



HAL
open science

Cycle géodynamique du soufre : le rôle des sédiments subduits

Anne-Aziliz Pelleter

► **To cite this version:**

Anne-Aziliz Pelleter. Cycle géodynamique du soufre : le rôle des sédiments subduits. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2017. Français. NNT : 2017ORLE2060 . tel-01991110

HAL Id: tel-01991110

<https://theses.hal.science/tel-01991110>

Submitted on 23 Jan 2019

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 (ISTO/CNRS)

THÈSE présentée par :
Anne-Aziliz PELLETER
Soutenue le : **27 juin 2017**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Géosciences

**Cycle géodynamique du soufre : le rôle des
sédiments subduits**

Approche expérimentale et géochimique

THÈSE dirigée par :

Gaëlle PROUTEAU

Maître de conférences, Université d'Orléans

Bruno SCAILLET

Directeur de Recherche, ISTO Orléans

RAPPORTEURS :

Max W. SCHMIDT

Professeur, ETH Zürich, Suisse

Jacqueline VANDER AUWERA

Professeur, Université de Liège, Belgique

JURY:

Michel PICHAVANT

Directeur de Recherche, ISTO Orléans, Président du jury

Max W. SCHMIDT

Professeur, ETH Zürich, Suisse

Jacqueline VANDER AUWERA

Professeur, Université de Liège, Belgique

Ivan VLASTELIC

Chargé de Recherche, LMV Clermont-Ferrand

Gaëlle PROUTEAU

Maître de conférences, Université d'Orléans

Bruno SCAILLET

Directeur de Recherche, ISTO Orléans

REMERCIEMENTS

Avant de remercier ceux qui ont activement contribué à l'aboutissement de cette thèse (à la page suivante), il me semblait important de faire une petite rétrospective des événements qui m'ont conduit à démarrer une thèse en géosciences. Parce que sans l'intervention de nombreuses personnes, je ne serais jamais arrivée là où j'en suis.

D'aussi loin que je me souviens, j'ai toujours été passionnée par les sciences en général. Peut-être parce que j'ai toujours voulu comprendre les mécanismes qui régissent l'environnement dans lequel j'évolue. Je suis née en 1990. J'ai donc eu la possibilité d'observer deux phénomènes astronomiques qui m'ont marquée : le passage de la comète de Hale-Bopp en 1997 et l'éclipse solaire totale de 1999. Dès toute petite, j'avais donc déjà une idée bien précise du métier que je ferais quand je serais grande : astrophysicienne. Merci à mes parents et ma famille en général pour avoir été attentifs et m'avoir encouragé dans ma passion en m'offrant de quoi me cultiver (encyclopédies junior sur l'espace, livres, magazines, documentaires).

En grandissant, j'ai dû, hélas, réviser un peu mes ambitions et j'ai peu à peu renoncé à l'objectif que je m'étais fixé étant enfant. À côté de ça, en plus de l'astrophysique, je m'étais passionnée pour l'histoire de la vie sur Terre et notamment l'émergence des premiers mammifères au Tertiaire. J'ai donc songé à m'orienter après le lycée vers une licence en Sciences de la Terre et de l'Univers qui pouvait, a priori, combiner mes deux centres d'intérêt. À ce sujet, merci beaucoup Ewan de m'avoir fait la publicité de ce cursus dont je n'aurais peut-être pas eu connaissance si tu n'y étais pas passé avant moi.

Bon, je me suis vite rendu compte que, même si j'adorais les cours magistraux sur l'histoire de la vie sur Terre, l'application pratique de la paléontologie (coquillages et crustacés 🐌) ne me branchait pas plus que ça. Mais parallèlement, j'ai commencé à nourrir un grand intérêt pour la pétrologie et la géochimie magmatique, voie vers laquelle je me suis spécialisée. J'ai aussi eu la chance durant mes cinq années à Brest d'être dans une promotion avec des gens vraiment sympas (Hélène, Marina, Pako, Réjanne, et tant d'autres). Pour terminer, il me convient de remercier les personnes qui m'ont conforté dans l'idée de m'orienter vers la recherche fondamentale via mes stages de Master. Merci à Pierre Nehlig de m'avoir inclus dans le projet « Mayotte » et merci surtout à Martial Caroff et Carole Cordier de m'avoir formée et permis de valoriser mes premiers travaux. Merci aussi à Jessica Langlade, Céline Liorzou, Claire Bassoulet, Philippe Nonotte et Yoan Germain de m'avoir appris quelques bases de géochimie analytique. C'est grâce à vous que j'ai pu être suffisamment compétente pour prétendre à une thèse.

Tout ceci étant posé (désolée pour le pavé), il me convient maintenant de remercier ceux qui étaient présents ces quatre dernières années :

*Tout d'abord, un grand merci à mes deux directeurs de thèse : **Gaëlle Prouteau** et **Bruno Scaillet**. Gaëlle, tu n'imagines pas le nombre de fois où j'ai pu dire quelle chance extraordinaire j'avais de t'avoir comme directrice. Merci pour ta pédagogie, ton écoute et ton soutien.*

*Merci également aux membres du jury (**Max W. Schmidt**, **Jacqueline Vander Auwera**, **Michel Pichavant**, **Ivan Vlastélic**) d'avoir accepté d'évaluer cette thèse et de m'avoir accordé le titre de docteur.*

*Merci à toute l'équipe « technique » sans qui je n'aurais jamais pu obtenir mes données. Pour la partie expérimentale, un grand merci à **Fred**, **Esteban**, **Didier**, **Remi** (le grand) et **Remy** (le petit). Pour la partie analytique, merci infiniment à **Ida** (qu'est-ce qu'on ferait sans toi ?) et merci beaucoup à **Sylvain** et **Patricia**. Je tiens également à remercier **Jean-Luc Devidal** (LMV, Clermont-Ferrand) qui m'a aidé énormément non seulement pour l'acquisition des données au LA-ICPMS mais aussi pour le traitement sous Glitter. Merci aux membres du **laboratoire IRAMAT** pour m'avoir aidée dans l'acquisition des dernières données au LA-ICP-MS (partage des métaux entre sulfures et verres silicatés). Enfin, pour la partie spectroscopie RAMAN, un grand merci à **Yann Morizet** à Nantes mais aussi à **Aneta** (merci infiniment ! Tu es arrivée à Orléans sur la toute fin de ma rédaction mais tu m'as vraiment beaucoup aidé pour comprendre les subtilités du Raman).*

*Merci aussi à toute l'équipe « logistique » : **Olivier** (grâce à qui j'ai aussi découvert Hypatie), **Virginie** et **Marie-Noëlle**. Merci à **Nathalie** pour la documentation bibliographique (il y a tellement de documents que je n'aurais jamais pu lire sans ton aide). Merci également à **Yohann** pour l'assistance informatique.*

*Merci à l'ensemble des membres du **laboratoire ISTO** et particulièrement à ceux des équipes « Magmas » et « Fluides » dont les discussions m'ont grandement aidé à améliorer mon travail de thèse (en vrac, merci beaucoup à **Michel**, **Caroline**, **Giada**, **Joan**, **Clairette**, **Fabrice**, **Laurent A.**, **Arnaud**, **Sébastien**, **Jacques**, **Saskia**). Merci à mes co-bureau successifs : **Yann-Aurélien** (peut-être à bientôt en Bretagne !) et **Esra**. Merci aux ex- et présentement thésards de l'ISTO : **Mickaël** (même si en vrai, tu avais déjà soutenu depuis quelques mois quand je suis arrivée), **Nolwenn**, **Malcolm**, **David**, **Leila**, **Giulia**, **Alexandra**, **Emanuela**, **Pierangelo**, **Hugo**, **Valentin**, **Clément**, **FangFang**, **Ali**, **Zineb**, **Morgane**, **Nicolas**. Plein d'ondes positives à ceux qui vont soutenir prochainement ! (Clément, FangFang, je pense particulièrement à vous). Un grand merci à celles d'entre-vous qui m'ont chouchouté dans les dernières semaines de rédaction (merci à **Karine** pour les bergamotes ainsi qu'à **Clairette**, **Zineb**, **FangFang** et **Gaëlle**). La dernière ligne droite a paru presque agréable grâce à vous
^^*

*Parce qu'il n'y a pas que le labo dans la vie. Merci d'abord aux copains orléanais rencontrés en partie via l'ADSO : **Clément**, **Martin**, **Franck**, **Hélène**, **Maxime**, **Chloé**, **Dounia**. Merci pour toutes*

*les parties de jeux de société, les apéros et les sorties (bowling, laser game, canoë,) qui ont rendu ces quatre années passées à Orléans vraiment chouettes ! Bon courage pour la dernière ligne droite, vous allez tout déchirer ! Merci également à **Eloi** et **Marie**, plein de bonnes choses pour vous dans la nouvelle maison. Merci à mes amies de longue date qui sont toujours présentes malgré la distance (**Annaïg**, **Marina**, **Ornella**, **Suzanne**) et qui ont toujours su me rebooster quand il le fallait. Merci Annaïg et Marina de vous être déplacées pour le jour J ! Merci à ma famille qui m'a vivement encouragée durant tout mon parcours : **mes parents**, mes frères (**Philippe**, **Yann-Kel**, **Ewan-Loïz**), **Armelle**, **Nathalie**, **Virginie**, mes neveux (**Lannig** et **Oanell**), tata **Louise-Marie**. Merci aussi à la famille élargie : les Finzi-Tamietti et cie (**Rosine**, **Bernadette**, **Sylvie**, **Sylvain**, **Gaëlle**, **Samy**, **Aurélie**, **Julien**, **Elodie**), les Moineaux et Raffestin (**Claire**, **Eric**, **Manue**, **Denis**), mes filleuls (**Titouan** et **Katell**), les Cavarec (**Jeaninne** et **Michel**). Merci à tous ceux que j'aurais pu oublier mais qui m'ont envoyé pleins d'ondes positives tout au long de cette thèse.*

*Enfin, merci de tout mon cœur à **Guillaume** qui me supporte (dans tous les sens du terme) depuis plus de six ans et qui a été le plus grand soutien que j'ai eu durant les nombreux moments de doute et de découragement que j'ai traversé durant cette thèse. Je suis heureuse de t'avoir dans ma vie, merci tellement ♥.*

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : RECYCLAGE DE SEDIMENTS ET CYCLE DU SOUFRE ASSOCIE	4
I.1 Caractéristiques géochimiques des magmas d'arc.....	4
I.2 Modèles pétrogénétiques.....	8
I.2.1 – Bref rappel historique.....	8
I.2.2 – Nature et composition de l'agent métasomatique et transfert vers le coin mantellique.....	10
I.2.2.1 - Nature de l'agent métasomatique	10
I.2.2.2 - Composition de l'agent métasomatique.....	14
I.2.2.3 - Transfert vers le coin mantellique et métasomatose.....	17
I.3 Cycle des éléments volatils en zone de subduction	19
I.3.1 – Enrichissement des magmas d'arc en éléments volatils	19
I.3.2 - Cycle du soufre.....	21
I.4 Mécanismes de recyclage de sédiments riches en éléments volatils....	24
I.4.1 - Nature et composition des sédiments subduits.....	24
I.4.2 - Contribution des sédiments dans la source des magmas d'arc	26
I.4.3 - Apport des travaux expérimentaux	28
I.5 Objectifs de la thèse.....	30
CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE.....	33
II.1 Stratégie expérimentale	33
II.1.1 - Présentation des produits de départ.....	33
II.1.2 - Préparation des assemblages.....	36
II.1.3 - Montage expérimental	39
II.1.4 - Problèmes expérimentaux	40
II.1.4.1 - Perte en fer et en soufre dans la capsule en or.....	40
II.1.4.2 - Atteinte de l'équilibre thermodynamique.....	41
II.1.4.3 – Contamination des échantillons en bore	45
II.1.4.4 - Variation de la fugacité en oxygène	46
II.1.5 - Récapitulatif des expériences réalisées.....	49

II.2 Techniques analytiques	51
II.2.1 - Observation des échantillons.....	51
II.2.2 - Analyse des éléments majeurs et du soufre	52
II.2.2.1 - Acquisition des données	52
II.2.2.2 - Traitement des données	52
II.2.3 - Analyse des éléments en traces	57
II.2.3.1 - Acquisition des données	57
II.2.3.2 - Traitement des données	57
II.2.4 - Analyse par spectroscopie Raman.....	58
II.2.4.1 - Rappels sur les réseaux silicatés cristallins et amorphes.....	58
II.2.4.2 – Interprétation des spectres Raman	60
 CHAPITRE III : FUSION ET CRISTALLISATION DE SEDIMENTS VARIABLEMENT ENRICHIS EN SOUFRE.....	 64
III.1 Fusion et cristallisation de la pépite.....	64
III.1.1 - Expériences en conditions subsolidus (T = 650°C).....	68
III.1.1.1 - Assemblages de phases	68
III.1.1.2 - Composition des phases expérimentales	71
a) <i>Epidote</i>	71
b) <i>Phengite</i>	71
c) <i>Biotite</i>	72
d) <i>Staurotide</i>	73
e) <i>Autres phases minérales</i>	73
III.1.1.3 - Discussion des résultats obtenus en conditions subsolidus.....	73
III.1.2 - Résultats obtenus pour les expériences non dopées en soufre.....	74
III.1.2.1 - Assemblages de phases	74
a) <i>Effet du temps sur les assemblages de phases</i>	75
b) <i>Cas des expériences de fusion B12a + garnet seeds</i>	82
c) <i>Comparaison entre les expériences de fusion et de cristallisation</i>	85
d) <i>Effet de la température sur les assemblages de phases</i>	88
e) <i>Effet de la teneur en H₂O sur les assemblages de phases</i>	92
III.1.2.2 - Composition en éléments majeurs	94
a) <i>Grenat</i>	94
b) <i>Tourmaline</i>	97
c) <i>Phengite et biotite</i>	98

d) <i>Autres phases</i>	98
e) <i>Verres silicatés</i>	99
III.1.2.3 – <i>Eléments en traces</i>	105
a) <i>Teneurs en éléments en traces des minéraux</i>	105
b) <i>Teneurs en éléments en traces des verres silicatés</i>	105
c) <i>Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté</i>	110
d) <i>Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ</i>	112
III.1.3 - Résultats obtenus pour les expériences dopées en soufre	113
III.1.3.1 – <i>Effet du soufre sur les assemblages de phases</i>	114
a) <i>Expériences de fusion B12a + S</i>	114
b) <i>Expériences de fusion B12a + H₂SO₄</i>	118
c) <i>Expériences de cristallisation B12aG + S</i>	123
III.1.3.2 – <i>Composition en éléments majeurs</i>	127
a) <i>Grenat</i>	127
b) <i>Orthopyroxène</i>	131
c) <i>Tourmaline</i>	131
d) <i>Phengite et biotite</i>	131
e) <i>Autres phases</i>	133
f) <i>Verres silicatés</i>	135
III.1.3.3 - <i>Teneur en soufre dans les verres silicatés</i>	144
III.1.3.4 – <i>Distribution des éléments en traces</i>	146
a) <i>Teneurs en éléments en traces dans les minéraux</i>	146
b) <i>Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés</i>	150
c) <i>Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté</i>	154
d) <i>Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ</i>	162
e) <i>Partage des métaux entre les sulfures et le verre silicaté</i>	170
III.1.4 - Discussion	172
III.1.4.1 – <i>Relations de phases et réactions de fusion dans le système non dopé en soufre</i>	172
III.1.4.2 - <i>Effet du soufre sur les relations de phases</i>	174
III.1.4.3 - <i>Transfert du soufre et des métaux de transition</i>	175
III.1.4.4. - <i>Phases accessoires</i>	177
III.1.4.5 – <i>Transfert des éléments en traces</i>	179

III.2 Fusion et cristallisation de la marne	183
III.2.1 - Résultats obtenus pour les expériences non dopée en soufre	185
III.2.1.1 - Assemblages de phases	185
a) <i>Effet du temps sur les assemblages de phases</i>	<i>185</i>
b) <i>Comparaison entre les expériences de fusion et de cristallisation.....</i>	<i>185</i>
c) <i>Effet de la température sur les assemblages de phases</i>	<i>186</i>
III.2.1.2 - Composition en éléments majeurs	189
a) <i>Grenat.....</i>	<i>189</i>
b) <i>Clinopyroxene.....</i>	<i>193</i>
c) <i>Epidote</i>	<i>193</i>
d) <i>Verres silicatés.....</i>	<i>193</i>
III.2.1.3 - Distribution des éléments en traces	199
a) <i>Teneurs en éléments en traces dans les minéraux</i>	<i>199</i>
b) <i>Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés</i>	<i>199</i>
c) <i>Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté.....</i>	<i>204</i>
d) <i>Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ.....</i>	<i>205</i>
III.2.2 - Résultats obtenus pour les expériences dopées en soufre	206
III.2.2.1 - Effet du soufre sur les assemblages de phases	206
a) <i>Expériences de fusion B4 + S</i>	<i>206</i>
b) <i>Expériences de cristallisation B4G + S.....</i>	<i>210</i>
III.2.2.2 - Composition en éléments majeurs	212
a) <i>Grenat.....</i>	<i>212</i>
b) <i>Clinopyroxène et orthopyroxène.....</i>	<i>216</i>
c) <i>Epidote</i>	<i>217</i>
d) <i>Amphibole.....</i>	<i>217</i>
e) <i>Autres minéraux.....</i>	<i>217</i>
f) <i>Verres silicatés.....</i>	<i>217</i>
III.2.2.3 - Teneur en soufre dans les liquides silicatés	221
III.2.2.4 - Distribution des éléments en traces.....	221
a) <i>Teneurs en éléments en traces dans les minéraux</i>	<i>221</i>
b) <i>Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés</i>	<i>224</i>
c) <i>Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté.....</i>	<i>227</i>
d) <i>Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ.....</i>	<i>233</i>
e) <i>Partage des métaux entre les sulfures et le verre silicaté</i>	<i>237</i>

