) producing CO₂-rich melts, silicate assimilation by the uprising melt causing an increase in both viscosity and density of the melt at 150-100 km depth and eventually, the freezing of CO₂-rich melts at about 60 km. Decompression-melting and percolation processes results in melt-rich kilometer thick layers (with ca 0.5-5 % of melts) at the LAB depth and deeper, matching well seismic^{5,6,13,14} and magneto-telluric⁷ observations. Conversely, in mantle regions that are not affected by such upwelling processes, no melt accumulation is expected implying, locally, a very weak geophysical signal from the asthenosphere as observed in areas characterized by quiescent geodynamics¹⁵, including cratons.

The Lithosphere-Asthenosphere Boundary (LAB) corresponds to the transition from a rigid plate to an underlying soft asthenosphere. The modalities of this transition, in particular the degree of mechanical decoupling between the two layers, are key to understand the, to date, unique mode of thermal convection that takes place in the Earth's interior¹. To picture this region, several types of geophysical data can be used. Seismic studies have been historically the first tool available³. They mainly identify a marked velocity discontinuity at depths coinciding with the LAB, the Gutenberg (G) discontinuity^{3,4,5,6}. It has been attributed to several ingredients being, a small amount of melting^{5,6,7,8,13,14}, water^{8,14,16} and grain size reduction of minerals^{17,18}. Recent seismic

data^{13,14,15} are consistent with an intermittent layer of asthenospheric partial melt residing at the base of the lithosphere with an enhanced signal near up-welling region featured by intraplate volcanism⁴.

Magneto-telluric surveys also indicate an intermittent feature. Beneath the edge of the Cocos plate (offshore of Nicaragua) a high-electrical conductivity layer confined to depths of 45 to 70 kilometres is observed⁷ whereas under central Pacific no such a signal is detected¹⁵. This intermittent features of the LAB has also been extended to older lithospheres¹⁹. All together these data strongly suggest the presence of melt sporadically distributed at depths ranging from 45 to 90 km below the oceanic sea-floor implying that both the abundance of melts and their depths of ponding are not basically related to the lithospheric ages as expected from half-space cooling models.

At the depth of the LAB, petrological models predict that temperatures are lower than the solidus of volatile-free peridotites. Water and particularly, carbon dioxide, can trigger incipient melting in the asthenosphere, that is, small amounts of melts (< 0.5 vol.%). Even if it could dramatically affect the strength of mantle rocks, such a tiny amount of melt is difficult to reconcile with the sharp and localized S-waves velocity drop commonly observed in the low velocity zone⁸. Incorporating incipient melts in a large scale geophysical picture is challenging mainly because they undergo complex changes in chemical composition evolving from molten carbonate to molten silicate as they interact with the solid peridotite during their rise through the mantle²⁰. Our recent thermodynamic model¹² takes into account this complexity and allows us to model the dynamic of incipient melting in the asthenosphere (Fig. 1). Diamonds (C) destabilization produces incipient melts above 250 kilometres depth, eg. small amounts of CO₂-rich melts, which freeze at ~60 km depth, where a decarbonation reaction, the ledge, prevents melt percolation in the shallow lithosphere²¹. In a typical mantle (448 ppm CO₂, 460 ppm H₂O) far from ridges and subduction zones, equilibrium melt content ranging from 0.01% vol and 0.5% vol is expected (see Methods). Such melt distributions derived from petrological model is, however, an incomplete description of the dynamics of asthenospheric melting because a proper description of melt migration processes is missing. Indeed, as long as they are lighter than the surrounding mantle²², melts can percolate along grain boundaries and travel upward while the rocky matrix is compacting²³.

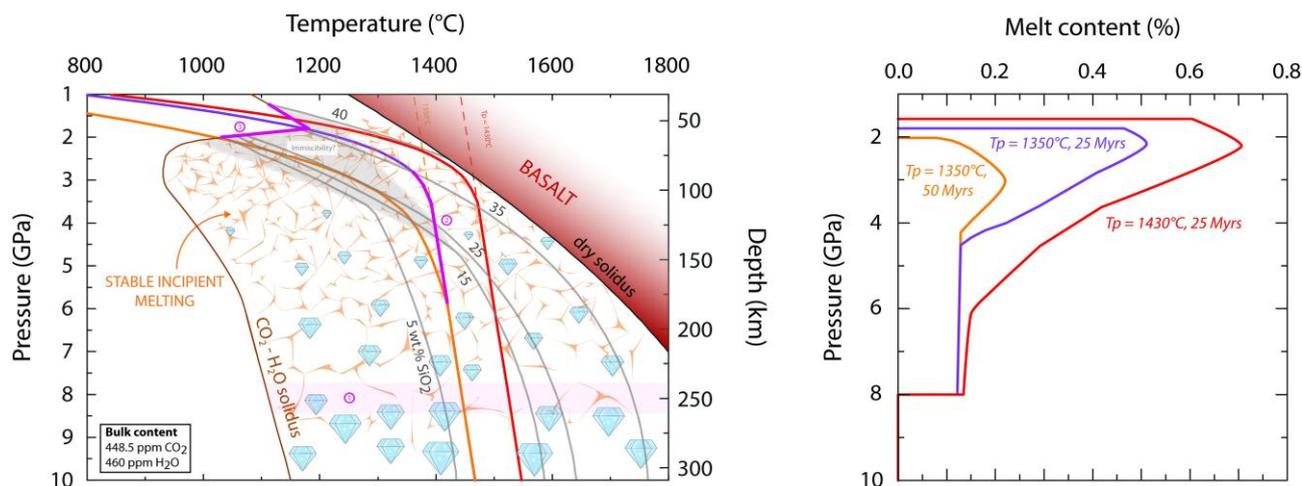


Figure 1. Asthenospheric mantle Solidus Temperature. a) Brown and Gray lines display the mantle solidus temperature for different SiO₂ contents. Red lines are geotherms corresponding at different ages of the lithosphere (assuming an adiabatic gradient and relevant potential temperatures in asthenosphere and using sudden half-space cooling model for a given oceanic plate age (assuming a thermal diffusivity of 1 mm²s⁻¹) in lithosphere. b) Equilibrium melt fraction predicted by Massuyau et al.¹² along the corresponding geotherms displayed in Fig1.a). Orange and blue profiles (corresponding respectively to a 50 My and a 25 years old lithosphere) are used as input forcing term in experiments shown in figures 2. and 3.