III.2.3 - Discussion	239
III.2.3.1 - Relations de phases dans le système non dopé en soufre.....	239
III.2.3.2 - Effet du soufre sur les relations de phases	240
III.2.3.3 - Transfert des éléments en traces	241
CHAPITRE IV : ETUDE PETRO-GEOCHIMIQUE DE XENOLITES MANTELLIQUES DE GRENAD (ARC DES PETITES ANTILLES)	244
IV.1 Introduction	244
IV.1.1 – Présentation de l’arc des Petites Antilles	244
IV.1.2 - Grenade, une île singulière au sein de l’arc.....	247
IV.2 Etude pétrographique de xénolites mantelliques de l’île de Grenade.	249
IV.2.1 - Echantillonnage et stratégie analytique.....	249
IV.2.2 – Caractéristiques pétrographiques	249
IV.3 Caractéristiques géochimiques	253
IV.3.1 - Minéralogie	253
IV.3.1.1 - Olivine.....	253
IV.3.1.2 - Orthopyroxène	254
IV.3.1.3 – Clinopyroxène	254
IV.3.1.4 - Plagioclase	257
IV.3.1.5 - Spinelle	257
IV.3.1.6 - Autres minéraux.....	259
IV.3.2 - Liquides silicatés	259
IV.4 Discussion	261
CHAPITRE V : SYNTHÈSE GÉNÉRALE	264
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	273

LISTE DES ACRONYMES

Géochimie

MORB : Mid-Ocean Ridge Basalt (basalte de ride océanique)

OIB : Ocean Island Basalt (basalte d'île océanique)

IAB : Island Arc Basalt (basalte d'arc insulaire)

UCC : Upper Continental Crust (croûte continentale supérieure)

GLOSS : GLobal Subducting Sediment (sédiment subduit global)

DMM : Depleted Mantle MORB (manteau appauvri source des MORB)

AOC : Altered Oceanic Crust (croûte océanique altérée)

LREE : Light Rare Earth Elements (terres rares légères : La à Nd)

MREE : Middle Rare Earth Elements (terres rares intermédiaires : Sm à Tb)

HREE : Heavy Rare Earth Elements (terres rares lourdes : Dy à Lu)

LILE : Large Ion Lithophile Elements (éléments lithophiles à large rayon ionique ex : Rb, Sr, Ba)

HFSE : High Field Strength Elements (éléments à forte charge, ex : Zr, Nb, Hf, Ta)

FME : Fluid Mobile Elements (éléments mobiles dans les fluides, ex : B, As, Sb, Pb)

pfu : per formula unit (unité atomique normalisée au nombre d'oxygènes dans la formule structurale)

SCSS : Sulphur Content at Sulphide Saturation (teneur en soufre lors de la saturation en sulfures)

SCAS : Sulphur Content at Anhydrite Saturation (teneur en soufre lors de la saturation en anhydrite)

Techniques analytiques

DRX : Diffractométrie par Rayons X

MEB : Microscope Electronique à Balayage

BSE : Back-Scattered Electron (électrons rétro-diffusés)

EDS : Energy Dispersive Spectroscopy (spectroscopie dispersive en énergie)

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (spectromètre de masse couplé à un plasma induit)

LA-ICP-MS : ICP-MS couplé à un système d'Ablation Laser

INTRODUCTION GENERALE

La subduction est un processus où une plaque lithosphérique (le plus souvent de nature océanique) plonge sous une autre plaque lithosphérique. Le recyclage de lithologies crustales (sédiments, croûte continentale, croûte océanique altérée) enrichies en éléments incompatibles et en éléments volatils (H_2O , CO_2 , S, Cl, F) joue un rôle clé dans l'évolution de la composition des différentes enveloppes terrestres. Les fluides riches en H_2O issus de la déshydratation et/ou la fusion partielle de lithologies de la plaque plongeante (appelée aussi slab dans la suite du manuscrit) modifient le manteau situé sous la plaque chevauchante par des processus de métasomatose cryptique et/ou modale (Grégoire *et al.*, 2001; Maury *et al.*, 1992; Prouteau *et al.*, 2001; Vidal *et al.*, 1989). Les fluides issus des lithologies recyclées contribuent à la genèse des magmas d'arc (Ringwood, 1974; Schmidt & Poli, 1998) et plus largement à la formation de croûte continentale (Arculus, 1999). L'émission d'éléments volatils lors du dégazage passif des volcans ou lors d'éruptions volcaniques contribue à modifier l'atmosphère et peut parfois fortement impacter le climat terrestre (e.g. Robock, 2000). Ainsi l'émission de 17 mégatonnes de dioxyde de soufre dans la stratosphère lors de l'éruption du Mont Pinatubo (Philippines) en 1991 a entraîné une baisse de température moyenne de $0,4^{\circ}C$ sur l'ensemble de la Terre durant les années 1992 et 1993 (Self *et al.*, 1996). Enfin, les résidus éclogitiques emportés en subduction créent des hétérogénéités dans les couches plus profondes du manteau et sont probablement à l'origine de réservoirs enrichis, source de certains basaltes intraplaques (OIB, Ocean Island Basalts, e.g. Ryan & Chauvel, 2014).

La compréhension des mécanismes de genèse des magmas au niveau des zones de subduction reste cependant encore incomplète. D'une part, parce que les paramètres à prendre en compte varient en fonction de chaque zone de subduction (composition des lithologies subduites, gradient de température, vitesse du slab, nature de la plaque chevauchante, etc...). D'autre part, parce que les processus physico-chimiques opérant depuis le recyclage des lithologies du slab jusqu'à l'émission des produits magmatiques vers la surface sont multiples. Les lithologies du slab subissent de nombreuses transformations minéralogiques et chimiques tout au long du plan de subduction. Elles sont métamorphisées, déshydratées progressivement (Bebout, 2007; Schmidt & Poli, 2014) et, pour des conditions de haute pression et de haute température, elles peuvent fondre partiellement produisant des liquides siliceux (Hermann *et al.*, 2006; Schmidt & Poli, 2014) ou former des fluides supercritiques riches en H_2O et en solutés (Bureau & Keppeler, 1999; Kessel *et al.*, 2005; Manning, 2004). Les mécanismes permettant le

Introduction générale

transfert de l'agent métasomatique vers le coin mantellique sont encore largement débattus (Marschall & Schumacher, 2012; Spandler & Pirard, 2013). Enfin, les magmas dérivant de la fusion partielle du manteau sub-arc subissent de nombreux processus pendant leur stockage et mise en place (cristallisation fractionnée, assimilation, dégazage, hydrothermalisme) qui rendent l'interprétation de leur signature difficile.

L'étude est d'autant plus compliquée que les témoins profonds de ces processus sont rares. Il existe à l'affleurement des complexes métamorphiques de haute pression (HP) et de ultra haute pression (UHP) (Liou *et al.*, 2014) présentant des zones de mélange correspondant au toit du slab (Bebout & Penniston-Dorland, 2016) ou encore des évidences de subduction de croûte continentale au-delà de 100 km de profondeur (Chopin, 2003; Hermann & Rubatto, 2014; Schertl & O'Brien, 2013) mais ils sont souvent affectés par des processus secondaires lors de l'exhumation des roches (rétromorphose, fusion lors de la décompression). Des xénolithes provenant du manteau sub-arc peuvent occasionnellement être remontés par des magmas d'arc (Arai & Ishimaru, 2008) et fournir des indications sur la nature du coin mantellique et des évidences de métasomatose. Au laboratoire, la pétrologie expérimentale permet de simuler les processus de recyclage de lithologies du slab et les interactions entre les agents issus du slab et le manteau péridotitique en simulant les conditions de pression, de température et d'oxydation représentatives des zones de subduction.

Cette thèse se focalise sur le recyclage du composant sédimentaire de la plaque plongeante dans des conditions de pression et de température qui permettent la fusion du slab. L'accent est mis sur l'impact des éléments volatils lors du recyclage des sédiments. Si des études ont déjà été réalisées pour évaluer le rôle de l'H₂O (e.g. Mann & Schmidt, 2015; Skora & Blundy, 2010), du CO₂ (Mann & Schmidt, 2015; Skora *et al.*, 2015; Thomsen & Schmidt, 2008; Tsuno & Dasgupta, 2011, 2012) ou encore du chlore et du fluor (Dalou *et al.*, 2015; Li & Hermann, 2015), le rôle du soufre est encore très peu contraint (Jego & Dasgupta, 2014; Prouteau & Scaillet, 2013).

L'objectif principal de cette thèse est de contraindre le devenir de sédiments subduits variablement enrichis en soufre pour des conditions de pression sub-arc (~ 3 GPa) dans un intervalle de température permettant la fusion des sédiments en conditions hydratées (T : 650 – 1000°C). Il s'agit également de voir le potentiel des liquides silicatés ainsi produits pour transporter les éléments en traces et le soufre vers la source mantellique des magmas d'arc.

Introduction générale

L'étude consiste essentiellement en deux approches :

- (1) Des expériences de fusion et de cristallisation en presse piston-cylindre de sédiments naturels (marne et pélite) non dopés en éléments en traces et variablement enrichis en soufre pour des conditions P-T correspondant à la profondeur moyenne de la plaque plongeante à l'aplomb de l'arc volcanique (P : 3 GPa ; T : 650-1000°C ; $f_{O_2} > FMQ$). Cette étude constitue le cœur du travail de thèse.
- (2) Une caractérisation pétro-géochimique de xénolites mantelliques provenant de l'île de Grenade (arc des Petites Antilles).

La thèse s'articule en cinq chapitres. Le chapitre I présente un état de l'art sur la genèse des magmas d'arc, sur le recyclage de lithologies sédimentaires et sur le cycle du soufre en contexte de subduction. Ce chapitre se conclut par une présentation détaillée de la problématique scientifique de la thèse. Le chapitre II expose la méthodologie expérimentale et analytique adoptée. Le chapitre III présente et discute les résultats obtenus pour les expériences de fusion et de cristallisation de sédiments pélitiques et marneux variablement enrichis en soufre. Le chapitre IV porte sur une étude pétrologique et géochimique (éléments majeurs et éléments volatils) de xénolites mantelliques provenant de l'île de Grenade (Petites Antilles). Enfin, le chapitre V récapitule les principaux résultats obtenus dans cette thèse et un modèle est proposé pour estimer la proportion de liquides silicatés issus de la fusion des sédiments subduits aux Antilles (Barbade et Site 144) dans la source des magmas antillais.

CHAPITRE I : RECYCLAGE DE SEDIMENTS ET CYCLE DU SOUFRE ASSOCIE

Cet état de l'art concerne uniquement le recyclage de lithologies crustales variablement riches en éléments volatils et les processus de genèse de magmas d'arc pour les zones de subduction modernes (< 2.5 Ga). Les mécanismes qui ont eu lieu durant l'Archéen ne seront donc pas discutés ici.

I.1 Caractéristiques géochimiques des magmas d'arc

Les roches volcaniques émises en contexte d'arc (IAV) constituent des séries évoluant globalement depuis les basaltes jusqu'aux rhyolites (BADR : basalte-andésite-dacite-rhyolite). On trouve principalement des magmas sub-alkalins en zone de subduction mais des roches alcalines, sous saturées en silice, sont aussi présentes. Parmi les roches sub-alkalines, on distingue deux tendances évolutives : la série tholéiitique et la série calco-alkaline. La première série est relativement plus enrichie en fer (rapport $\text{FeO}^{\text{tot}}/\text{MgO}$) que la série calco-alkaline (Miyashiro, 1974). Les magmas d'arcs sont aussi classés en fonction de leur teneur en K_2O (Gill, 1981; Peccerillo and Taylor, 1976). Ils peuvent être pauvres en potassium, modérément riches en potassium, riches en potassium voire shoshonitiques. En combinant ces différents critères, on distingue quatre séries principales en contexte de subduction : (1) la série tholéiitique généralement pauvre en K_2O , (2) la série calco-alkaline pauvre à modérément riche en K_2O , (3) la série calco-alkaline riche en K_2O et, (4) la série alcaline ou shoshonitique.

La majorité des roches volcaniques émises en contexte de subduction sont de composition andésitique et appartiennent à la série calco-alkaline. Au niveau des marges continentales, les magmas sont plutôt différenciés (andésite-dacite-rhyolite) et riches en potassium (séries calco-alkalines à shoshonitiques). En contexte intra-océanique, les magmas sont globalement plus mafiques (basaltes, andésites basaltiques, andésites) et appartiennent aux séries tholéiitiques et calco-alkalines (Gill, 1981). La prépondérance de magmas différenciés et potassiques au niveau des marges continentales signe l'influence de l'assimilation de croûte continentale dans l'évolution géochimique des magmas d'arc. Les roches plutoniques sont représentées principalement par des granitoïdes (diorites, granodiorites, granites).

Les magmas d'arc ont une signature géochimique très différente de celle observée en contexte intraplaque (OIB) ou en contexte de ride océanique (MORB). Les basaltes d'arc (IAB) sont enrichis en LILE (K, Rb, Cs, Sr, Ba, Pb) et en actinides (Th, U) et appauvris en HFSE (Ti, Nb, Ta, Zr, Hf) par rapport aux MORB (basaltes de ride océanique). Ils présentent également un enrichissement en LREE (terres rares légères : La, Ce, Pr, Nd) par rapport aux HREE (terres rares lourdes : Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) – Figure I.01. La croûte continentale supérieure (UCC) et les sédiments détritiques partagent également ces caractéristiques (enrichissement en LILE, anomalies négatives en HFSE et fractionnement fort en LREE/HREE). Les zones de subduction constituent l'un des principaux sites de formation de la croûte continentale actuelle (e.g. Arndt, 2013; Hawkesworth & Kemp, 2006).

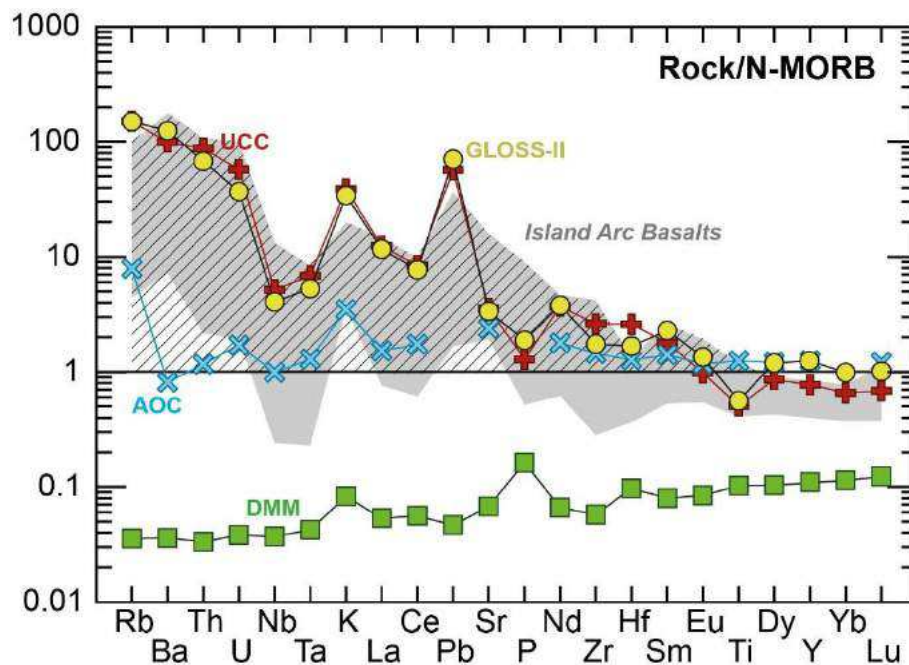


Figure I.01 : Spectres multi-élémentaires normalisés au N-MORB (d'après Sun & McDonough, 1989). DMM : Manteau appauvri (Workman & Hart, 2005) ; AOC : Croûte océanique altérée (Carter et al., 2015) ; GLOSS-II : sédiments subduits globaux (Plank, 2014) ; UCC : croûte continentale supérieure (Rudnick & Gao, 2014). Le domaine grisé correspond aux roches les plus mafiques (MgO > 6 wt%) des Petites Antilles (compilation GeoRoc, <http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de/> consultée en février 2015). La zone hachurée correspond à la contribution de l'agent métasomatique sur la signature géochimique des basaltes d'arc.

La composition isotopique des magmas d'arcs est très variable. Les laves d'arc présentent des rapports isotopiques en Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) et Pb ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) globalement plus élevés que ceux des MORB et un rapport isotopiques en Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) plus bas (Figures I.02 et I.03). Cette signature est particulièrement marquée pour les laves présentant un fort fractionnement en terres rares (Ce/Yb) – e.g. Hawkesworth *et al.* (1993).