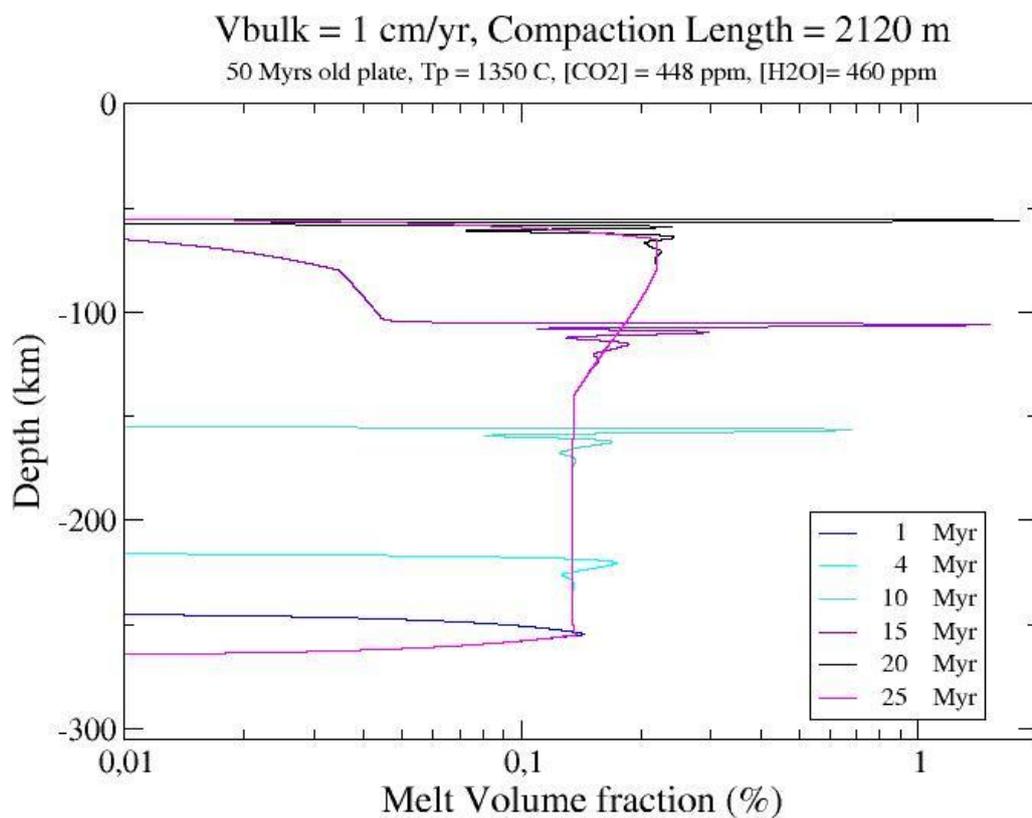
To model the percolation of carbon-rich melt in the upper mantle, we have built upon the two-phase flow continuum theory¹¹. Mantle rocky matrix and carbon-rich melts are described as two viscous fluids with composition-dependent density and viscosity for the melt. We have computed melt density and viscosity profiles based on the melt composition changes along the intraplate geotherms shown in Fig.1. These melt density-viscosity profiles were then used as inputs for our two-phase flow model.

Our model aims at the areas of the sublithospheric mantle that are passively (adiabatically) upwelling far from plate boundaries^{9,10}. Results of numerical experiments with input parameters corresponding to typical oceanic mantles are displayed in Figure 2. Colored profiles illustrate the temporal evolution of melt volume fraction in an area which is slowly upwelling (at 1 cm/yr) from 300 km depth to the base of the lithosphere along a geotherm corresponding to a 50 My old lithosphere (Fig 2.a)). When it crosses the RedOx melting depth (260 km depth)²¹, melt fraction increases to 0.15% vol. Then, the mantle continues to melt, due to CO₂-rich melts assimilating silicates while ascending. In the partially molten region, the melt goes upward faster than the matrix (because of positive density contrast²²) and a peak of melt fraction is formed. In two-phase flow theory, these peaks are called compaction waves²³. They are the result of the decrease in permeability above the melt-bearing region. This permeability drop slows down the upward melt motion, i.e., melt can hardly penetrate in a not-yet molten region. During the mantle up-welling, more waves develop and the amplitude of the leading one reaches almost 2% vol when it reaches the ledge formed by the crystallization front at 60 km depth²⁴. Because of this ledge, the melt wave train eventually solidifies and a steady state takes place, where only a small increase of melt fraction just below the ledge is observed.

It is worth noting that melt rich-layers can be formed in the up-welling asthenosphere without giving rise to volcanoes at the surface because of the ledge that freezes ascending melts and

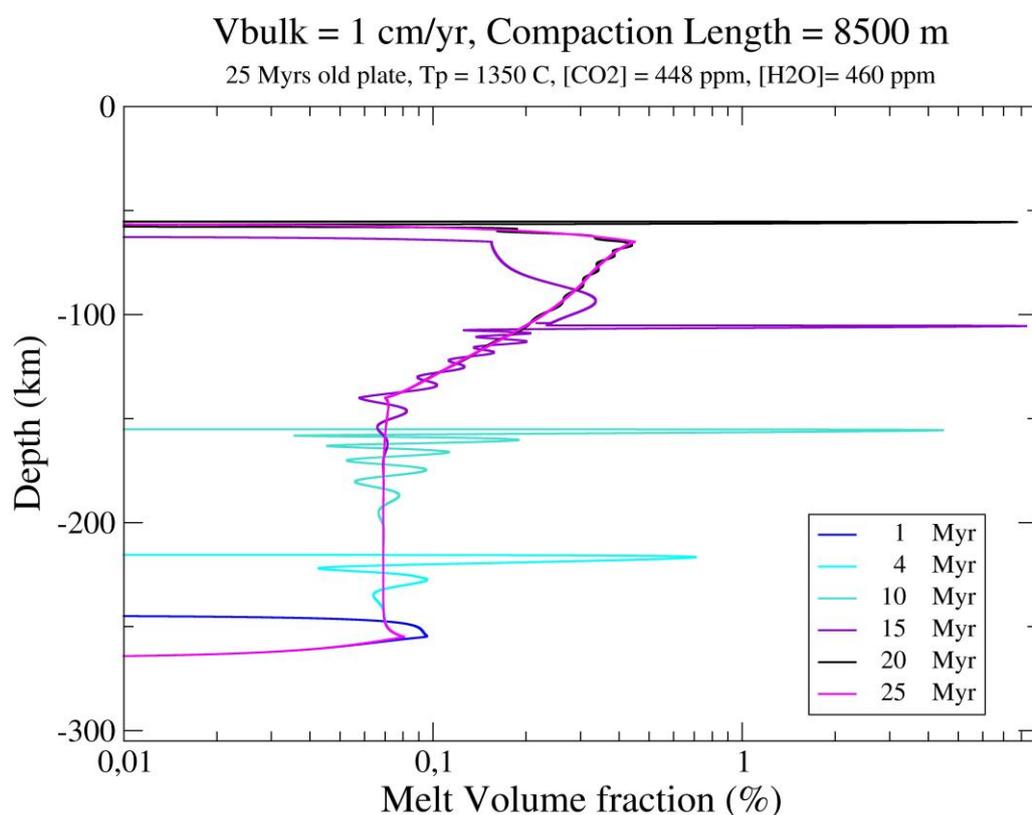
constitutes an impermeable boundary. However, melt accumulation triggers overpressure (or effective pressure) that could eventually reach the critical stress necessary to open dikes and allow melt to reach the surface. The value of this critical stress is still under investigation²⁵ but a threshold of ~ 50 MPa is commonly used²⁶. The effective pressure experienced by the melt (Fig. 3 a) is seen to remain below this threshold in most cases, but we identified cases where diking and eruptions are expected. Typically below a 25 My old plates when a melt fraction of 8% vol is reached (Fig. 2 b) the overpressure at the LAB goes up to 60 MPa (Fig. 3 b). Below such young lithospheres that are hot, higher degree of melting (less CO₂-rich melt) produces larger fluid overpressure (Fig. 2-3 b). In this case the diking threshold can be overreached and produce seamounts volcanism observed at the surface²⁷.

When local tectonics stresses (horizontal normal stress) is large (for example near subduction zone) it sums up with the effective pressure and the threshold can be reached²⁵ for small melt fractions of



CO₂-richer melt leading to the formation of petit spot volcanism²⁸.

a)



b)

Figure 2. Temporal evolution of melt concentration in a typical upper mantle. a) Snapshots of Melt concentration at different stages (times) of the ascent at 1 cm/yr of an area of the Earth's mantle below a 50 My old lithosphere (orange curve in Fig1.a)). b) Snapshots of Melt concentration at different stages (times) of the ascent at 1 cm/yr of an area of the Earth's mantle below a 25 My old lithosphere (blue curve in Fig1.a)). Melt fraction can reach up to 9% vol.

The two main parameters controlling the dynamics of a LAB melt layer are the compaction length and the ascending velocity of the mantle. The compaction length $\lambda = \sqrt{\frac{\eta_s k(\Phi_0)}{\eta_f \Phi_0}}$ is the characteristic length of any two-phase flow processes. It involves all the properties of the two phases excepted density. Here, mantle rocks viscosity η_s can be fixed to 10^{21} (Pa s) in the asthenosphere and 10^{22} (Pa s) in the lithosphere and the background melt volume fraction Φ_0 to 0.12 %vol. Mantle permeability $k(\Phi) = k_0 \Phi^n$ and melt viscosity η_f are less constrained parameters. In the typical mantle case presented in Figure 2, we have set $k_0 = 5 \cdot 10^{-10}$ (m^2), $n=3$ and $\eta_f = 0,01$ (Pa s) which induces a compaction length λ of roughly 2 kilometers. When we make experiments with other values of this parameters to take into account their uncertainties, we see an up to a fivefold increase of the compaction length. Increasing the compaction length generates thicker traveling melt layers (waves) and can increase the maximum melt fraction at the LAB up to 10%vol (Fig. 3). Additionally, at larger compaction lengths more secondary waves are observed.

The ascending velocity of the mantle (bulk velocity) depends strongly on the geometry of the mantle thermal convection flow: it can increase in the vicinity of mantle plumes or ridges and can turn downwards near subduction zones. In fast upwelling regions, decompression melting occurs faster and becomes similar to the Darcy velocity of the melt ($\Phi(v_f - v_s) = \frac{k(\Phi)}{\eta_f} \delta\rho g \sim 2 \text{ cm/yr}$). It thus participates to the opening of the permeability and the melt upward percolation is less impeded. Consequently the amplitude of the melt waves are smaller (Fig. 4). As expected since they are carried by a faster mantle rocky matrix, the partially molten layers take less time to travel from the depths of their generation (250 km depth) to the bottom of the lithosphere.

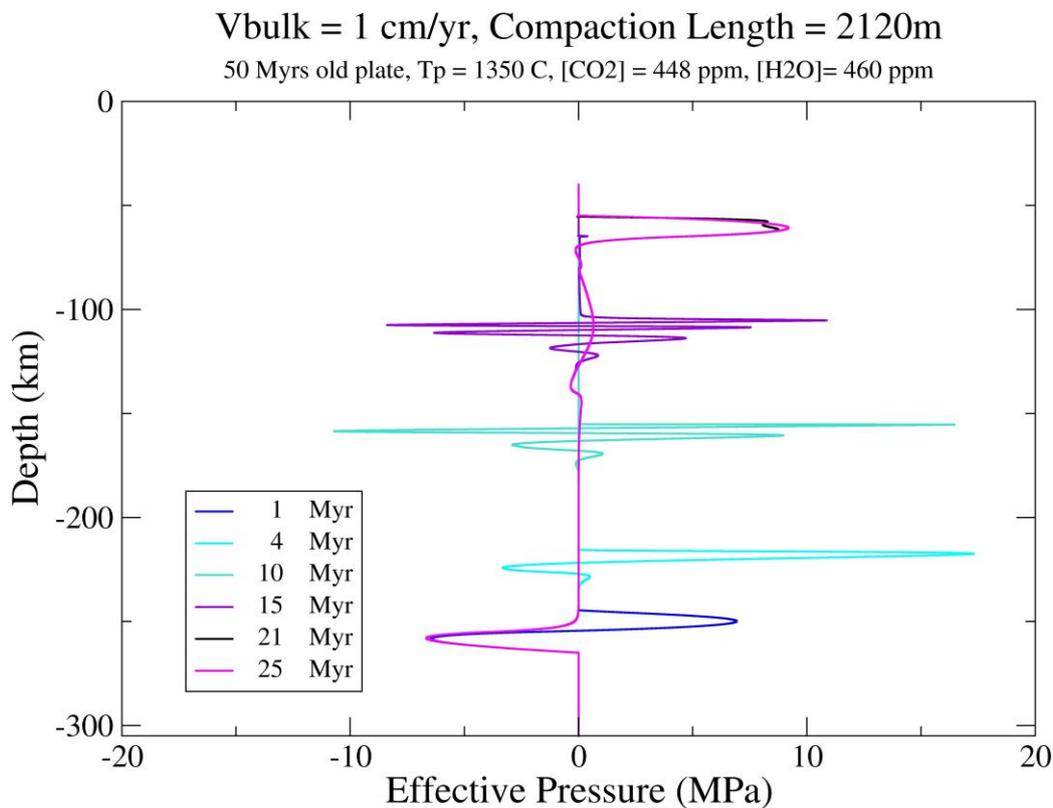
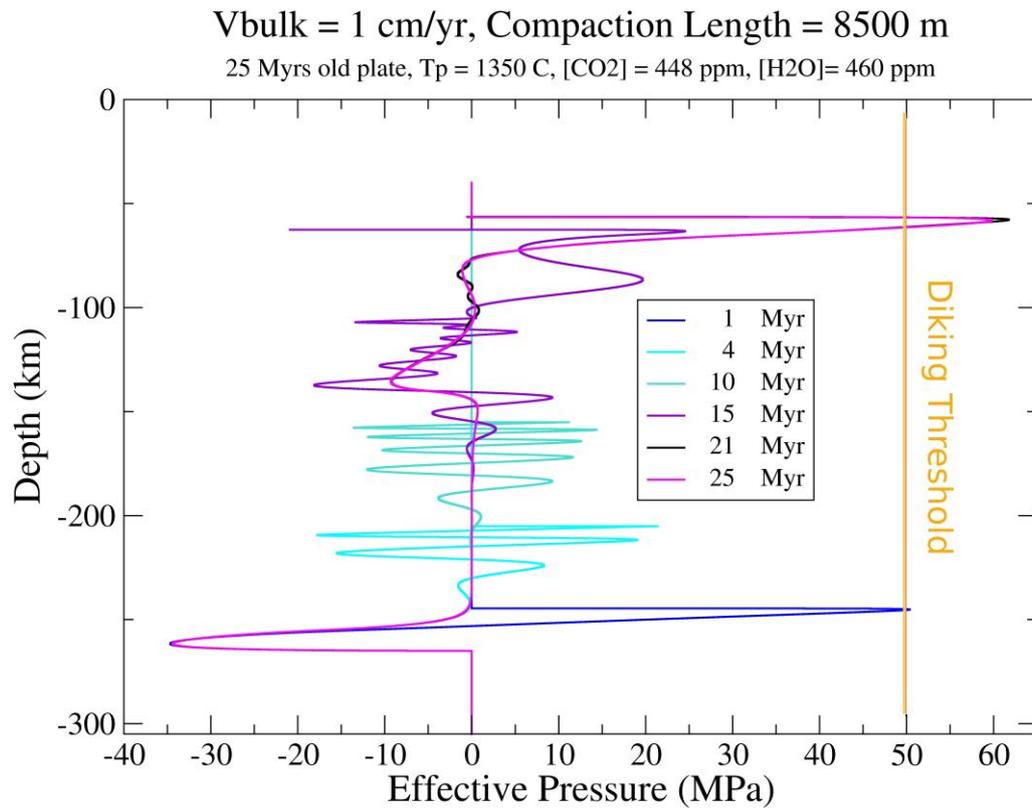