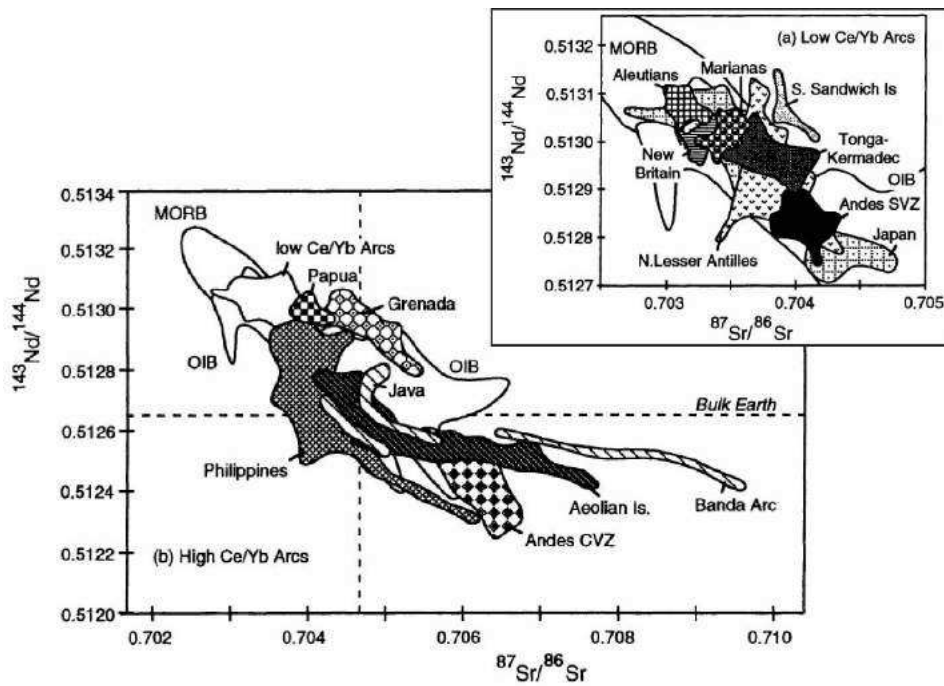


Figure I.02 : Diagrammes isotopiques $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ en fonction de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ pour des laves d'arc avec un faible rapport Ce/Yb (a) et avec un fort rapport Ce/Yb (b). Figure modifiée d'après Hawkesworth (1993).

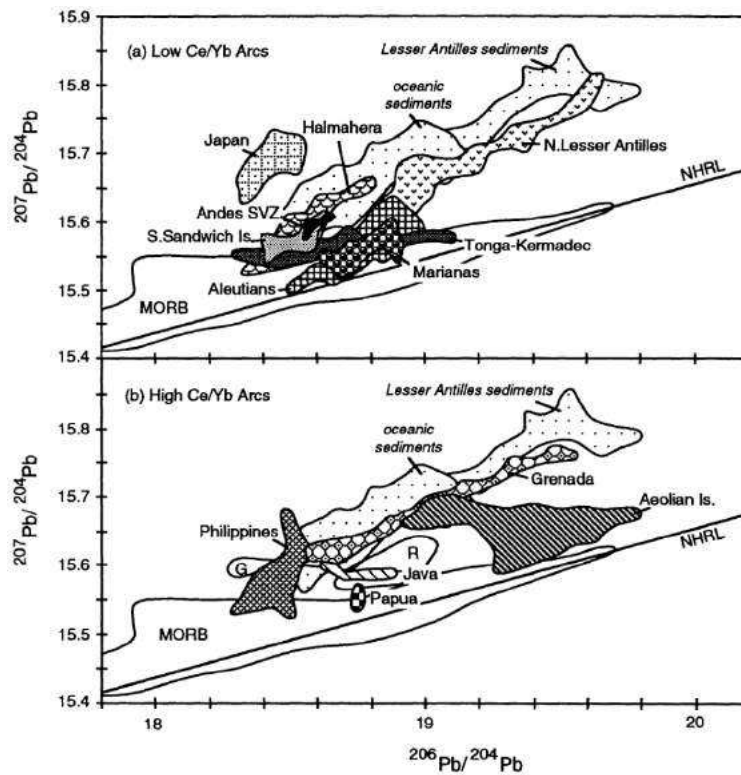


Figure I.03 : Diagrammes isotopiques $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ en fonction de $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ pour des laves d'arc avec un faible rapport Ce/Yb (a) et avec un fort rapport Ce/Yb (b). Figure d'après Hawkesworth (1993).

Les basaltes d'arc sont produits par la fusion partielle d'un manteau appauvri de type DMM (Depleted Mantle MORB) modifié par la contribution d'un ou plusieurs agent(s) métasomatique(s) enrichi(s) en LILE, LREE et ayant des rapports isotopiques en Sr et Pb élevés. La majorité des auteurs proposent un modèle de source à trois composants pour expliquer la gamme de composition des basaltes d'arc (Ellam and Hawkesworth, 1988; Elliott, 2003; Kepezhinskis *et al.*, 1997; McDermott *et al.*, 1993). Ces trois composants sont :

- Le coin mantellique (DMM) variablement appauvri en éléments en traces, qui constitue la source principale des magmas d'arc
- La croûte océanique altérée (AOC) composée de lithologies mafiques
- Les sédiments subduits

La représentation de données de basaltes d'arc sur un diagramme Ba/Th en fonction du rapport $(La/Sm)_N$ (normalisé au manteau primitif d'après McDonough and Sun, 1995) permet d'identifier clairement la contribution des deux composants qui se rajoutent au manteau appauvri (Figure I.04 d'après Elliott, 2003). Les agents métasomatiques dérivés de la croûte océanique altérée (AOC) présentent un fort rapport Ba/Th et un fractionnement La/Sm faible tandis que les agents métasomatiques issus des sédiments détritiques sont fortement fractionnés entre LREE et MREE tout en ayant un faible rapport Ba/Th.

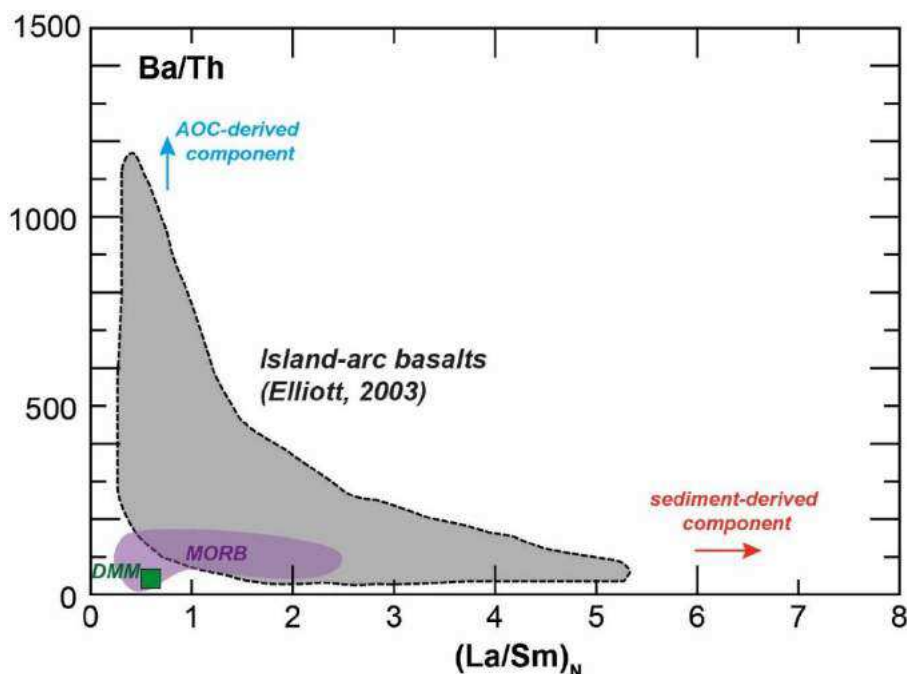


Figure I.04 : Diagramme Ba/Th en fonction de $(La/Sm)_N$ (normalisation au manteau primitif, McDonough & Sun, 1995). La compilation de basaltes d'arc faite par Elliott (2003) comprend des basaltes et des andésites basaltiques ($SiO_2 < 56$ wt%) provenant des Petites Antilles, des îles Sandwich du sud, de Nouvelle Bretagne (Papouasie- Nouvelle Guinée), de Tonga-Kermadec, des Mariannes et de Izu.

I.2 Modèles pétrogénétiques

I.2.1 – Bref rappel historique

Les mécanismes menant à la genèse des magmas d'arc sont débattus depuis plusieurs décennies et les modèles proposés ont largement évolué. Le concept de tectonique des plaques et de subduction crustale n'est reconnu unanimement que depuis la fin des années 1960. Les premières études expliquaient l'origine des magmas calco-alkalins en domaine d'arc par la fusion partielle d'un assemblage éclogitique au sein du slab (Green and Ringwood, 1968). Mais, simultanément, les modélisations géophysiques et les études thermobarométriques de ceintures de schistes bleus révélèrent que l'environnement en zone de subduction était trop froid ($T_{\max} = 650-700^{\circ}\text{C}$) pour permettre la fusion de la plaque plongeante en zone de subduction (Oxburgh and Turcotte, 1970; e.g. Spandler and Pirard, 2013).

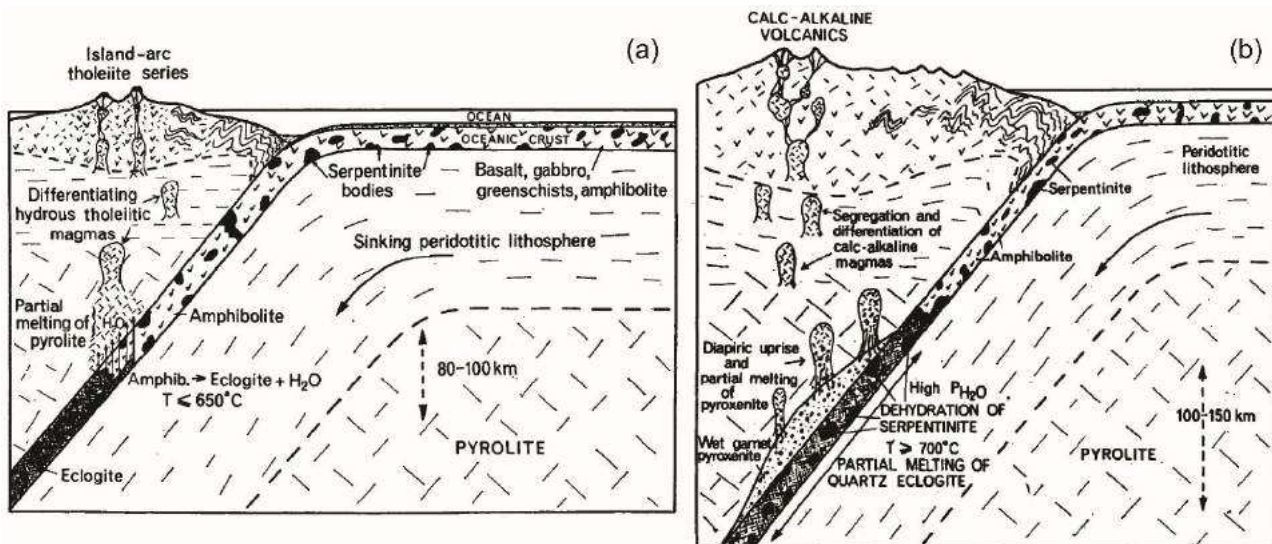


Figure I.05 : (a) Représentation schématique du développement d'un arc comportant des séries tholéiitiques. Le modèle implique la déshydratation des lithologies du slab lors du passage au faciès éclogite (80-100 km) et la fusion du coin mantellique ainsi hydraté. (b) Représentation schématique des phases tardives de développement d'un arc. Le modèle implique la fusion partielle de la croûte océanique (faciès éclogite) permise par l'afflux d'eau apportée par la déshydratation des serpentinites sous-jacentes. Les liquides silicatés produits interagissent avec le manteau pour former de la pyroxénite à grenat dont dérivent les magmas à l'origine de la série calco-alkaline. Figure modifiée d'après Ringwood (1974).

Le modèle de Ringwood (1974 ; Figure I.05) met en évidence l'importance des fluides aqueux issus du slab pour initier la fusion partielle du coin mantellique dans un environnement relativement froid. Ainsi, les lithologies subduites (sédiments, croûte océanique, serpentinites) se déshydratent progressivement lors de réactions métamorphiques qui conduisent à la déstabilisation de phases hydroxylées au profit de phases anhydres. La transition du faciès amphibolite vers le faciès éclogitique permet, par exemple, d'apporter de grandes quantités d'eau vers le coin mantellique (Figure I.05a). L'apport d'eau abaisse le solidus de la péridotite

de 100-150°C, le manteau peut ainsi fondre partiellement dans des conditions hydratées (Kushiro, 1972) produisant des magmas primaires basaltiques à l'origine de la série tholéiitique. La déshydratation des serpentinites entre 100 et 150 km de profondeur permet, selon Ringwood (1974), de fondre partiellement les éclogites du slab. Les liquides siliceux ainsi obtenus métasomatisent le coin mantellique pour former une pyroxénite hydratée moins dense que la péridotite environnante. Des diapirs de pyroxénite remontent alors et fondent pour générer des magmas à l'origine de la série calco-alcaline (Figure I.05b). Enfin, Les lithologies résiduelles du slab sont transportées dans le manteau profond.

Jusque dans la fin des années 1990, les modèles thermiques numériques suggèrent que les zones de subduction modernes sont trop froides pour permettre la fusion partielle hydratée de la croûte océanique et des sédiments de la plaque plongeante (e.g. Molnar & England, 1995; Peacock, 1996) et que, donc, seuls les fluides aqueux issus de la déshydratation des lithologies du slab peuvent transférer des éléments vers le coin mantellique (Peacock, 1990; Tatsumi & Kogiso, 1997). La fusion partielle hydratée des lithologies du slab est considérée comme une exception et se limite au cas de la subduction lente d'une lithosphère océanique jeune et chaude (ex : Nankai ou Cascades ; Peacock, 2004; Peacock *et al.*, 1994). Les adakites sont alors interprétées comme le produit de fusion partielle de la croûte océanique dans ces contextes exceptionnels (Defant & Drummond, 1990, 1993).

Cependant, dans les années qui suivent, certaines études géochimiques ont mis en évidence que la fusion partielle de lithologies du slab (et des sédiments en particulier) était nécessaire pour expliquer les caractéristiques géochimiques de certains magmas d'arc (ex : enrichissement relatif en Th) même dans des zones considérées jusque-là comme froides (Class *et al.*, 2000; Elliott *et al.*, 1997; Turner *et al.*, 1997). Dans le même temps, des études expérimentales confirmaient que des éléments non mobilisés par les fluides aqueux tels que le Th et le Be pouvaient être transportés par des liquides silicatés issus de la fusion des sédiments (Hermann & Rubatto, 2009; Johnson & Plank, 1999). Les modèles thermiques les plus récents (Kelemen *et al.*, 2003; Syracuse *et al.*, 2010) prenant en compte des paramètres supplémentaires (ex : viscosité dépendante de la température, couplage entre plaque plongeante et plaque chevauchante) par rapport aux modèles antérieurs ont permis de simuler des gradients thermiques suffisamment chauds pour initier la fusion partielle hydratée des lithologies du slab (sédiments et/ou croûte océanique). La fusion partielle des sédiments est donc maintenant largement acceptée pour la plupart des zones de subduction phanérozoïques. Les études

récentes se focalisent essentiellement sur la nature et la composition des fluides s.l expulsés du slab et leurs modalités de transfert vers le coin mantellique.

I.2.2 – Nature et composition de l’agent métasomatique et transfert vers le coin mantellique

La plaque plongeante (ou slab) est constituée de manteau lithosphérique (épaisseur ~ 100 km), de croûte océanique (épaisseur < 10 km) et d’une couche de sédiments d’une épaisseur comprise généralement entre 50 et 500 m mais qui peut atteindre plusieurs km dans certaines zones (Plank, 2014; Plank & Langmuir, 1998). Ces lithologies sont hydratées lors de leur formation au niveau de la dorsale océanique et lors de la flexure de la plaque plongeante en début de subduction (e.g. Arndt, 2013). Des failles pluri-kilométriques permettent ainsi à l’eau de mer de s’infiltrer profondément causant l’altération de la croûte océanique et la serpentinisation de la partie supérieure du manteau lithosphérique au sein de la plaque plongeante. Au cours de la subduction, les lithologies de la plaque plongeante se déshydratent progressivement. Dès le début de la subduction, l’eau de mer piégée au sein de la porosité des sédiments est expulsée lors de leur compaction (Hyndman & Peacock, 2003). Mais suite à ce stade, une majeure partie de l’eau reste stockée au sein des minéraux hydroxylés constituant les lithologies subduites (Schmidt & Poli, 2014). Avec l’augmentation de la pression et de la température, les lithologies de la plaque plongeante subissent des réactions métamorphiques qui mènent à la déstabilisation de phases hydroxylées. Au cours de ces réactions, un fluide riche en H₂O est expulsé des lithologies du slab pour percoler le coin mantellique. Il existe d’ailleurs un lien clair entre l’enrichissement en H₂O dans certains magmas d’arc et des rapports géochimiques marqueurs de la contribution d’agents du slab tels que des rapports élevés en K/Nb, Ba/Nb et La/Nb (Cervantes & Wallace, 2003; Stolper & Newman, 1994).

I.2.2.1 - Nature de l’agent métasomatique

La nature de l’agent métasomatique dépend de plusieurs paramètres : la pression (P), la température (T) et la composition chimique du protolithe (X). En fonction de ces paramètres, on aura donc soit (1) des fluides aqueux, (2) des liquides silicatés ou (3) des fluides supercritiques ou transitionnels (Figure I.06a). Pour des conditions de basse température, l’agent est un fluide aqueux. En augmentant la température, à pression constante, le solidus hydraté du protolithe peut être franchi et un liquide silicaté est produit par fusion partielle. La position du solidus dépend de la composition chimique et minéralogique du protolithe étudié et de la teneur en éléments volatils (Figure I.06b). Avec l’augmentation de la pression, la teneur

en eau dans les liquides silicatés augmente et peut atteindre des teneurs allant jusqu'à 35 wt% (Hermann *et al.*, 2006; Hermann and Rubatto, 2014). Pour des conditions de très haute pression, il existe un point critique au-delà duquel fluides aqueux et liquides silicatés sont totalement miscibles et ne peuvent être distingués (Bureau & Keppler, 1999; Manning, 2004). Ces fluides supercritiques (H₂O : 35-75 wt%) sont plus riches en solutés que les fluides aqueux. La position du point critique dépend de la composition chimique du protolithe (Hermann *et al.*, 2006, 2013 - Figure I.06b). Pour les sédiments, la gamme de pression du point critique varie entre 3.5 GPa (Hermann *et al.*, 2013) et 5.5 GPa (Schmidt *et al.*, 2004b). Pour la croûte océanique, le point critique est estimé à une pression égale ou supérieure à 5 GPa (Kessel *et al.*, 2005; Schmidt & Poli, 2014). La position du point critique dans les systèmes naturels reste cependant encore mal contrainte. Tous les travaux cités ci-dessus se basent sur des analyses de fluides post-mortem (et non in-situ).

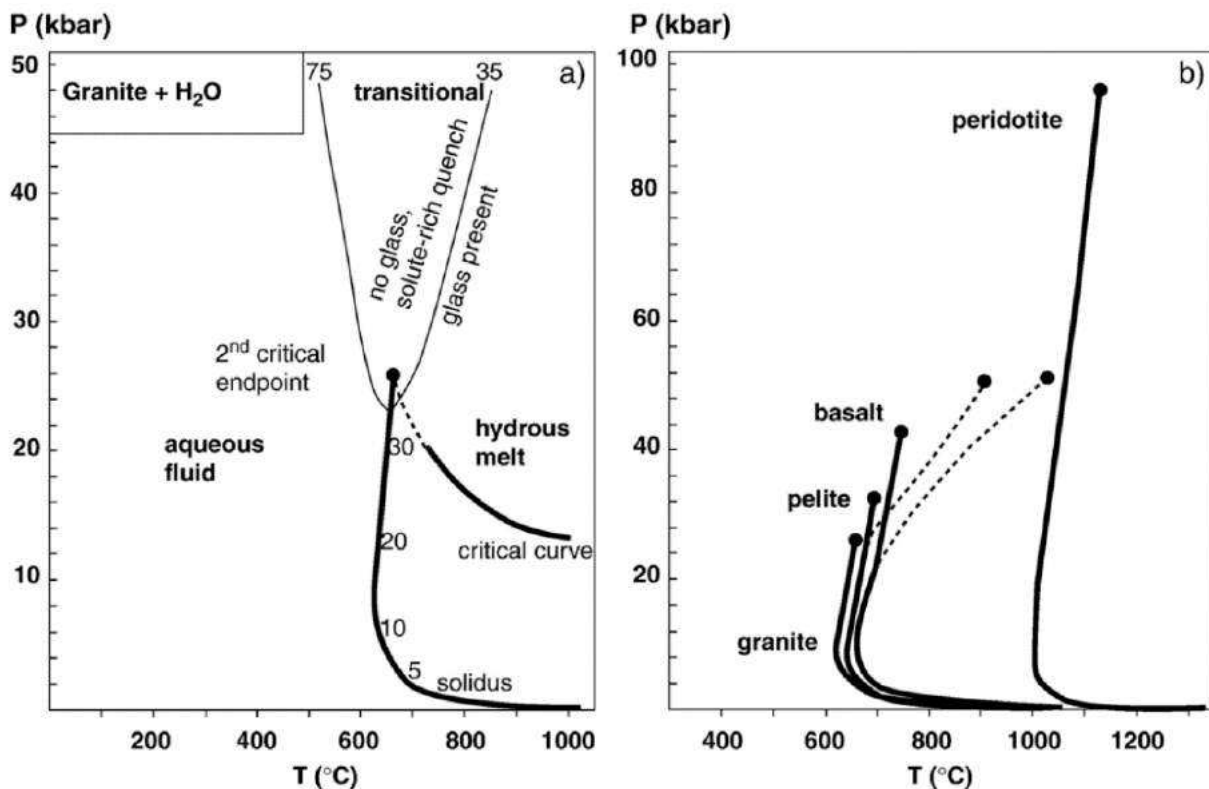


Figure I.06 : (a) Diagramme de phases P-T pour le système granite + H₂O montrant les domaines de stabilité pour les fluides aqueux, les liquides silicatés et les fluides supercritiques (dits transitionnels). Le second point critique au-delà duquel se trouvent les fluides supercritiques est déterminé par l'intersection entre le solidus hydraté et la courbe critique. Les valeurs le long du solidus correspondent à la teneur en eau théorique dissoute dans les premiers liquides silicatés en fonction de la pression. A ultra haute pression, la limite entre fluide aqueux et fluides supercritiques (ou transitionnels) est fixée pour 75 wt% H₂O (soit 25 wt% de solutés) quand la limite entre fluides supercritiques et liquides silicatés est fixée pour 35 wt% H₂O (b) Position des solidii hydratés et des seconds points critiques pour différents systèmes : granite (Huang & Wyllie 1981 ; Holtz *et al.*, 2001) ; pélite (trait plein = Nichols *et al.*, 1994 ; trait en pointillés = Schmidt *et al.*, 2004) ; basalte (trait plein = Lambert & Wyllie, 1972 ; trait en pointillés = Kessel *et al.*, 2005) et péridotite (Green, 1973). Figure d'après Hermann *et al* (2006).

La déshydratation de la plaque plongeante est progressive tout au long du plan de subduction et est contrôlée par la déstabilisation des phases hydroxylées. La zone de stabilité de ces phases dépend essentiellement de la composition de la lithologie hôte et des conditions de pression et de température. Pour les sédiments et la croûte océanique, ce sont respectivement des phases telles que la zoïsite, l'amphibole, la lawsonite, la biotite et la phengite qui se déstabilisent avec l'augmentation de la pression et de la température. La phengite semble être par ailleurs la seule phase hydratée stable dans des roches crustales pour de très hautes pressions (jusque 8.5 GPa pour les métapélites et 9.5 GPa pour les metabasaltes ; (Domanik & Holloway, 1996; Schmidt *et al.*, 2004). Pour le manteau serpentinisé sous-jacent, la déshydratation est contrôlée par la déstabilisation de phases telles que la chlorite et l'antigorite (Figure I.07 ; Schmidt & Poli, 2014).

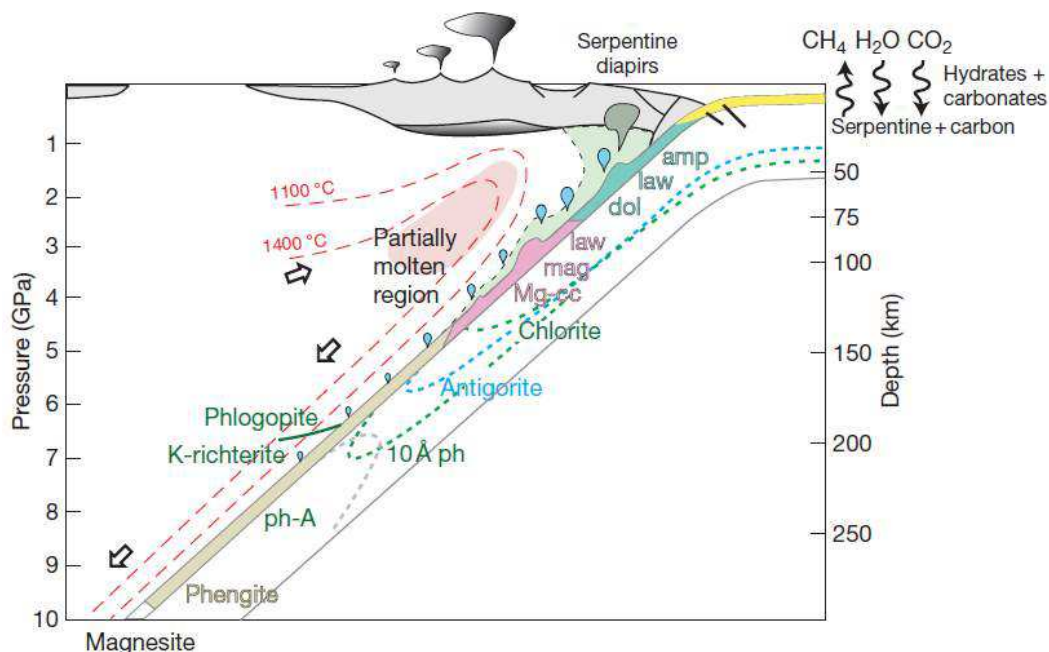


Figure I.07 : Représentation schématique de la stabilité des phases porteuses d'éléments volatils (H₂O, CO₂) au sein des lithologies de la plaque plongeante pour une zone de subduction relativement chaude et où la fusion des lithologies du slab n'a pas lieu. Abréviations : amp = amphibole ; law = lawsonite ; dol = dolomite ; mag = magnésite ; Mg-cc = Mg-calcite ; 10 Å ph = phase 10 Å ayant pour formule chimique (Mg,Fe)₄Si₃O₁₀(OH)₂.H₂O ; ph-A = phase A ayant pour formule chimique (Mg,Fe)₇Si₂O₈(OH)₆. Les couleurs bleu-vert, rose et beige correspondent aux limites de stabilité des phases porteuses de volatils au sein de la croûte océanique hydratée et/ou carbonatée et des sédiments sus-jacents. Les couleurs vert et bleu clair correspondent aux limites de stabilité des phases hydroxylées dans la péridotite. La zone en vert clair délimite la stabilité de la serpentine dans le coin mantellique. Figure d'après Schmidt & Poli (2014).

La fusion partielle se produit en contexte d'arc lorsque le solidus hydraté de la lithologie subduite est franchi. Pour une pression de 3 GPa (correspondant à la profondeur moyenne de la plaque à l'aplomb d'un arc volcanique, Tatsumi & Eggins, 1995), le solidus hydraté d'un sédiment pélitique se situe en moyenne autour de 700°C (Hermann & Spandler, 2008) et celui

d'un basalte se situe en moyenne autour de 750°C (Lambert & Wyllie, 1972). Cependant, il existe des variations de la position du solidus suivant les compositions. Les réactions de fusion impliquent : (1) la fusion partielle en présence de fluides qui nécessite un apport extérieur de fluides, par exemple via la déshydratation de la chlorite et/ou de l'antigorite du manteau serpentinisé sous-jacent ; (2) la fusion partielle en absence de fluides (appelée aussi « fusion-déshydratation ») où l'eau nécessaire à la fusion partielle est fournie par la déstabilisation de phases hydroxylées (ex : biotite, phengite) et ; (3) la fusion anhydre qui demande des températures plus élevées que les deux cas précédents. La fusion anhydre est improbable pour les subductions phanérozoïques. Les géothermes les plus chauds (Cascades et Mexique) sont estimés à environ 950°C à 3 GPa (modèle D80 : Syracuse *et al.*, 2010 ; Figure I.08) alors que, par exemple, le solidus anhydre d'un sédiment pélitique pour cette même pression est situé à T = 1150-1200°C (Spandler *et al.*, 2010). Les deux premiers cas de fusion partielle peuvent se produire pour des zones de subductions relativement « froides » car les conditions de température permettent la stabilité de certaines phases hydroxylées (micas) pour des conditions de pression élevées (P > 2.5 GPa). En revanche, pour des zones de subductions « chaudes » (ex : Cascades, Mexique), les sédiments et la croûte océanique situés à la surface de la plaque plongeante sont déjà intégralement déshydratés pour des conditions de pression correspondant à la position du toit du slab sous l'arc (Bouilhol *et al.*, 2015; Walowski *et al.*, 2015). La fusion partielle de ces lithologies n'est donc possible que par l'apport de fluides externes apportés par la déstabilisation de phases hydroxylées du manteau serpentinisé sous-jacent (ex : chlorite, Walowski *et al.*, 2015).

Si l'on se fie aux modèles thermiques les plus récents (Syracuse *et al.*, 2010) et aux estimations de température données par des géothermomètres tels que le rapport H₂O/Ce (Cooper *et al.*, 2012; Plank *et al.*, 2009), les températures à la surface de la plaque plongeante sous l'arc sont suffisamment chaudes pour permettre de franchir le solidus hydraté des sédiments voire celui de la croûte océanique mafique pour la plupart des zones de subduction phanérozoïques (Figure I.08). Seules quelques zones (ex : arc Egéen) restent encore trop froides d'après les modèles actuels (modèle D80 ; Syracuse *et al.*, 2010) pour permettre la fusion partielle des lithologies du slab même en présence de fluides. La fusion partielle hydratée des lithologies superficielles de la plaque plongeante (sédiments ± croûte océanique) est donc possible selon ces modèles pour la majorité des arcs et le transfert des éléments chimiques

depuis le slab vers le coin mantellique par des liquides silicatés doit être envisagé en plus des fluides aqueux dont l'implication est unanimement reconnue (e.g. Cooper *et al.*, 2012).

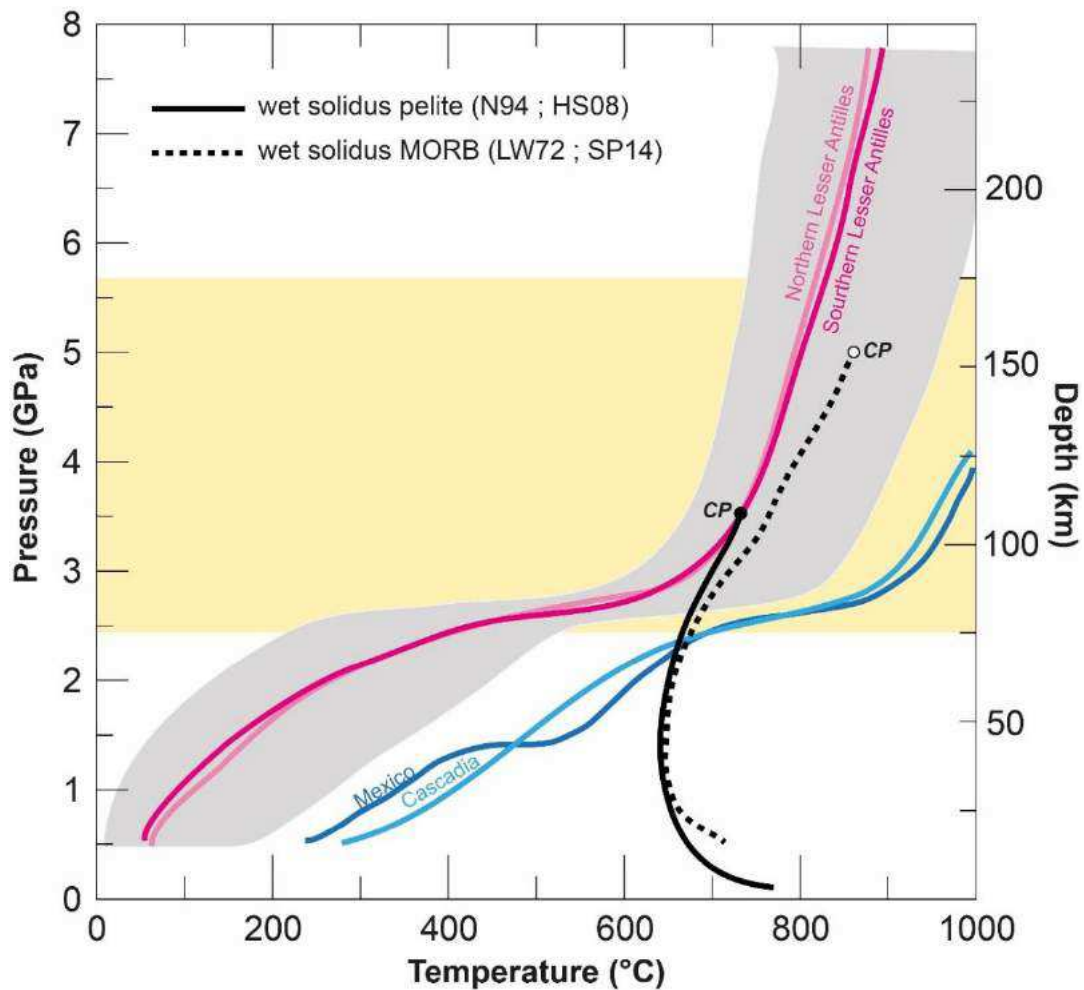


Figure I.08 : Diagramme pression-température représentant les géothermes pour le toit du slab calculés dans le modèle D80 de Syracuse *et al.* (2010). Le modèle D80 implique que la zone de couplage total entre le slab et le coin mantellique se situe à une profondeur de 80 km. Le solidus hydraté pour les sédiments est représenté par un trait plein, (Nichols, 1994 et Hermann & Spandler, 2008) et par un trait en pointillés pour la croûte océanique (Lambert & Wyllie, 1972 pour le solidus hydraté et Schmidt & Poli, 2014 pour la position du second point critique). Le domaine jaune correspond à la gamme de profondeur du toit du slab à l'aplomb de l'arc volcanique (Syracuse & Abbers, 2006). CP = point critique au-delà duquel se trouve le domaine de stabilité des fluides supercritiques pour les lithologies concernées.

1.2.2.2 - Composition de l'agent métasomatique

Dans la section I.1, nous avons vu que la majorité des basaltes d'arc (IAB) sont caractérisés par des enrichissements en LILE et LREE, des anomalies négatives en HFSE et un appauvrissement en HREE par rapport à des compositions de type MORB. Ils sont aussi caractérisés par un enrichissement en éléments volatils (H₂O, CO₂, S, Cl, F). L'origine de cet enrichissement en LILE, LREE et en éléments volatils est attribuée à la contribution d'un ou plusieurs agent(s) métasomatique(s) extrait(s) de la plaque plongeante.