Figure 3. a)



b)

Figure 3. Temporal evolution of melt overpressure in a typical upper mantle. a) Snapshots of the effective pressure at different stages (times) of the ascent at 1 cm/yr below a 50 My old lithosphere. b) Snapshots of the effective pressure at different stages of the ascent at 1 cm/yr below a 25 My old lithosphere. At the LAB even in stable tectonic region, the effective pressure is able to overreach the critical pressure allowing for dike initiation and thus volcanic eruption (see text for details).

Effect of Mantle Permeability and Bulk Velocity

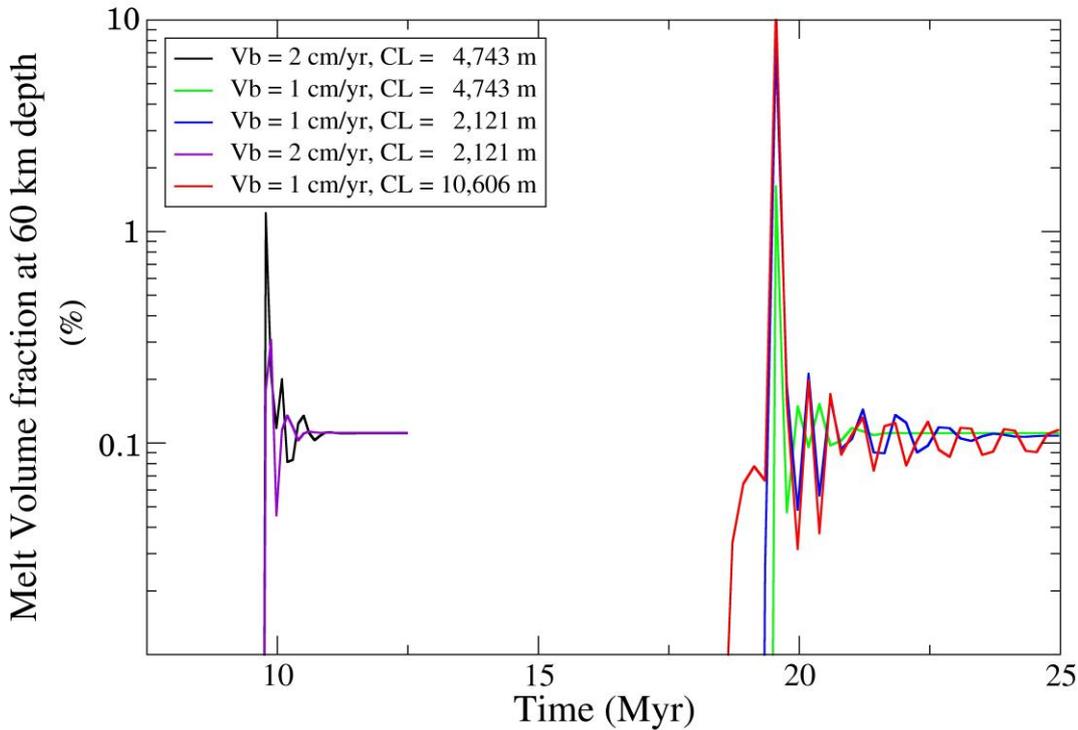


Figure 4. Temporal Evolution of melt concentration at the Lithosphere Asthenosphere Boundary (LAB). Change in temperature (geotherms) induces change in physical properties that define the Compaction Length (CL). We observe that the larger the CL is, the thicker and the more numerous melted layers are. In faster up-welling regions ($V_b = 2\sim 3$ cm/yr), accumulation has less time to take place and final melt content is less important.

Our results demonstrate that even if only incipient melting takes place in the asthenosphere, melt percolation and mantle compaction are able to accumulate enough melt at LAB depth to explain the occurrence of bright geophysical signals. This process is restricted to areas above upwelling asthenospheric regions, indicating that upwelling is probably common, but not generalized in the oceanic asthenosphere^{9,29}. Additionally, the melt-rich layer should be intermittent because the formation and migration of partially molten layers is a transitory phenomena (with a life span at the LAB of the order of several million years). Compositional variations in the source region and the strong sensitivity of the melt layer dynamics to melt and mantle parameters (Fig. 3) are extra-factors generating intermittency.