La composition de l'agent métasomatique est dépendante de sa nature (fluide aqueux, liquide silicaté, fluide supercritique) et de la composition et de la minéralogie résiduelle de la lithologie dont il a été extrait.

Les compositions en éléments majeurs, volatils et en traces sont très variables au sein des lithologies subduites (MORB, AOC, sédiments, ...). Pour des conditions d'ultra haute pression, de nombreuses phases présentes dans l'assemblage résiduel contrôlent le partage des éléments ($D^{\text{fluid/rock}}$). Parmi les phases majeures : le grenat incorpore préférentiellement le Y et les HREE ; l'omphacite peut incorporer des éléments légers (Li, Be, B) ainsi que du Sr et du Pb ; les LILE (Rb, Ba) sont séquestrés par les phases micacées (phengite et biotite) et la lawsonite peut être un hôte du Sr et des REE. Les phases accessoires ont un rôle très important : les HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf) sont retenus par le rutile, le sphène et le zircon ; l'épidote/allanite et la monazite peuvent contenir des quantités significatives en LREE, Th, U, Sr et Pb et l'apatite peut incorporer du Sr et des REE. Enfin, pour les lithologies riches en CO₂, les carbonates peuvent retenir le Pb, Sr, Ba et les REE (Green & Adam, 2003; Hermann & Rubatto, 2009; Klimm *et al.*, 2008; Skora *et al.*, 2015; Skora & Blundy, 2010; Spandler & Pirard, 2013). Les paragenèses des deux principales lithologies subduites (métabasaltes et métasédiments) peuvent être relativement semblables (e.g. Schmidt and Poli, 2014).

Les fluides aqueux sont peu concentrés en solutés (< 30 wt%). Parmi ces éléments dissous, on retrouve principalement du SiO₂ (> 75%) et des alcalins (Na₂O + K₂O ~ 15%) - (Hermann *et al.*, 2006; Spandler *et al.*, 2007). Globalement, les fluides aqueux issus de la déshydratation des lithologies crustales présentent des rapports élevés en LILE/HFSE et en LREE/HREE (Brenan *et al.*, 1995; Keppler, 1996) du fait de la plus grande mobilité des LILE et LREE (larges rayons ioniques) dans les fluides par rapport aux HFSE et HREE (faibles rayons ioniques). Cependant, les éléments en traces y sont fortement dissous à l'exception de quelques éléments tels que le Ba et le Sr qui peuvent être préférentiellement partitionnés dans le fluide aqueux par rapport à la lithologie résiduelle (Brenan *et al.*, 1995). L'ajout de ligands (F⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻) dans les fluides aqueux peut augmenter la dissolution de certains éléments en traces tels que les REE, Sr ou Ba (Tsay *et al.*, 2014; Zajacz *et al.*, 2008). Les fluides aqueux issus de la déshydratation des serpentinites contribuent au budget de certains éléments tels que les halogènes, les FME (Li, B, As, Sb, Pb) ou encore S, Cs et U (Debret *et al.*, 2014; Deschamps *et al.*, 2013; Spandler and Pirard, 2013).

Les liquides silicatés produits par la fusion partielle des lithologies crustales sont globalement siliceux et ont des teneurs en H₂O pouvant atteindre 35 wt% aux pressions sub-arc (Hermann *et al.*, 2006). Les liquides silicatés hydratés produits par la fusion de la croûte océanique (MORB et/ou AOC) sont de composition tonalitique à trondhjémitique (Prouteau *et al.*, 2001; Prouteau & Scaillet, 2013). Ceux issus de la fusion de sédiments détritiques sont granitique à trondhjémitique (Hermann & Spandler, 2008; Mann & Schmidt, 2015; Skora & Blundy, 2010) et ceux dérivés de la fusion de sédiments carbonatés sont granitiques à granodioritiques (Skora *et al.*, 2015; Tsuno & Dasgupta, 2012). Leur teneur en éléments en traces est jusqu'à 10 fois plus importante que la teneur dissoute dans les fluides aqueux (Figure I.09a ; Hermann *et al.*, 2013; Hermann & Rubatto, 2009). Les liquides silicatés hydratés sont donc un agent métasomatique plus efficace pour transporter les LILE ou encore les LREE (ex : Ce ; Figure I.09) qu'un fluide aqueux. De plus, pour expliquer le transfert vers le coin mantellique de certains éléments en traces tels que le Th et le Be (éléments difficilement mobilisés dans des fluides aqueux), il est nécessaire de prendre en considération les liquides silicatés (Johnson and Plank, 1999).

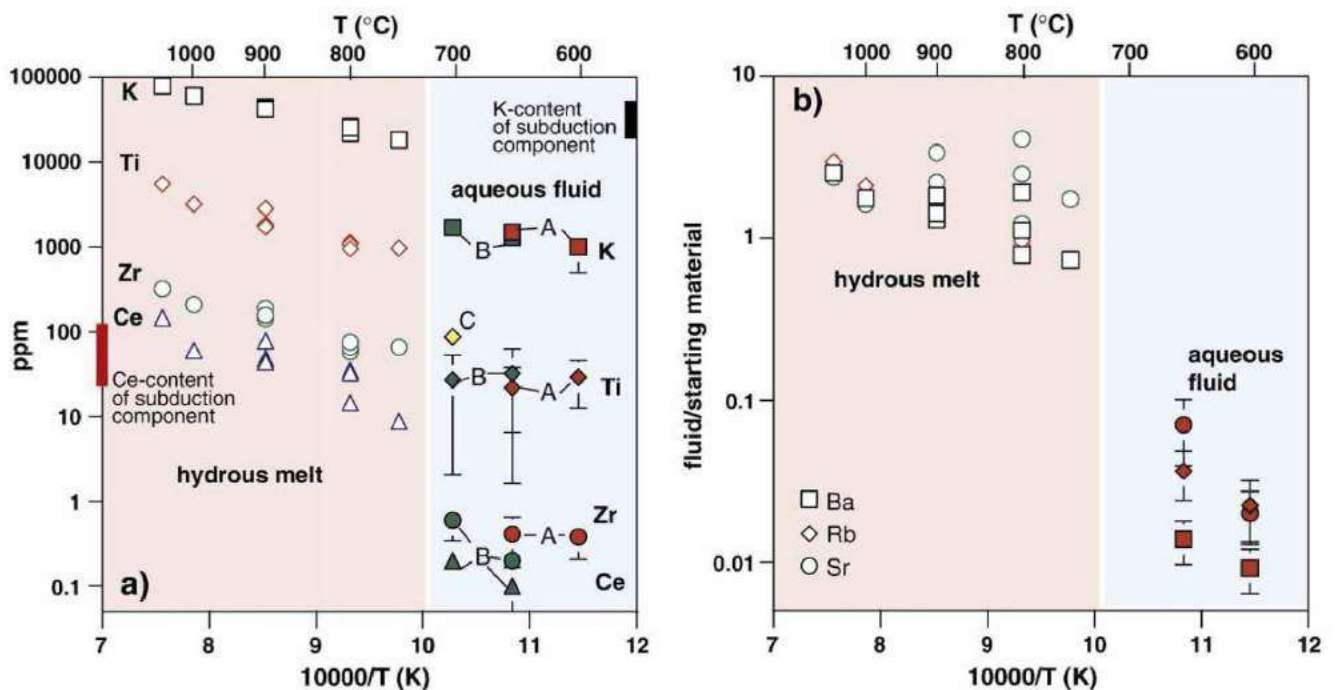


Figure I.09 : (a) Concentrations des éléments mineurs et en traces dans les liquides silicatés expérimentaux saturés en monazite et phengite issus de la fusion de sédiments pélitiques (Hermann & Rubatto, 2009 ; symboles ouverts) comparés à leurs concentrations dans des fluides aqueux (rouge : Spandler et al., 2007 ; vert : Green & Adam, 2003 ; jaune : Antignano & Manning, 2008). (b) Coefficients de partage des LILE (Ba, Rb, Sr) par rapport au produit de départ (sédiment pélitique) dans les liquides silicatés (Hermann & Rubatto, 2009) et dans les fluides aqueux (Spandler et al., 2007). Figure modifiée d'après Hermann & Rubatto (2009)

Les fluides supercritiques sont plus riches en solutés que les fluides aqueux (entre ~ 30 et ~ 65 wt%, Hermann *et al.*, 2006). Les données sont rares concernant leur composition chimique (Kessel *et al.*, 2005a, 2005b), ils sont globalement dominés par la silice (~ 65%), les alcalins et l'aluminium. Ils peuvent contenir des quantités importantes en éléments en traces proches de celles observées dans les liquides silicatés (Kessel *et al.*, 2005a). La nature et la distribution des éléments en traces dans ces fluides sont donc comparables à celles de liquides silicatés. Cependant, les fluides supercritiques semblent être instables lors de leur transport vers le coin mantellique et évoluer vers des fluides aqueux ou des liquides silicatés lorsqu'ils ne sont plus dans les conditions P-T adéquates à leur stabilité (Manning, 2004).

1.2.2.3 - Transfert vers le coin mantellique et métasomatose

Les fluides s.l formés par la déshydratation et/ou la fusion partielle des lithologies subduites doivent voyager sur plusieurs km pour atteindre le site de fusion partielle du coin mantellique (zone « chaude »). Le mode de transfert de l'agent métasomatique vers le coin mantellique est encore largement débattu. Trois hypothèses sont proposées : l'écoulement ou transport poreux (Figure I.10a), l'écoulement canalisé (Figure 1.10b) et le diapirisme (Figure I.10c).

Pour un écoulement poreux (Figure I.10a), le fluide circule entre les joints de grains. Le flux est lent (~ 1m/an) et l'interaction entre le fluide et la roche encaissante est importante, ce qui implique que le fluide se rééquilibre constamment avec l'encaissant et que des phases secondaires (ex : phlogopite, amphibole) peuvent se former (Pirard and Hermann, 2015; Spandler and Pirard, 2013; Stern, 2002). La formation des phases métasomatiques (micas, amphibole) influence fortement la composition en LILE du fluide résiduel et peut limiter le transfert de ces éléments vers la zone source des magmas d'arc (Pirard and Hermann, 2015).

Pour un écoulement canalisé (Figure I.10b), le fluide est connecté et circule plus rapidement, par rapport à l'écoulement poreux, vers la zone de fusion du manteau à travers des réseaux de fractures. L'interaction fluide/roche avec l'encaissant péridotitique est minimisée et donc la signature géochimique de l'agent métasomatique est globalement préservée (Pirard and Hermann, 2015; Spandler and Pirard, 2013). Des bordures réactionnelles (pyroxènes + grenat) peuvent se former à l'interface entre le fluide et la péridotite et affecter légèrement les teneurs en HREE du fluide résiduel (Pirard and Hermann, 2015).

Enfin, parce que les composants sédimentaires et/ou les zones de mélange (roches hybrides riches en talc et chlorite formées par des réactions de métasomatose entre les lithologies ultramafiques et crustales à l'interface entre le slab et le coin mantellique ; Bebout, 2007; Bebout and Penniston-Dorland, 2016) sont moins denses que le manteau péridotitique, on peut envisager un transport par diapirs (Figure I.10c) pouvant remonter progressivement jusqu'au site de fusion du coin mantellique (Behn *et al.*, 2011; Marschall and Schumacher, 2012).

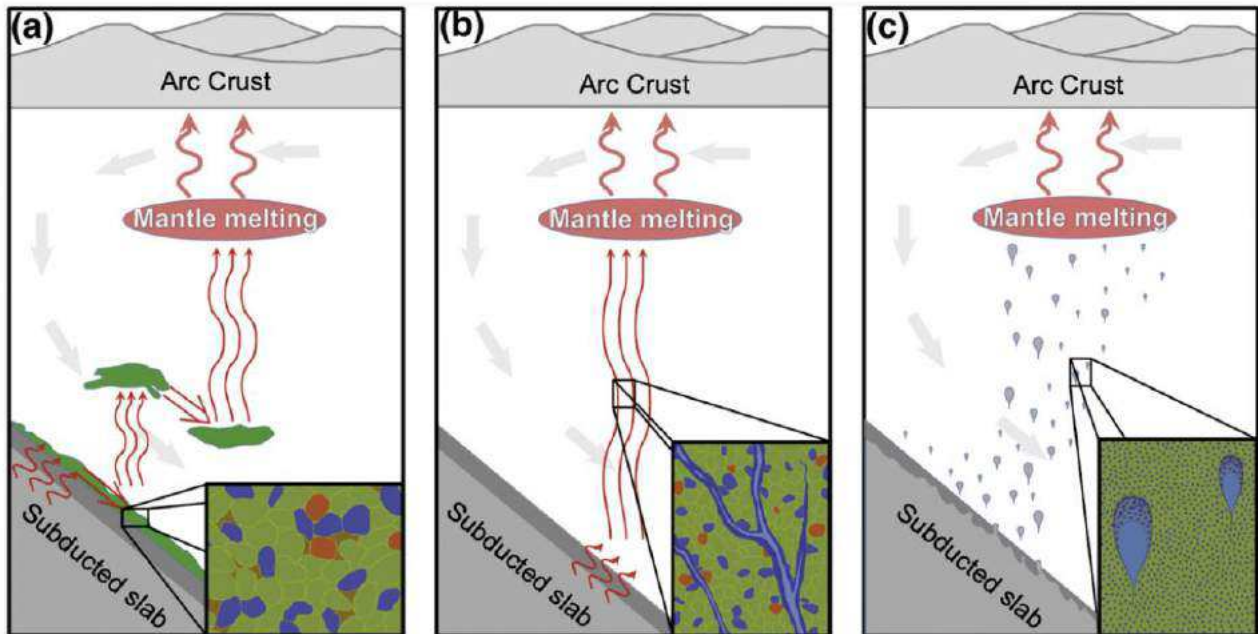


Figure I.10 : Schémas simplifiés montrant les différents mécanismes de transfert de l'agent métasomatique depuis la plaque plongeante vers le coin mantellique : (a) écoulement poreux, (b) écoulement canalisé et (c) diapirisme. Les flèches rouges représentent les chemins empruntés par les liquides silicatés depuis le slab à travers le coin mantellique. Les flèches grises montrent la direction du courant asthénosphérique dans le manteau. L'écoulement poreux (a) implique la métasomatose du manteau (vert) avec la formation de phlogopite (marron) dans une harzburgite à grenat (bleu foncé : orthopyroxène, rouge : grenat). Une succession d'événements de fusion et d'hybridation peut éventuellement transférer les composants du slab vers le site principal de fusion du coin mantellique. L'écoulement canalisé (b) permet le transfert direct de l'agent métasomatique (bleu clair) depuis le slab vers le site principal de fusion du coin mantellique via des veines de pyroxénite (bordures bleu foncé). La remontée via des diapirs (c) peut se produire à cause d'un contraste de densité entre les composants métasédimentaires et/ou les composants des zones de mélange et le manteau environnant plus dense. Les diapirs (bleu clair) se détachent du slab et remontent progressivement. Si les diapirs subissent de la fusion partielle lors de la remontée, il est possible que le liquide silicaté produit réagisse avec le manteau environnant pour former de la pyroxénite à phlogopite (couronnes réactionnelles marron et bleu foncé). Figure d'après Spandler & Pirard (2013).

L'étude des déséquilibres U-Th dans les magmas d'arc mettent en évidence que les échelles de temps de transfert peuvent parfois être relativement courtes (quelques milliers d'années, e.g. Turner *et al.*, 2012) depuis le slab vers la surface et suggèrent que l'agent métasomatique remonte préférentiellement par un écoulement canalisé (Elliott, 2003; Turner *et al.*, 1996, 1997). De plus, le bon accord entre les géothermomètres K_2O/H_2O et H_2O/Ce pour

les magmas d'arc semblent indiquer que les rapports LILE/H₂O et LREE/H₂O dérivés du slab sont peu affectés lors de leur traversée du coin mantellique (e.g. Spandler and Pirard, 2013).

Dans tous les cas, la percolation du manteau péridotitique par un agent riche en Si expulsé du slab conduit à une métasomatose cryptique (modification chimique des phases déjà présentes dans le manteau, Ionov *et al.*, 1995; Maury *et al.*, 1992) et/ou modale (formation de phases minérales métasomatiques) du manteau. La métasomatose peut conduire à la formation de minéraux tels que la phlogopite, l'amphibole, des carbonates, de l'apatite, des sulfures ou encore du graphite/diamant (Grégoire *et al.*, 2001; Ionov and Hofmann, 1995; Wyllie and Sekine, 1982) selon les conditions P-T-*f*O₂ et la nature/composition de l'agent métasomatique. Certaines études ont également noté la présence de liquides siliceux (dacitique à rhyolitique) riches en Na₂O et ayant des compositions proches de liquides adakitiques (rapports Sr/Y et La/Yb élevés) dans des xénolites mantelliques (Kepezhinskas *et al.*, 1996; Kilian and Stern, 2002; Schiano *et al.*, 1995). Ces liquides siliceux sont souvent interprétés comme des liquides silicatés issus de la fusion de lithologies crustales du slab.

Les expériences d'interaction entre des liquides siliceux et de l'olivine (ou de la péridotite) à haute pression (1.5 à 3.5 GPa) permettent de simuler la percolation d'un agent métasomatique issu de la fusion des lithologies du slab dans le manteau péridotitique (Carroll and Wyllie, 1989; Pirard and Hermann, 2015; Prouteau *et al.*, 2001; Rapp *et al.*, 1999). Même si les compositions utilisées et les gammes P-T varient pour ces études, on observe des similitudes. Globalement, lorsque le rapport fluide/roche est élevé, on observe la formation d'orthopyroxène ± grenat pyrope aux dépens de l'olivine et le liquide résiduel voit sa teneur en SiO₂ diminuer quand les teneurs en MgO et Na₂O augmentent. L'interaction des paragenèses ultramafiques avec des liquides tonalitiques à trondhjémittiques induit la formation de phases hydroxylées telles que l'amphibole sodique et la phlogopite.

I.3 Cycle des éléments volatils en zone de subduction

I.3.1 – Enrichissement des magmas d'arc en éléments volatils

Les magmas d'arc sont caractérisés par leurs fortes teneurs en éléments volatils par rapport aux magmas produits dans d'autres contextes géodynamiques (intraplaque, ride océanique). Les éléments volatils et leur dégazage contrôlent pro parte le dynamisme éruptif. Le dégazage des magmas (passif ou lors des éruptions) contribue à la chimie de l'atmosphère et peut dans certains cas avoir un impact climatique (ex : Pinatubo). Les fluides contribuent

aussi à la formation de dépôts minéralisés d'intérêt économique (Matjuschkin *et al.*, 2016; Richards, 2015). Les éléments volatils sont majoritairement dégazés (exsolution lors de la décompression) et seule une faible proportion (variable selon l'espèce volatile) reste à l'état dissous dans le magma. Les études cherchant à quantifier le flux d'éléments volatils émis au niveau des arcs se focalisent donc principalement sur l'étude des inclusions vitreuses piégées dans les phénocristaux lors du stockage dans la chambre magmatique ou sur la mesure des émissions de gaz volcaniques (Fischer, 2008; Le Voyer, 2009; Wallace, 2005; Wallace and Edmonds, 2011). L'eau est l'élément volatil le plus abondant (> 90%) suivi par le dioxyde de carbone, le soufre, le chlore et le fluor (Fischer, 2008; Zellmer *et al.*, 2015). La présence de phases hydratées (amphibole, biotite) est donc courante dans les magmas d'arc. Les inclusions vitreuses des magmas d'arc (composition mafique) contiennent en moyenne 4 wt% H₂O et peuvent atteindre des teneurs allant jusqu'à 8 wt% H₂O (Plank *et al.*, 2013).

Les magmas d'arc sont généralement plus oxydés que les magmas générés dans les autres contextes géodynamiques (Ballhaus, 1993; Kelley and Cottrell, 2009). Le lien entre l'oxydation des magmas d'arc et la percolation du coin mantellique par des agents issus du slab a été établi par plusieurs auteurs (Kelley and Cottrell, 2009; Parkinson and Arculus, 1999). Trois hypothèses principales sont proposées pour expliquer l'oxydation du coin mantellique :

- (1) L'oxydation par l'ajout de fluides aqueux (H₂O) : $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 0.5\text{O}_2$. Cependant, la dissociation de H₂O est très controversée dans le manteau (Frost and Ballhaus, 1998) et donc la plupart des études récentes suggèrent que l'eau n'est pas un oxydant efficace dans le coin mantellique (e.g. Kelley and Cottrell, 2009; Parkinson and Arculus, 1999).
- (2) L'oxydation par l'ajout de fer ferrique (Fe³⁺) : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow 2\text{FeO} + 0.5\text{O}_2$. Kelley & Cottrell (2009) ont mis en évidence une relation entre le rapport Ba/La et le Fe³⁺/ΣFe dans les magmas d'arc suggérant ainsi que l'ajout de Fe³⁺ pouvait être lié à la percolation d'agents riches en H₂O et éléments en traces mobiles (ex : Ba) dérivés du slab. Etant donné que le Fe³⁺ est très peu soluble dans les fluides aqueux (Schneider and Egger, 1986), des agents métasomatiques tels que des saumures, des liquides silicatés ou encore des fluides supercritiques sont privilégiés pour transporter le Fe³⁺ (Kelley and Cottrell, 2009; Parkinson and Arculus, 1999). Cependant, Nebel *et al.* (2015) notent un découplage entre les isotopes du fer et les

conditions redox dans le manteau (arc de Banda) et suggèrent qu'un oxydant autre que le Fe^{3+} est requis.

- (3) L'oxydation par l'ajout de soufre sous forme sulfate (S^{6+}) : $\text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{O}_2$. Si le soufre est transporté par les agents métasomatiques sous forme sulfate (S^{6+}), il peut être un oxydant particulièrement efficace. L'interaction d'un tel agent avec le manteau conduit à une réduction du soufre transporté par le fluide (sous forme S^{2-} , causant la précipitation de sulfures) et à une libération d'oxygène qui a le potentiel d'oxyder le fer dans le manteau et causer une augmentation du $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ (Kelley and Cottrell, 2009; Nebel *et al.*, 2015; Rielli *et al.*, 2017).

I.3.2 - Cycle du soufre

Si le soufre a un rôle majeur dans l'oxydation du manteau et des magmas d'arc associés, il est important de comprendre son cycle et son comportement en zone de subduction. Les données d'inclusions vitreuses montrent que les magmas d'arc peuvent être particulièrement enrichis en soufre (jusqu'à 6000 ppm dans des inclusions vitreuses piégées dans des olivines ; e.g. de Hoog *et al.*, 2001; Métrich *et al.*, 1999; Wallace and Edmonds, 2011) indiquant que la source mantellique des magmas d'arc est enrichie en soufre (250 et 500 ppm S ; de Hoog *et al.*, 2001; Métrich *et al.*, 1999) par rapport au manteau source des MORB (150 à 190 ppm ; e.g. McDonough and Sun, 1995). Il en est déduit que l'enrichissement en soufre du coin mantellique est principalement causé par l'addition d'agents provenant du slab. La figure I.11 présente le cycle du soufre en zone de subduction (d'après Zellmer *et al.*, 2015)

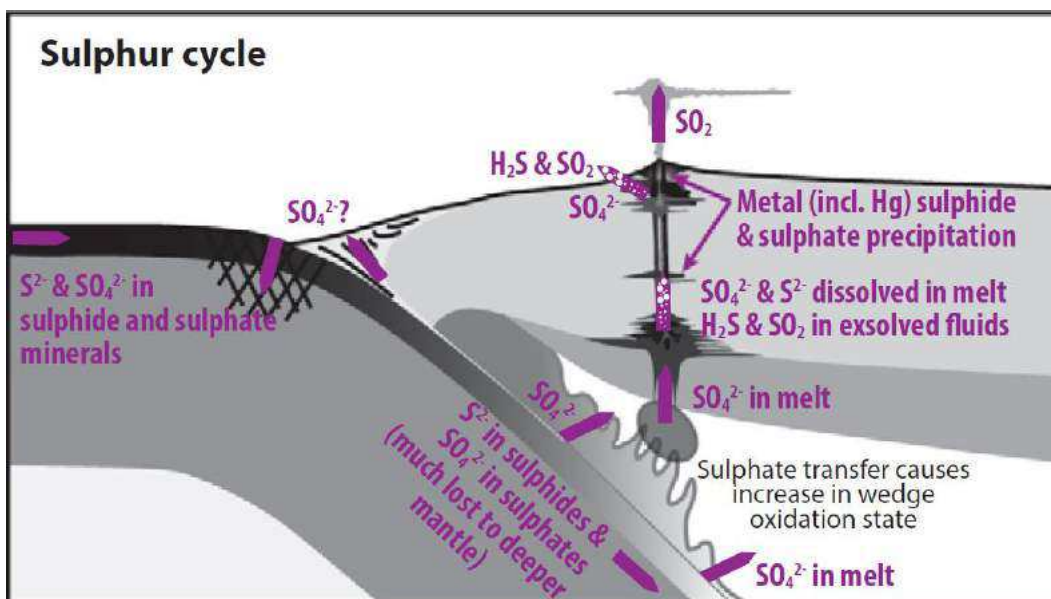


Figure I.11 : Schéma simplifié du cycle du soufre en contexte de subduction. Les flèches indiquent la direction des transferts.
Figure d'après Zellmer *et al.* (2014)

Le soufre est introduit en subduction au sein de sulfures et/ou sulfates dans les lithologies subduites (sédiments, croûte océanique, serpentinites). Il peut être ensuite re-injecté dans le coin mantellique (sous forme SO_4^{2-} principalement) par l'intermédiaire d'agents métasomatiques issus de la déshydratation et/ou de la fusion des lithologies du slab pour ensuite être ramené à la surface sous forme réduite ou oxydée (en sortie : magmas, gaz volcaniques, dépôts minéralisés, fluides hydrothermaux) – e.g. Zellmer *et al.* (2015). Il a été estimé par bilan de masses qu'il y a environ 4 à 7 fois plus de soufre emporté en subduction que de soufre ramené en surface (Wallace, 2005; Wallace and Edmonds, 2011). Ce bilan déséquilibré indique que la majeure partie du soufre est piégé dans les sulfures et/ou sulfates des lithologies résiduelles de la plaque plongeante et est donc recyclé dans le manteau profond (e.g. Jégo and Dasgupta, 2013).

Le soufre est un élément hexavalent mais il se présente principalement sous deux formes dans les magmas : une forme réduite (S^{2-}) et une forme oxydée (SO_4^{2-} avec le soufre en valence S^{6+}) – e.g. Wallace & Edmonds, 2011. La valence du soufre dépend de l'état d'oxydation du système. La transition entre l'état réduit et oxydé est relativement abrupte et se fait sur l'équivalent d'un intervalle d'une échelle log ($f\text{O}_2$) durant lequel les deux états de valence (S^{2-} et S^{6+}) coexistent. La localisation de cet intervalle sur l'échelle log ($f\text{O}_2$) est dépendant de différents paramètres dont la pression et la composition du système (Klimm *et al.*, 2012; Matjuschkin *et al.*, 2016) mais se situe globalement à proximité du tampon NNO (Figure I.12).

Lors de la fusion partielle, quand le système est saturé par une phase fluide (fluide aqueux), le soufre se répartit préférentiellement dans la phase fluide par rapport au liquide silicaté, notamment quand les conditions de fugacité en oxygène sont réduites (Jégo and Dasgupta, 2014; Keppler, 1999). Quand le système n'est pas saturé en fluides, le soufre se répartit entre le liquide silicaté et les phases minérales riches en soufre (sulfures, sulfates, apatite, monazite ; Chakhmouradian and Mitchell, 1999; Parat *et al.*, 2011).

La solubilité du soufre dans les liquides silicatés est fortement dépendante de la composition chimique du système, de la $f\text{O}_2$, de la $f\text{S}_2$ et des conditions P-T. Aussi, la solubilité du soufre est plus élevée pour des magmas mafiques que pour des magmas siliceux (Baker and Moretti, 2011; Clemente, 1998). La quantité maximale de soufre qui peut être dissoute est limitée par la saturation d'une phase sulfure ou sulfate (SCSS ou SCAS) suivant les conditions de $f\text{O}_2$ (Baker and Moretti, 2011; Carroll and Rutherford, 1987; Luhr, 1990). La solubilité du soufre dans les liquides silicatés augmente considérablement avec l'augmentation de la fugacité

en oxygène notamment lorsque le soufre passe de la forme réduite S^{2-} à la forme oxydée S^{6+} (Baker and Moretti, 2011; Carroll and Rutherford, 1987; Luhr, 1990; Wallace, 2005).

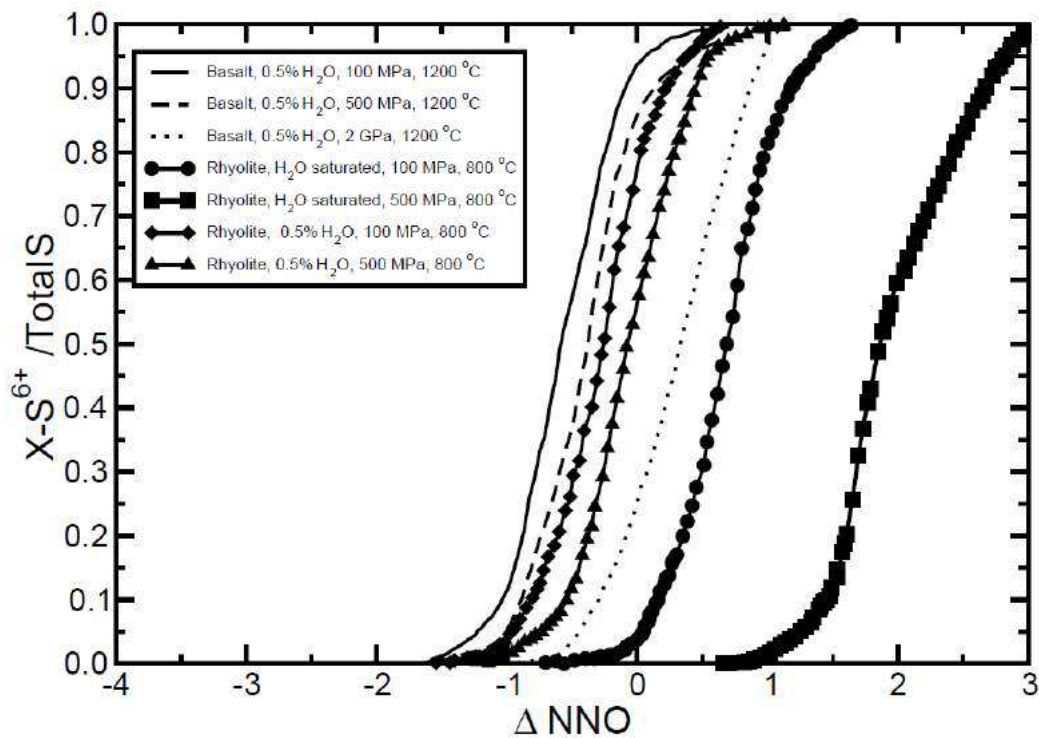


Figure I.12 : Comparaison des rapports molaires calculés pour $S^{6+}/\Sigma S$ dans des liquides silicatés (basalte et rhyolithe) en fonction de la fugacité en oxygène (ΔNNO) pour différentes conditions de pression, température et teneur en H_2O dans le liquide silicaté. On observe que la position de la courbe où les deux états de valence du soufre coexistent (S^{2-} et S^{6+}) est fortement dépendante des variables thermodynamiques intensives que sont la composition du liquide silicaté (éléments majeurs et teneur en H_2O), la pression et la température. Figure d'après Baker & Moretti (2011)

L'étude des isotopes du soufre ($\delta^{34}S$) dans les magmas d'arc peut permettre de déterminer l'origine du soufre transféré dans le coin mantellique. Les magmas d'arc montrent généralement des signatures enrichies en soufre ($\delta^{34}S > 0\text{‰}$) alors que le $\delta^{34}S$ dans les MORB est généralement peu fractionné (Figure I.13). L'enrichissement de la signature isotopique du soufre peut être attribué à la contribution d'agents du slab dont la signature isotopique a été enrichie par l'interaction avec l'eau de mer, et plus vraisemblablement par la contribution d'agents dérivés des sédiments subduits (de Hoog *et al.*, 2001).

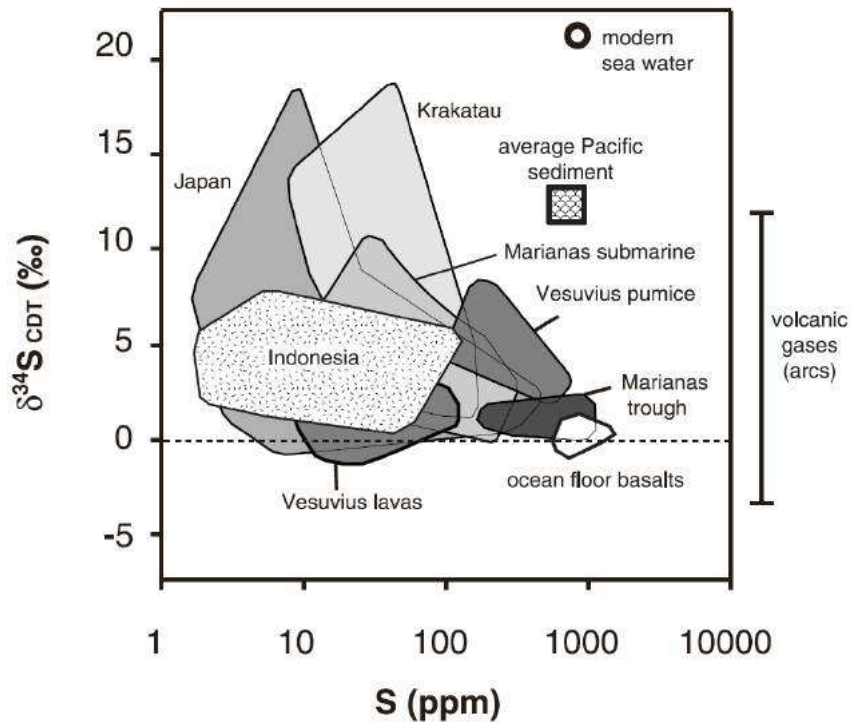


Figure I.13 : Diagramme représentant la signature isotopique du S ($\delta^{34}\text{S}$) en fonction de la teneur en S (ppm) des magmas d'arc de différentes zones (Japon, Indonésie, Italie, Mariannes) comparés aux MORB, aux fumeroles volcaniques émises en contexte d'arc, à l'eau de mer et aux sédiments du Pacifique. Figure d'après de Hoog et al. (2001)

I.4 Mécanismes de recyclage de sédiments riches en éléments volatils

I.4.1 - Nature et composition des sédiments subduits

Le type de sédiments marins dépend de plusieurs paramètres : la proximité de sources détritiques (continents, arc volcanique), le taux de sédimentation, la productivité biologique, la préservation des carbonates et de l'opale (Plank & Langmuir, 1998) mais aussi les conditions d'oxydation. Les sédiments peuvent ainsi contenir des composants terrigènes (sédiments turbiditiques, sédiments volcanoclastiques), des composants pélagiques (argiles), des composants biogéniques (tests carbonatés ou siliceux, dents de poisson) et des composants hydrothermaux ou hydrogénés (oxydes Fe-Mn). Il n'existe pas de stratigraphie type pour les sédiments subduits et chaque zone de subduction possède une pile sédimentaire qui lui est propre. Par exemple, les zones de subduction proches d'un craton continental ont une prédominance de sédiments détritiques (ex : sud des Petites Antilles, Makran, Cascades). Celles

avec un faible taux de sédimentation ont une plus forte contribution de composants pélagiques et hydrogénés (ex : Tonga) – Figure I.14.