Additional broad scale observations can be readily explained in the frame of our model: secondary waves, equivalent to a vertical juxtaposition of melt-less and melt-rich layers, could contribute to the radial seismic anisotropy observed in the Low Velocity Zone (LVZ)¹³. It has been shown that the depth of the seismically observed LAB matches well with the depth of the decarbonation ledge²⁴ that is deepening from 45 to 80 km in depth with the increasing age of the lithosphere. We may therefore consider the LAB as a moving boundary pushed deeper by the diffusive cooling of

the lithosphere and pulled shallower by the upwelling movements in the asthenosphere. Close to ridges, temperature is high enough to produce mantle melting at depth shallower than the ledge (ie. volatile-free melting). The two depths also start to diverge in the vicinity of cratonic roots because the viscosity of the mantle and thus the compaction length increases. It consequently does not allow compaction waves to be an efficient melt focusing process. Moreover no upwelling can take place within cratons preventing any shallow melting.

Lastly, the mechanism we propose should decrease the viscosity of the LAB by allowing the melt to focus at this depth. This must help the lithosphere to mechanically decouple from the asthenosphere³⁰ and favor the formation of tectonic plates.

METHODS SUMMARY

To describe the dynamics of melt in the upper mantle we combine two models: a thermodynamic model that compute the composition of the melt (including carbon and water content) and a two-phase flow model that output the melt fraction and pressure difference between the melt and surrounding mantle matrix. Then we solve for these models numerically.

The mathematical formulation used in our two-phase flow model is based on Bercovici and Ricard theory¹¹. The melt and mantle properties required as input in our two-phase flow model are the respective viscosities and densities of the two phases and the rate of melting. They are computed using melt composition predicted by our thermodynamic model¹² and experimental data interpolation (see details in Methods section) and input in the two-phase flow model. Our model allows to explore any given set of depth-dependent density and viscosity profile.

Acknowledgments- This work, part of the ElectroLith project, benefited from funding by the European Research Council (ERC project #279790) and the French agency for research (ANR project # 2010 BLAN62101).

Authors contributions- G.R. wrote the first draft. All authors contributed to the writing. M.M. and F.G. developed the thermodynamical model and G.R. the two-phase numerical model. All authors contributed to the discussion.

REFERENCES

1. Bercovici, D. The generation of plate tectonics from mantle convection. *Earth Planet. Sci. Lett.* **205**, 107–121 (2003).
2. Bercovici, D. & Ricard, Y. Plate tectonics, damage and inheritance. *Nature*, **508**, 513–516 (2014).
3. Gutenberg, B. Untersuchungen zur Frage, bis zu welcher Tiefe die Erde kristallin ist. *Z. Geophys.*, **2**, 24–29 (1926).
4. Rychert, C. A. & Shearer, P. M. A Global View of the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Science*, **324**, 495-498 (2009).

5. Kawakatsu, H.; Kumar, P.; Takei, Y.; Shinohara, M.; Kanazawa, T.; Araki, E. & Suyehiro, K. Seismic Evidence for Sharp Lithosphere-Asthenosphere Boundaries of Oceanic Plates. *Science*, **324**, 499-502 (2009).
6. Schmerr, N. The Gutenberg Discontinuity: Melt at the Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Science*, **335**, 1480-1483 (2012).
7. Naif, S., Key, K., Constable, S. & Evans, R. L. Melt-rich channel observed at the Lithosphere-Asthenosphere boundary. *Nature*, **495**, 356-359 (2013).
8. Hirschmann, M. M. *Partial melt in the oceanic low velocity zone*. *Phys. Earth Planet. Inter.* **179**, 60–71 (2010).
9. Ratcliff, J. T.; Tackley, P. J.; Schubert, G. & Zebib, A. Transitions in thermal convection with strongly variable viscosity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **102**, 201 – 212 (1997)
10. Huang, J. & Zhong, S. Sublithospheric small-scale convection and its implications for the residual topography at old ocean basins and the plate model. *Journal of Geophysical Research*, **110**, (2005)
11. Bercovici, D. & Ricard, Energetics of a two-phase model of lithospheric damage, shear localization and plate-boundary formation, *Geophys. J. Int.*, **152**, 581–596 (2003).
12. Massuyeau, M., Gardés, E., Morizet, Y., Gaillard, F. A model for the activity of silica along the compositional joint carbonatite-kimberlite-mellilitite-basanite melts. *Chemical Geology*, *in press* (2015).
13. Beghein, C.; Yuan, K.; Schmerr, N. & Xing, Z. Changes in Seismic Anisotropy Shed Light on the Nature of the Gutenberg Discontinuity. *Science*, **343**, 1237-1240 (2014)
14. Stern, T. A., Henrys, S. A., Okaya, D., Louie, J. N., Savage, M. K., Lamb, S., Sato, H., Sutherland, R. & Iwasaki, T., A seismic reflection image for the base of a tectonic plate *Nature*, **518**, 85-88 (2015).
15. Sarafian, E., Evans, R. L., Collins, J. A., Elsenbeck, J., Gaetani, G. A., Gaherty, J. B., Hirth, G. & Lizarralde, D. The electrical structure of the central Pacific upper mantle constrained by the NoMelt experiment. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **16**, 1115-1132 (2015).
16. Karato, S. & Jung, H. Water, partial melting and the origin of the seismic low velocity and high attenuation zone in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **157**, 193–207 (1998)
17. Faul, U. H. & Jackson, I. The seismological signature of temperature and grain size variations in the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, **234**, 119 - 134 (2005)
18. Behn, M.D., Hirth, G., Eisenbeck, J.R. Implications of grain size evolution on the seismic structure of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **282**, 178–189 (2009)
19. Baba, K., N. Tada, L. Zhang, P. Liang, H. Shimizu, and H. Utada , Is the electrical conductivity of the northwestern Pacific upper mantle normal?, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **14**, 4969–4979, doi:10.1002/2013GC004997 (2013)
20. Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G., Hirschmann, M.M., Carbon-

dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle, *Nature*, **493**, 211-215(2013)