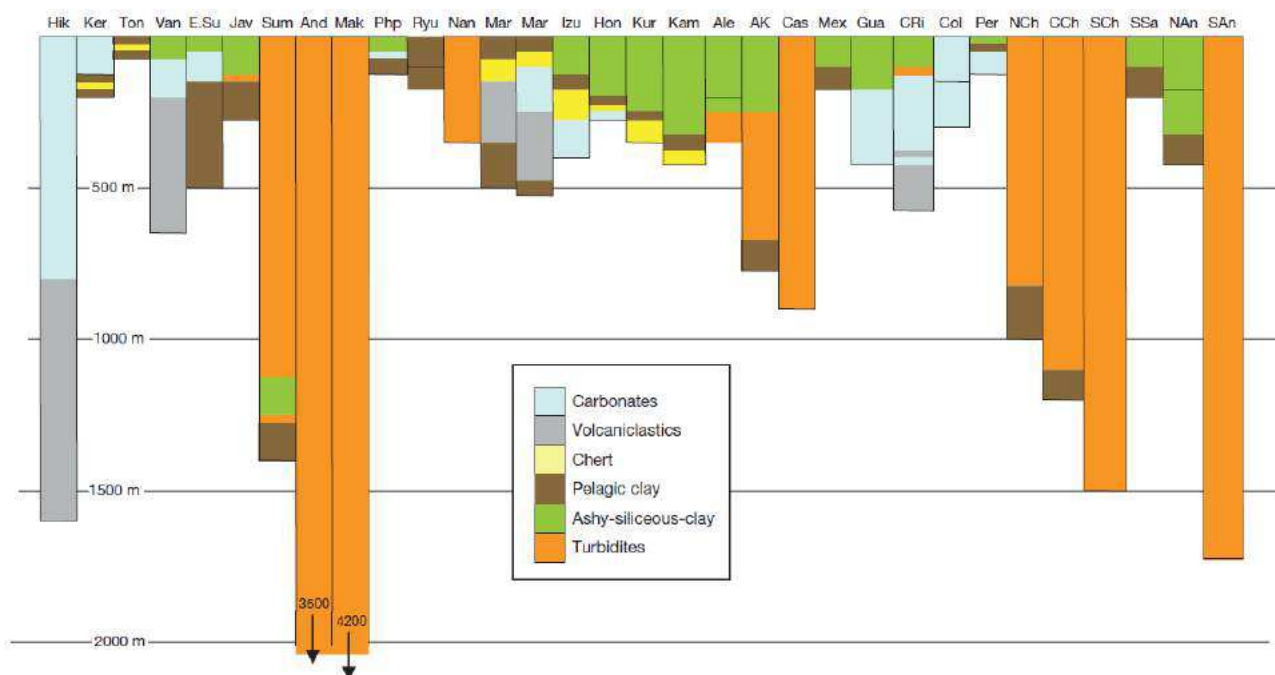


Figure I.14 : Epaisseur des colonnes sédimentaires et type de sédiments pour différentes fosses à travers le monde. Figure d'après Plank (2014)

Plank & Langmuir (1998) ont inventorié la composition chimique des sédiments subduits pour 70% des marges mondiales. Ils ont déterminé que le budget du Sr et du Ba est dominé par les composants biogéniques quand les sédiments détritiques dominent celui des alcalins et des HFSE. Les zones avec un faible taux de sédimentation contenant des phases hydrogénées et des débris phosphatés (dents de poisson) peuvent contenir de fortes concentrations de P, Th, Pb et REE. Dans cette même étude, ils ont calculé un pôle géochimique représentant les sédiments globaux subduits (GLOSS). Le GLOSS est essentiellement dominé par le matériel terrigène (76 wt% de composant terrigène, 7 wt% de carbonates de calcium, 10 wt% d'opale, 7 wt% de composant hydrogéné) et sa composition est proche de celle de la croûte continentale supérieure (UCC). La composition du pôle des sédiments globaux subduits a été réévaluée récemment (GLOSS-II; Plank, 2014) en prenant en compte des marges supplémentaires (Nouvelle-Zélande, Chili), des données nouvellement acquises sur les marges déjà étudiées et des éléments non pris en compte dans la première version du GLOSS (Li, Be, B).

I.4.2 - Contribution des sédiments dans la source des magmas d'arc

Malgré la formation de prismes d'accrétion sédimentaires (ex : Prisme de la Barbade, Petites Antilles) pour certaines zones de subduction, von Huene & Scholl (1991) ont estimé que plus de 80% de la pile sédimentaire est enfouie dans le manteau. Quelques incertitudes demeurent cependant sur la quantité exacte de sédiments réellement recyclés car il faudrait prendre en compte dans le bilan de masse des flux de sédiments difficiles à quantifier (sédiments sous plaqués et sédiments générés par l'érosion en avant-arc).

Les sédiments constituent le réservoir principal des LILE, Pb, Th, U et des LREE (Plank and Langmuir, 1998). Bien que les sédiments constituent une faible proportion volumique des lithologies subduites (quelques centaines de mètres contre plusieurs km pour les metabasaltes dans certaines zones), ils sont fortement concentrés en éléments en traces (concentrations 10 à 100 fois plus importantes dans les sédiments (GLOSS) que dans la croûte océanique (AOC) – voir Figure I.01). Par conséquent, ils contribuent significativement (voire dominant le budget pour certains éléments en traces) aux transferts élémentaires vers le manteau sub-arc. De nombreux marqueurs géochimiques mettent en évidence la contribution des sédiments dans la source des magmas d'arc. L'exemple le plus notable est la présence de ^{10}Be dans certains magmas d'arc (Morris *et al.*, 1990; Tera *et al.*, 1986). Le ^{10}Be est un isotope cosmogénique à courte durée de vie ($t_{1/2} \sim 1.5 \text{ Ma}$) ayant une origine atmosphérique et qui se concentre dans les sédiments lors de leur formation. Sa présence dans les magmas d'arc trace non seulement la contribution de sédiments subduits dans la source des magmas d'arc mais indique aussi que le recyclage est relativement rapide ($< 10 \text{ Ma}$). Des signatures isotopiques enrichies en isotopes du Sr, Pb et Hf sont également attribuées à la contribution de sédiments terrigènes (Ellam and Hawkesworth, 1988; White and Dupré, 1986; Woodhead, 1989). Enfin, il est souvent mis en évidence que le transfert du Th dans la source des magmas d'arc se fait par l'intermédiaire d'agents issus des sédiments subduits (Hawkesworth *et al.*, 1997). Plank (2005) a par ailleurs mis en évidence que, pour les marges présentant un flux sédimentaire important, les magmas d'arc héritaient globalement le rapport Th/La des sédiments subduits (Figure I.15a). La comparaison entre le rapport Th/La calculé pour l'agent métasomatique issu des sédiments (corrigé de la dilution mantellique) et le rapport Th/La des sédiments subduits montre une bonne corrélation (Figure I.15b), ce qui indique que ce rapport est peu fractionné lors des processus de fusion/déshydratation ayant cours au sein dans la plaque plongeante.

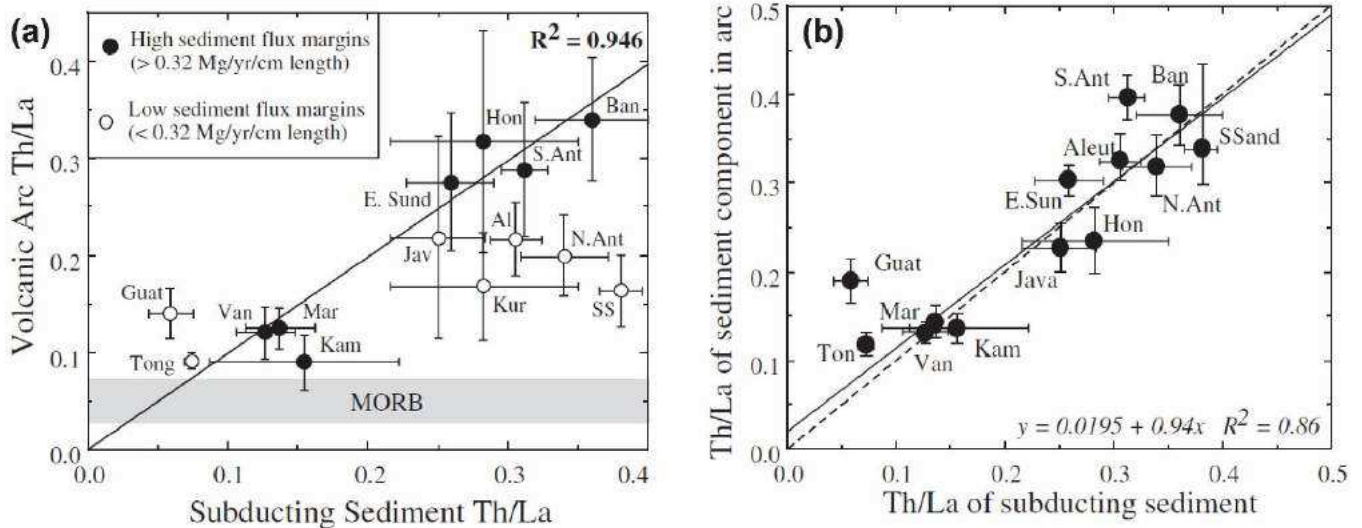


Figure 1.15 : (a) Rapport Th/La des magmas d'arc en fonction du rapport Th/La des sédiments subduits. On observe que les magmas émis au niveau des zones de subduction avec un fort flux sédimentaire (symboles pleins) héritent globalement du rapport Th/La des sédiments subduits. (b) Rapport Th/La du composant sédimentaire (estimé en considérant que le rapport Th/La des magmas d'arc correspond à un mélange à deux composants entre le pôle mantellique et le pôle correspondant à l'agent expulsé des sédiments subduits) en fonction du rapport Th/La des sédiments subduits. On observe que les rapports sont virtuellement identiques pour les sédiments subduits et l'agent métasomatique issu des sédiments. Cela renforce l'idée que le Th et le La ne sont pas fortement fractionnés lors des processus de subduction. Figure d'après Plank (2005).

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer la contribution géochimique des sédiments à la source des magmas d'arc :

- Par un mélange mécanique des sédiments avec le manteau via des chevauchements (Bebout and Barton, 2002) ou par du diapirisme (Behn *et al.*, 2011)
- Via des fluides aqueux et/ou des fluides supercritiques issus de la déshydratation des sédiments (Class *et al.*, 2000)
- Via des liquides silicatés issus de la fusion partielle des sédiments (Elliott, 2003)

Si les trois hypothèses sont possibles, les liquides silicatés semblent être les vecteurs les plus vraisemblables pour transmettre les éléments clés (LILE, Th, Be) vers la source mantellique des magmas d'arc (section I.2.2 pour le détail). Une faible contribution (< 1 à quelques %) de liquides issus de la fusion de sédiments dans un manteau appauvri (DMM) suffit pour générer les caractéristiques géochimiques des IAB (Class *et al.*, 2000; Elliott, 2003).

I.4.3 - Apport des travaux expérimentaux

La fusion expérimentale des sédiments pour des conditions de haute pression représentatives de la position de la plaque plongeante à l'aplomb d'un arc volcanique ($P : \sim 2.5 - 5.5$ GPa ; Syracuse & Abers, 2006) a été étudiée par de nombreux auteurs durant les deux dernières décennies (Auzanneau *et al.*, 2006; Hermann, 2002; Hermann and Green, 2001; Hermann and Rubatto, 2009; Hermann and Spandler, 2008; Johnson and Plank, 1999; Li and Hermann, 2015; Mann and Schmidt, 2015; Martindale *et al.*, 2013; Nichols *et al.*, 1994; Prouteau and Scaillet, 2013; Schmidt *et al.*, 2004b; Schmidt, 2015; Skora *et al.*, 2015; Skora and Blundy, 2010; Thomsen and Schmidt, 2008a, 2008b, Tsuno and Dasgupta, 2011, 2012). Les types de sédiments investigués sont variés : des pélites aux marnes en passant par les grauwacke, les argiles rouges, les radiolarites et les sédiments volcanoclastiques.

La minéralogie de l'assemblage subsolidus dépend de la composition du sédiment, des conditions P-T et des conditions de fugacité en oxygène. Pour une pression d'environ 3 GPa (correspondant à la profondeur moyenne du toit de la plaque sous un arc volcanique, e.g. Tatsumi & Eggins, 1995), l'assemblage subsolidus typique pour une métapélite (de composition proche de celle du GLOSS) est constitué de grenat + clinopyroxène + quartz/coésite + phengite + rutile (e.g. Mann & Schmidt, 2015).

Le solidus hydraté pour des sédiments pélitiques se situe entre 715 et 830°C (en présence de fluides, Figure I.16a) et entre 890 et 1040°C (sans fluides, Figure I.16c) pour la gamme de pression comprise entre 3.0 et 4.5 GPa (e.g. Mann & Schmidt, 2015) quand le solidus pour une pépite anhydre est situé à environ 1150-1200°C à 3 GPa (Spandler *et al.*, 2010). L'ajout de CO₂ dans un système pélitique tend à augmenter le solidus (Tsuno and Dasgupta, 2012 ; Figure I.16b). Dans le cas d'un système pélitique, la réaction de fusion à environ 3 GPa en conditions hydratées implique la consommation de quartz/coésite, phengite et clinopyroxène pour former du liquide silicaté et du grenat ± disthène (e.g. Mann and Schmidt, 2015). Les liquides silicatés expérimentaux produits sont siliceux (> 65 wt%) et le plus souvent hyperalumineux ($A/CNK > 1$). Ils évoluent depuis des compositions trondhjémiques à basse température ($T \leq 800^\circ\text{C}$) vers des compositions granitiques à haute température.

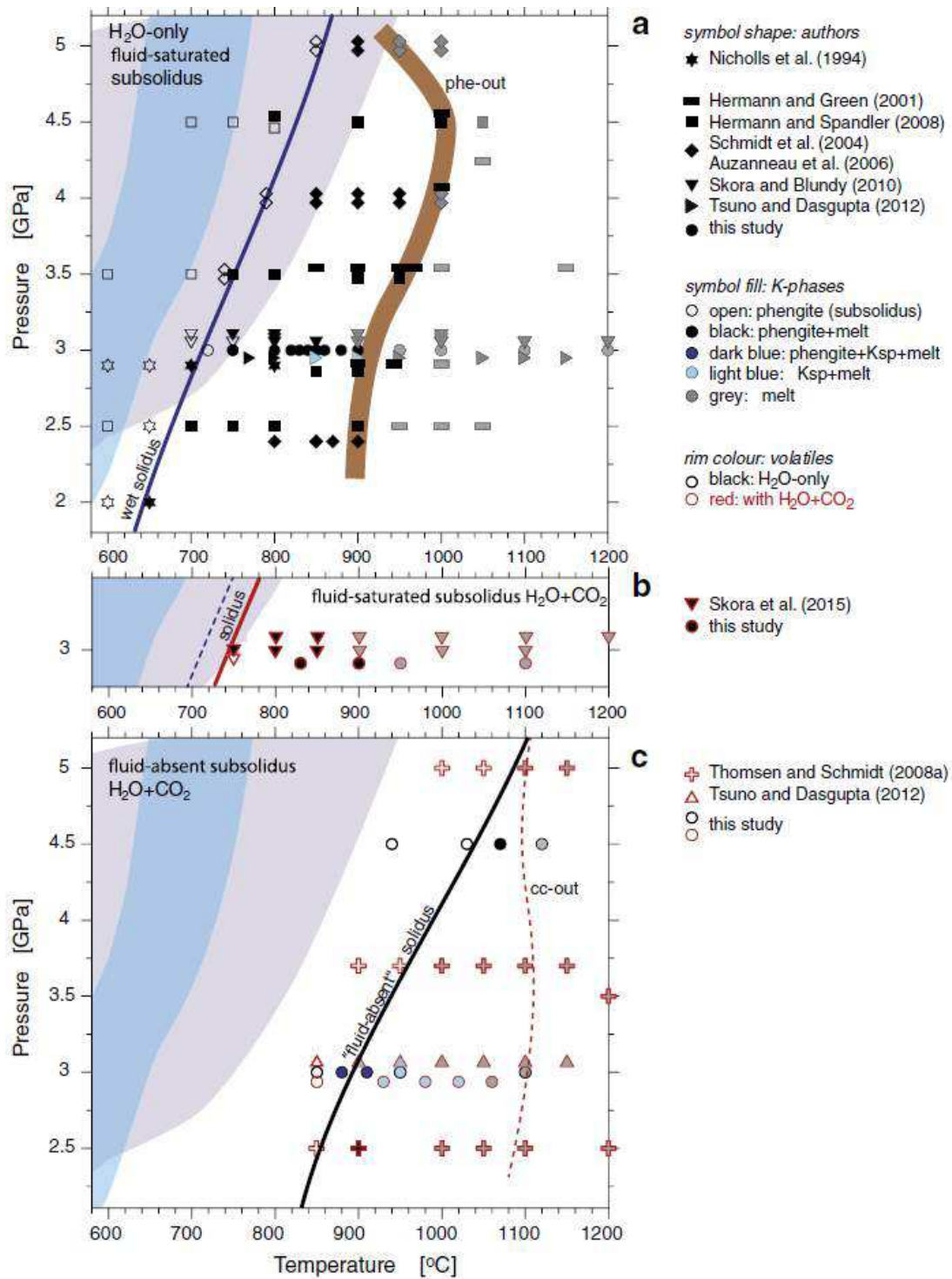


Figure I.16 : Diagrammes pression-température représentant la position des solidii pour (a) des sédiments saturés par une phase fluide (H₂O) dans des conditions subsolidus, (b) des sédiments saturés par une phase fluide (H₂O + CO₂) dans des conditions subsolidus, (c) des sédiments où H₂O et/ou CO₂ sont présents mais où aucune phase fluide n'est présente dans des conditions subsolidus. La ligne épaisse en marron (a) représente la limite de stabilité de la phengite dans l'assemblage résiduel. Les domaines en bleu et violet représentent respectivement les géothermes calculés pour les modèles d'Arcay et al. (2007) et Syracuse et al. (2010). Figure d'après Mann & Schmidt (2015)

Les études expérimentales récentes s'intéressent au rôle des éléments volatils lors des processus de fusion. Cependant, si le rôle du CO₂ (Skora *et al.*, 2015; Thomsen and Schmidt, 2008a; Tsuno and Dasgupta, 2011, 2012) et des halogènes (Li and Hermann, 2015) a commencé à être investigué, le rôle du soufre est encore bien peu contraint (Prouteau and Scaillet, 2013) et nécessite une étude approfondie. Concernant les teneurs en éléments en traces, une partie des études s'y intéressant a été réalisée sur des compositions synthétiques dopées en éléments en traces (Hermann and Rubatto, 2009; Skora and Blundy, 2010). Or, l'étude de Skora and Blundy (2012) a montré que les résultats obtenus dans des systèmes dopés en éléments en traces étaient difficilement extrapolables aux systèmes naturels. Si des études sur des sédiments non dopés existent (Johnson and Plank, 1999 : argile rouge riche en Mn et P ; Martindale *et al.*, 2013 : sédiment volcanoclastique ; Skora *et al.*, 2015 : marnes), il n'y a pas de données sur le système pélagique non dopé pour le partage des traces.