21. Hammouda, T., Keshav, S., Melting in the mantle in the presence of carbon: Review of experiments and discussion on the origin of carbonatites, *Chemical Geology*, in press (2015)
22. Sakamaki, T.; Suzuki, A.; Ohtani, E.; Terasaki, H.; Urakawa, S.; Katayama, Y.; Funakoshi, K.-i.; Wang, Y.; Hernlund, J. W. & Ballmer, M. D. Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere. *Nature Geosci*, **6**, 1041-1044 (2013).
23. Scott, D. R. & Stevenson, D. J., Magma Ascent by Porous Flow, *Journal of Geophysical Research–Solid Earth and Planets*, **91**, 9283-9296 (1986)
24. Sifré, D., Gardés, E., Massuyeau, M., Hashim, L., Hier-Majumder, S., Gaillard, F., Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone, *Nature*, **509**, 81-85 (2014)
25. Rivalta, E.; Taisne, B.; Bungler, A. & Katz, R., A review of mechanical models of dike propagation: Schools of thought, results and future directions, *Tectonophysics*, **638**, 1 - 42 (2015)
26. Grégoire, M.; Rabinowicz, M. & Janse, A. J. A. Mantle Mush Compaction: a Key to Understand the Mechanisms of Concentration of Kimberlite Melts and Initiation of Swarms of Kimberlite Dykes. *Journal of Petrology*, **47**, 631-646 (2006)
27. Niu, Y.; Regelous, M.; Wendt, I. J.; Batiza, R. & O'Hara, M. J. Geochemistry of near-EPR seamounts: importance of source vs. process and the origin of enriched mantle component. *Earth and Planetary Science Letters*, **199**, 327 - 345 (2002)
28. Machida, S.; Hirano, N.; Sumino, H.; Hirata, T.; Yoneda, S. & Kato, Y. Petit-spot geology reveals melts in upper-most asthenosphere dragged by lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, **426**, 267 – 279 (2015)
29. Kaus, B. J. P. & Becker, T. W. Effects of elasticity on the Rayleigh–Taylor instability: Implications for large-scale geodynamics, *Geophysical Journal International*, **168**, 843-862 (2007)
30. Höink, T.; Jellinek, A. M. & Lenardic, A. Viscous coupling at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **12**, 10.1029/2011GC003698 (2011)

METHODS:

Two phase flow mathematical formulation. To describe the dynamics of Carbon rich melt in the upper mantle, we use a two-phase flow model based on Bercovici and Ricard theory¹¹ and further implementation^{31,32}. The first phase holds for the mantle rocky matrix (and will be denoted with s for “solid” subscript) and the second for the melt (and will be denoted with f for “fluid” subscript). The two phases of index i are combined into a non-dilute mixture and have variable densities ρ_i and viscosities η_i .

In our settings the melt volume fraction Φ remains small ($\Phi \ll 1$) and we only consider one direction for the flow (depth that is denoted z). Under this conditions, expressing the force balance

yields³¹

$$\Phi(v_f - v_s) = \frac{k(\Phi)}{\eta_f} \left(\frac{\partial}{\partial z} \delta P - \delta \rho g \right)$$

Where v_i are the velocities, $k(\Phi)=k_0\Phi^3$ the permeability, η_i the viscosities and g the gravity. $\delta P = P_s - P_f$ represents the effective pressure and $\delta \rho = \rho_s - \rho_f$ the density contrast.

On the other hand, a combination of mass conservation and analysis of the entropy forces^{11,32} gives us $\frac{D\Phi}{Dt} = -\Phi \frac{\delta P}{\eta_s} + \frac{\dot{\Gamma}}{\rho_s}$

Where $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_s \cdot \frac{\partial}{\partial z}$ is the material derivative and $\dot{\Gamma}$ is the rate of melting.

We chose to use a Lagrangian coordinate system that is following the mean flow of the ambient upwelling mantle (with velocity $c = \Phi v_f - (1 - \Phi)v_s$). In this case, one can recast the system following Richard et al.³¹ as

$$\begin{aligned} \Phi \delta P - \eta_s \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k(\Phi)}{\eta_f} \frac{\partial}{\partial z} \delta P \right) &= -\eta_s \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{k(\Phi)}{\eta_f} \delta \rho g \right) \\ \frac{D\Phi}{Dt} &= -\Phi \delta P + \frac{\dot{\Gamma}}{\rho_s} \end{aligned}$$

We can consequently solve for melt volume fraction Φ and effective Pressure δP using a fourth order in space and second order in time numerical scheme³³. The upper mantle is discretized with a grid step of 5 meters (orders of magnitude smaller than the system expected compaction length) and has been successfully benchmarked over a semi-analytical solution³⁴.

Modeling the petrology of incipient melting. Both melt density and viscosity and the rate of melting are depth dependent mainly because of variations in melt composition. In turns, variations in melt compositions occur in response to changes in pressure and temperature. The temperature along geotherms are calculated i) in the asthenosphere, assuming an adiabatic gradient and considering two potential temperatures ($T_p = 1350^\circ\text{C}$ & 1430°C) and ii) in the lithosphere, using sudden half-space cooling model for two oceanic plate ages (25 & 50 Ma, assuming a thermal diffusivity of $1 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$).

To compute melt compositions, we use the thermodynamic model of Massuyeau et al.¹². At a given pressure and temperature, we calculate the activity of molten silica in equilibrium with mantle olivine and orthopyroxene, $a_{\text{SiO}_2(l)}$. Considering the melt as a mixture of three liquids end-members, a silicate (S), a carbonate (C) and a H_2O (H) ($aS+bC+cH$, with a , b and c the weighting coefficients and $a+b+c = 1$), we calculate the silica content of the melt having such a value of $a_{\text{SiO}_2(l)}$. The composition of silicate and carbonate melt end-members is taken from the experimental literature describing CO_2 -rich melts in equilibrium with a peridotite at mantle pressure. The silicate is a basanite (run A493 of Dasgupta et al.³⁵) and the carbonate is the one obtained in run A47135. In addition, we allowed the melt composition (Ca/Mg) to vary as a function of pressure as shown in Figure 5.

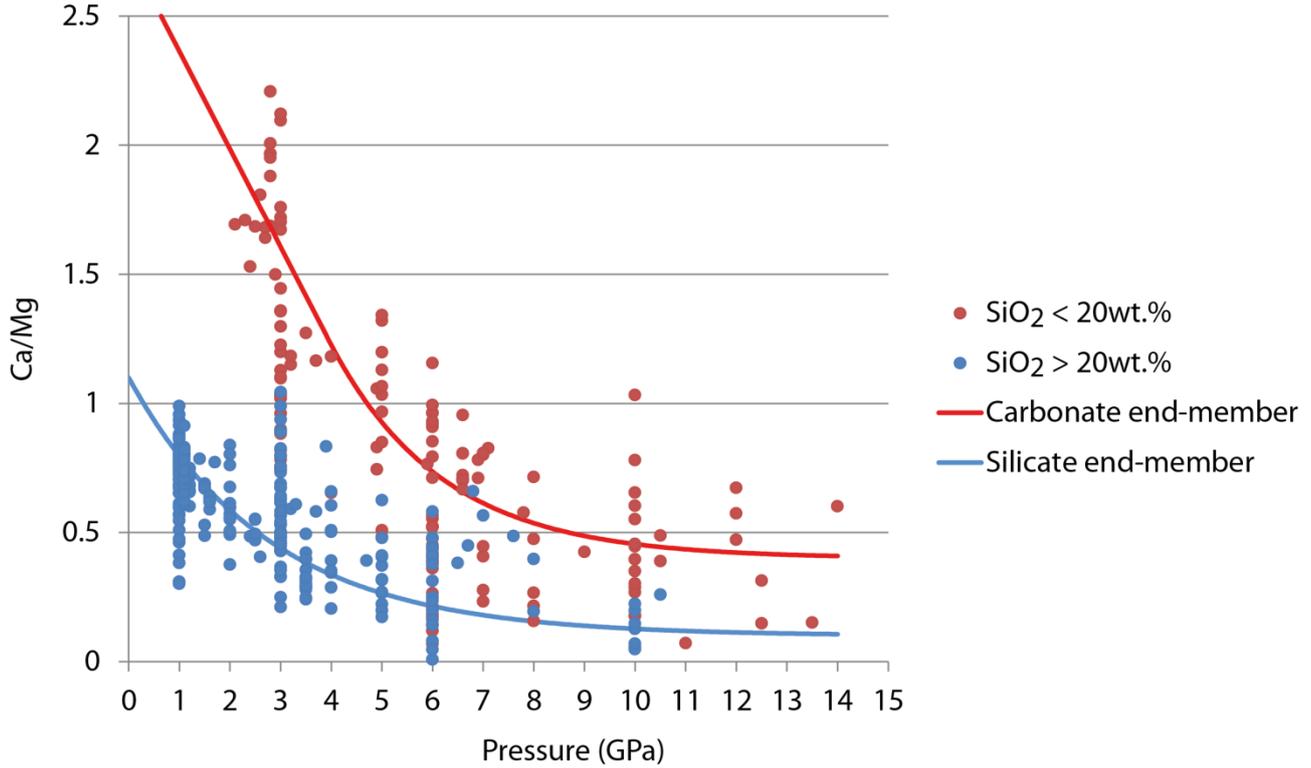


Figure 5: Variation of the ratio CaO/MgO as a function of pressure for the silicate and carbonate end-members used in the calculation of melt composition. Also reported is the CaO/MgO ratio for experiments from the database used in the calibration of the thermodynamic model¹².

We consider bulk CO₂ and H₂O contents being intermediate between a depleted source with 200 ppm CO₂ – 200 ppm H₂O^{36,37,38} and an enriched (OIB-like) source with 697 ppm CO₂ – 720 ppm H₂O^{39,40}. We believe that this is a conservative estimate of the chemical nature of the mantle underneath plates that are affected by asthenospheric upwelling^{9,10}. CO₂ is considered as strictly incompatible, that is, at depth intermediate between the redox melting and the freezing boundary, all the carbon is in the melt. H₂O melt contents are constrained by the partitioning of volatiles between melt and peridotite minerals⁴¹. The bulk H₂O content is related to H₂O in melt and in peridotite by

$$C_{H_2O}^{melt} = \frac{C_{H_2O}^{bulk}}{X_m^{melt} + (1 - X_m^{melt})D_{H_2O}^{perid/melt}}$$

$$C_{H_2O}^{perid} = \frac{C_{H_2O}^{bulk} D_{H_2O}^{perid/melt}}{X_m^{melt} + (1 - X_m^{melt})D_{H_2O}^{perid/melt}}$$

where X_m^{melt} is the mass fraction of melt and $D_{H_2O}^{perid/melt}$ is the partition coefficient of H₂O between peridotite and melt. At temperatures lower than 1070°C and at pressures lower than 3 GPa, pargasite amphibole is the main solid host of water in peridotite containing more than 150-200 p.p.m. H₂O and was considered to affect the distribution of water for bulk H₂O content exceeding 200 p.p.m.. We set that the H₂O content exceeding 200 p.p.m. in mantle bulk goes in pargasite and then compute the partitioning of H₂O among Nominally Anhydrous Minerals (NAMs) as a function of pressure and the modal proportions of mineral phases⁴¹.

The viscosity of melt is computed as a function of the SiO₂ content and approximated by a power function ($10^{(-2.22+(0.30-(-2.22))/50*\text{SiO}_2(\text{wt.}\%))}$) between a carbonatitic melt⁴² (0.006 Pa s at ~0 wt.% SiO₂) and a basaltic melt²² (2 Pa s at ~50 wt.% SiO₂).

The density of melts is estimated from Sifré et al.²⁴:

$$d_{melt} = \frac{C_{H_2O}^{melt}}{100} * d_{H_2O} + \frac{C_{carb}^{melt}}{100} * d_{carb} + \left(1 - \frac{C_{H_2O}^{melt} + C_{carb}^{melt}}{100}\right) * d_{basalt}$$

where concentrations are expressed as wt.% and $d_{H_2O} = 1.4$ (considering $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ for H₂O partial volume in melts). The mass per cent of carbonate (M-CO₃, where M denotes cations such as Ca, Mg and others) in melt, C_{carb}^{melt} , is approximated as $2 C_{CO_2}^{melt}$. Carbonate density, d_{carb} , was set to 2.4 according to the density of molten carbonates at 1 bar⁴³. The density of basalt, d_{basalt} , was taken to be 2.844.

Approximations of our model.

The main limitation of our model is its 1D geometry. In the 3 Dimensional Earth mantle, the melt layers will change to sphere during their ascent⁴⁵. Depending on the upwelling velocity, the sphere will have time to form or not that will produce patches of melt and lateral variation in the melt content at the LAB. A second effect not included in our model is the horizontal motion of the lithosphere relative to the asthenosphere. This decoupling becomes important when the sporadic melt layers and the associated low viscosity stand at LAB depths³⁰. As a consequence of the rifting of the lithosphere these localized ponds of melt should spread and eventually connect to neighbouring ponds rebuilding a continuous partially molten layer at the LAB. Exploring the interplay between these two processes that have opposite consequences in terms of LAB melt layer intermittency is beyond the scope of our model but they are in agreement with the existence of lateral variations in the layer thickness and degree of melting within the LAB as seen in the data⁴⁷¹⁴.

At last, we assume that the melt is following a given geotherm during its entire travel through the mantle i.e. that our model neglects the temporal evolution of temperature and thus its possible feedback on melt composition and melt fraction. This assumption is valid for carbon rich melts because their viscosity only weakly depends on temperature but certainly deserves a careful analysis when basaltic melts are concerned.

ADDITIONAL REFERENCES FOR METHODS:

31. Richard, G.C., Monnereau, M. & Rabinowicz, M. Slab dehydration and fluid migration at the base of the upper mantle: implications for deep earthquake mechanisms. *Geophys. J. Int.*, **168**, 1291–1304 (2007)
32. Šrámek, O., Ricard, Y. & Bercovici, D. Simultaneous melting and compaction in deformable two-phase media. *Geophys. J. Int.*, **168**, 964–982 (2007)
33. Hildebrand, B. *Introduction to Numerical Analysis*, (McGraw-Hill, 1956)

34. Richard, G.C ., Kanjilal, S. & Schmeling, H. Solitary-waves in geophysical two-phase viscous media: A semi-analytical solution. *Phys. Earth & Planet. Int.*, **198**, 61-66 (2012)
35. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., Partial Melting Experiments of Peridotite + CO₂ at 3 GPa and Genesis of Alkalic Ocean Island Basalts, *Journal of Petrology*, **48**, 2093-2124 (2007)
36. Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C., Javoy, M., Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H₂O/Ce, δ D, CO₂/Nb) in the north Atlantic mantle (14° N and 34° N), *Earth and Planetary Science Letters*, **265**, 672-685 (2008)
37. Marty, B., The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth, *Earth and Planetary Science Letters*, **313-314**, 56-66 (2012)
38. Michael, P.J., Graham, D.W., The Behavior and Concentration of CO₂ in the Suboceanic Mantle : Inferences from Undegassed Ocean Ridge and Ocean Island Basalts, *Lithos*, in press (2015)
39. Aubaud C., Pineau, F., Hékinian, R., Javoy, M., Degassing of CO₂ and H₂O in submarine lavas from the Society Hotspot, *Earth and Planetary Science Letters*, **235**, 511-527 (2005)
40. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., The deep carbon cycle and melting in Earth's interior, *Earth and Planetary Science Letters*, **298**, 1-13 (2010)
41. Hirschmann, M.M., Tenner, T., Aubaud, C., Withers, A.C. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, **176** (2009)
42. Kono, Y., Kenney-Benson, C., Hummer, D., Ohfuji, H., Park, C., Shen, G., Wang, Y., Kavner, A., Manning, C.E. Ultralow viscosity of carbonate melts at high pressures. *Nature Communications*, **5** (2014)
43. Liu, Q. & Lange, R.A., New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO₃ component, *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **146**, 370-381 (2003)
44. Lange, R.A., Carmichael, I.S.E., Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density thermal expansion and compressibility, *Reviews in Mineralogy*, **24**, 25-64 (1990)
45. Wiggins, C. & Spiegelman, M. Magma Migration and Magmatic Solitary Waves in 3-D. *Geophysical Research Letters*, **22**, 1289-1292 (1995)

Malcolm MASSUYEAU

Thermodynamique de la fusion partielle du manteau terrestre en présence de CO₂-H₂O.

Résumé :

Le lien entre les éléments volatils CO₂-H₂O et la fusion mantellique a depuis maintenant longtemps été illuminé par l'expérimentation. Une large base de données expérimentales existe et souligne l'effet primordial de ces éléments sur l'abaissement des températures de fusion de la péridotite ainsi que sur la composition des liquides magmatiques produits comme une fonction des conditions P – T – f_{O_2} – composition du système. Néanmoins, la diversité et la complexité de cette base de données peuvent compliquer sa compréhension globale. Dans cette étude, une analyse détaillée de la composition des liquides magmatiques riches en CO₂ et H₂O est réalisée, soulignant notamment une transition non-linéaire et plus ou moins abrupte entre des liquides carbonatitiques et des liquides silicatés. Un modèle thermodynamique est élaboré afin de calculer l'activité de SiO₂ dans les liquides magmatiques riches en CO₂-H₂O ($a_{SiO_2(l)}$) et coexistant avec un assemblage péridotitique, depuis des termes carbonatitiques jusqu'à des termes basaltiques. L'application de ce modèle dans des conditions de ride océanique prédit la stabilisation des liquides carbonatitiques au démarrage de la fusion redox (liée à la transition graphite/diamant- carbonates) jusqu'à environ 100 km de profondeur, avant d'évoluer plus ou moins abruptement vers des liquides silicatés riche en CO₂. Au niveau des cratons, les kimberlites de Groupe I sont stabilisés en base de lithosphère (~250 km de profondeur), et peuvent être formés à partir d'un plume mantellique. L'épaisseur de cette lithosphère empêche la remontée du plume et la formation des OIB. Afin de décrire plus pleinement les propriétés thermodynamiques du liquide magmatique, un modèle plus complexe (système CMAS-CO₂) est en construction, dont la méthodologie est modifiée par rapport au précédent modèle calculant $a_{SiO_2(l)}$; un effort tout particulier est ici mené afin de mieux considérer les incertitudes expérimentales et thermodynamiques.

Mots clés : thermodynamique, liquide magmatique, activité, SiO₂, immiscibilité, incertitudes

Thermodynamics of melting in the Earth's mantle in presence of CO₂-H₂O

Abstract :

The link between volatiles (CO₂-H₂O) and mantle melting has so far been illuminated by experiments. A large experimental database exists and emphasizes the importance of volatiles on lowering solidus temperatures of peridotite and modifying the melt composition as a function of P – T – f_{O_2} – bulk composition. Nevertheless, the diversity and the complexity of this experimental database may complicate its global understanding. In this study, an analysis of CO₂-H₂O-rich melt composition is done, emphasizing the non-linear and more or less abrupt character of the transition between carbonate-rich melts and silicate-rich melts. A thermodynamic model is accomplished to calculate the silica activity in CO₂-H₂O-rich melts coexisting with peridotite assemblage and covering carbonatitic to basaltic terms. Along an oceanic ridge adiabat, the model predicts that carbonatitic melts can be stabilized at the onset of "redox melting" (transition between graphite/diamond-carbonates) to about 100 km depth, before abruptly evolving towards carbonated silicate melts. In cratons, Group I kimberlites are stabilized at the base of the lithosphere (about 250 km depth), and can originate from a mantle plume. The thickness of the lithosphere prevents the plume ascent and the production of OIB. In the aim of describing the melt thermodynamic properties more precisely, a more complex model (system CMAS-CO₂) is under construction, with a modified methodology relative to the previous model of silica activity; a specific effort is here conducted in order to better consider experimental and thermodynamic uncertainties.

Keywords : thermodynamics, melt, activity, SiO₂, immiscibility, uncertainties



Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
UMR 7327 - CNRS/Université d'Orléans
1A, rue de la Férollerie
45071 ORLEANS CEDEX 2
France