I.5 Objectifs de la thèse

Nous avons pu voir dans ce chapitre que la contribution de liquides silicatés issus de la fusion des sédiments était nécessaire pour expliquer les caractéristiques géochimiques de certains magmas d'arc (ex : Th/Nb, Th/La, isotopes Pb). De nombreuses études, géochimiques et expérimentales, ont déjà été réalisées pour contraindre la composition et les caractéristiques en éléments en traces d'un tel agent. La prise en compte du rôle des éléments volatils (CO₂, Cl, F) lors des processus de fusion des sédiments subduits est récente et l'effet du soufre en particulier est encore bien peu contraint (Prouteau & Scaillet, 2013). Pourtant, le soufre est le troisième élément volatil le plus émis en contexte de subduction et plusieurs études mettent en évidence qu'il serait le meilleur candidat pour expliquer l'oxydation de la source mantellique des magmas d'arc (Kelley and Cottrell, 2009; Rielli *et al.*, 2017). Les données isotopiques du soufre ($\delta^{34}\text{S}$) suggèrent que cet élément peut être transféré de la plaque plongeante vers le coin mantellique par l'intermédiaire de fluides s.l dérivés des sédiments subduits.

Notre étude se focalise sur le recyclage des sédiments riches en éléments volatils (soufre en particulier) en contexte de subduction. L'étude est appliquée au contexte de subduction des Petites Antilles et plus particulièrement au sud de l'arc (Grenade et Grenadines), d'une part parce que la contribution des sédiments dans la source des magmas d'arc a été largement documentée pour cette zone (Carpentier *et al.*, 2008; DuFrane *et al.*, 2009; Labanieh *et al.*, 2012; Turner *et al.*, 1996; White & Dupré, 1986), d'autre part, parce que la base de données disponible pour cet arc est très exhaustive. La nature et la composition chimique (éléments

majeurs, en traces et rapports isotopiques Sr, Nd, Hf, Pb) des sédiments susceptibles d'entrer en subduction a été étudiée en détail dans le cadre de la thèse de Marion Carpentier (Carpentier, 2007). La base de données des magmas d'arc (et en particulier des IAB) pour les Petites Antilles est vaste. Enfin, on note sur l'île de Grenade, située à l'extrémité sud de l'arc, la présence de xénolites mantelliques (Parkinson *et al.*, 2003; Vannucci *et al.*, 2007) à même de prodiguer des informations sur le coin mantellique situé sous l'arc des Petites Antilles. De plus, les températures estimées d'après les études récentes (Cooper *et al.*, 2012; Syracuse *et al.*, 2010) pour des conditions de pression correspondant à la position du toit de la plaque sous l'arc (≥ 3 GPa) sont suffisamment élevées pour permettre la fusion partielle de la partie superficielle du slab (sédiments \pm croûte océanique altérée) en conditions hydratées – voir Figure I.08.

Plusieurs questions se posent dans cette thèse :

Quel rôle peut avoir le soufre lors de la fusion des sédiments subduits dans des conditions de pression et de température correspondant à la profondeur du toit de la plaque plongeante sous un arc volcanique ?

Quelle est l'efficacité des liquides silicatés issus de la fusion des sédiments subduits pour transférer les éléments volatils (en particulier le soufre) et les éléments en traces vers le coin mantellique ?

Quelle est la contribution des liquides silicatés dérivés de la fusion des sédiments subduits dans la source des magmas d'arc ?

Pour répondre à ces questions, deux stratégies principales sont adoptées :

- (1) Une étude expérimentale portant sur la fusion et la cristallisation dans des conditions hydratées de sédiments variablement enrichis en soufre (jusque 2 wt% S) pour des conditions P-T- fO_2 semblables à celles rencontrées à l'aplomb d'un arc volcanique (P : 3 GPa ; T : 650 – 1000°C ; fO_2 : FMQ – NNO – NNO+1). Les sédiments étudiés, échantillonnés à la Barbade (Petites Antilles), sont une pélite et une marne représentatifs respectivement des pôles alumineux et calciques des sédiments subduits. L'originalité de l'étude consiste à ne pas doper les sédiments en éléments en traces afin de se rapprocher au mieux des conditions naturelles. Ce travail s'est focalisé sur les relations de phases et l'étude géochimique (éléments majeurs,

Chapitre I : Recyclage de sédiments et cycle du soufre en contexte de subduction

éléments volatils, éléments en traces) des liquides silicatés produits et des minéraux résiduels. Cette approche constitue le cœur de la thèse.

- (2) Une étude pétro-géochimique de xénolithes mantelliques provenant de l'île de Grenade (arc des Petites Antilles). Ces xénolithes témoignent de la composition du manteau lithosphérique (domaine à spinelle) sous Grenade. L'objectif étant de chercher des évidences de métasomatose du manteau via des agents dérivés de la fusion de la plaque plongeante (en particulier des sédiments subduits). Les concentrations en éléments volatils (H₂O, S, Cl, F) sont également étudiées.

CHAPITRE II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE

II.1 Stratégie expérimentale

II.1.1 - Présentation des produits de départ

Les sédiments utilisés comme produits de départ ont été échantillonnés en 2005 sur l'île de la Barbade (Petites Antilles) dans le cadre de la thèse de Marion Carpentier (Carpentier, 2007). La Barbade représente la partie émergée du prisme d'accrétion sédimentaire de la zone de subduction des Petites Antilles. L'île est majoritairement recouverte par des formations récifales d'âge Pléistocène (Biju-Duval *et al.*, 1985). Des unités plus anciennes affleurent à l'est de l'île et peuvent être classées en deux groupes principaux : (1) le groupe Scotland (subdivisé, du plus ancien au plus récent, en formations Lower Scotland et Upper Scotland) daté du Paléocène supérieur à l'Eocène supérieur et, (2) le groupe Oceanic mis en place entre l'Eocène moyen et le Miocène moyen (Pudsey & Reading, 1982) – Figure II.01.

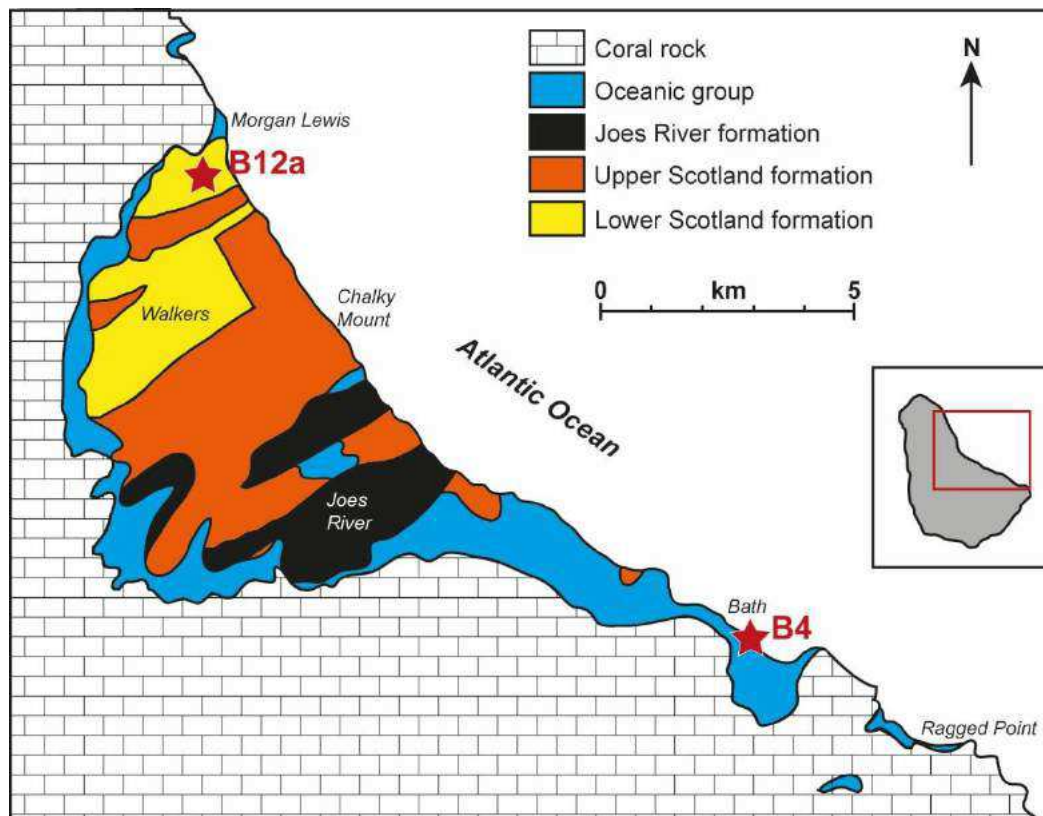


Figure II.01 : Carte géologique simplifiée des formations affleurant à l'est de l'île de la Barbade (modifiée d'après Pudsey & Reading, 1982). Les zones où ont été échantillonnés les sédiments utilisés dans notre étude (pélite B12a et marne B4) sont symbolisés par des étoiles.

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et analytique

Le groupe Scotland consiste essentiellement en des sédiments terrigènes (sédiments pélitiques ou gréseux) interprétés comme des dépôts turbiditiques. Le groupe Oceanic comprend des marnes pélagiques à hémipélagiques ainsi que des niveaux de cendres (Biju-Duval *et al.*, 1985; Carpentier *et al.*, 2008; Pudsey & Reading, 1982).

Les sédiments utilisés dans le cadre de nos expériences proviennent respectivement de la formation Lower Scotland (sédiment pélitique B12a) et du groupe Oceanic (sédiment marneux B4) – Figure II.01. La minéralogie des deux sédiments a été obtenue par DRX (Diffractomètre X INEL ; ISTO, Orléans). La pélite B12a comprend principalement du quartz, des argiles (kaolinite, illite), de la muscovite, du feldspath potassique et plagioclase. La marne B4 est composée de quartz, calcite, argiles (montmorillonite, smectite, kaolinite) et de feldspath potassique. Les compositions chimiques des sédiments (majeurs, traces, isotopes) ont été obtenues dans le cadre de la thèse de Marion Carpentier (Carpentier, 2007; Carpentier *et al.*, 2008). Des analyses complémentaires sur roche totale ont été réalisées par le SARM (Service d'Analyse des Roches et des Minéraux, CRPG, Nancy) pour mesurer les teneurs en Be, B, éléments volatils (H₂O, CO₂, S, Cl, F) ainsi que le rapport FeO/FeO_{tot}. Les sédiments de départ (pélide B12a et marne B4) ont une composition complexe du fait notamment de la variété et de l'abondance des éléments volatils et peuvent être difficile à interpréter. Nous avons donc travaillé en parallèle sur deux produits de départ supplémentaires obtenus en dévolatilisant le sédiment pélitique B12a et le sédiment marneux B4. La procédure pour obtenir ces produits dévolatilisés consiste à mettre 5 grammes de poudre de sédiment dans un creuset en platine et réaliser une fusion dans un four piézocéramique (1 atm) pendant 3 heures à 1400°C. Après broyage du verre obtenu, l'opération est réitérée de façon à éliminer de manière efficace les éléments volatils et les cristaux du sédiment de départ. Le verre est finalement broyé dans un bol en agate préalablement nettoyé à l'éthanol pour obtenir une fine poudre qui servira de produit de départ. Le verre obtenu à partir du sédiment pélitique est appelé B12aG et celui à partir du sédiment marneux B4G. Leurs compositions respectives (majeurs, volatils, traces) ont été analysées par le SARM (CRPG, Nancy). Les compositions chimiques des quatre produits de départ (B12a, B12aG, B4 et B4G) sont représentées dans les tableaux II.01 (majeurs, volatils) et II.02 (traces). La marne B4 a une composition en éléments majeurs assez similaire à celle du GLOSS-II (K/Na, Mg# et X_{Ca} équivalents). La pélide B12a est riche en Al₂O₃, pauvre en CaO (X_{Ca} = 0.05) et potassique (K/Na = 1.11).

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et analytique

Tableau II. 01 : Composition en éléments majeurs et volatils des produits de départ utilisés dans cette étude. Les astérisques (*) correspondent aux compositions normalisées à 100% (base sans volatils).

	B12a	B12a*	B12aG	B12aG*	B4	B4*	B4G	B4G*
<i>wt%</i>								
SiO ₂	58.49	64.36	65.15	64.68	57.5	66.94	68.6	68.36
TiO ₂	0.87	0.96	0.98	0.97	0.52	0.61	0.6	0.59
Al ₂ O ₃	19.35	21.29	21.24	21.09	12	13.97	13.9	13.85
FeO _{tot}	6.21	6.83	6.83	6.78	5.01	5.83	6.02	5.99
FeO	1.67	1.84	3.07	3.05	1.15	1.34	2.36	2.35
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0.09	0.1	0.13	0.13
MgO	1.95	2.15	2.13	2.11	2.3	2.68	2.51	2.5
CaO	0.36	0.4	0.4	0.4	4.98	5.8	4.77	4.75
Na ₂ O	1.31	1.44	1.41	1.4	1.83	2.13	1.88	1.87
K ₂ O	2.21	2.43	2.45	2.43	1.55	1.8	1.82	1.81
P ₂ O ₅	0.09	0.1	0.09	0.09	0.12	0.14	0.14	0.14
LOI	8.53	-	0.2	-	13.6	-	0.4	-
Total	99.41	100	100.93	100	99.5	100	100.75	100
CO ₂	1.03	-	0.06	-	2.59	-	< 0.01	-
H ₂ O	8.53	-	-	-	9.72	-	-	-
H ₂ O ⁻	2.53	-	-	-	4.2	-	-	-
S	0.09	-	< 0.01	-	0.5	-	0.04	-
F	0.056	-	0.026	-	0.053	-	0.028	-
Cl	0.059	-	0.006	-	0.86	-	0.085	-
<i>Molar ratios</i>								
K/Na	-	1.11	-	1.14	-	0.56	-	0.64
A/CNK	-	3.72	-	3.73	-	0.87	-	1.01
NK/A	-	0.23	-	0.23	-	0.39	-	0.36
X _{Mg}	-	0.36	-	0.36	-	0.45	-	0.43
X _{Ca}	-	0.05	-	0.05	-	0.41	-	0.37

Tableau II. 02 : Composition en éléments en traces des produits de départ utilisés dans cette étude

	B12a	B12aG	B4	B4G
<i>ppm</i>				
Li	55.1	66	58.1	58
Be	1.81	2.35	1.41	1.52
B	77	87	94	81
Rb	83.9	128.6	51.3	72.3
Sr	86.7	131.5	259	298
Y	23.1	29.3	26.8	30.1
Zr	140	180	94.1	104
Nb	13.5	14.6	5.93	5.77
Ba	405	505	183	281
La	34	41.7	18.4	21.9
Ce	68.5	86.6	36.3	42.8
Nd	30.1	37.5	19	23
Sm	5.71	7.34	4.18	5.13
Eu	1.18	1.52	0.95	1.2
Dy	4.38	5.44	4.14	4.97
Yb	2.59	3.17	2.51	2.93
Hf	3.99	4.95	2.46	3.14
Ta	0.996	1.351	0.391	0.529
Pb	21	24.4	8.57	9.37
Th	12.5	14	5.38	6
U	2.53	2.91	1.55	1.82

Les spectres d'éléments en traces de la pélite B12a et de la marne B4 normalisés au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) sont représentés sur la figure II.02. La pélite B12a présente des concentrations similaires au GLOSS-II pour la majorité des éléments et des concentrations en Th, U similaires à celles de la croûte continentale supérieure (UCC). Les concentrations en Ba et Sr pour la pélite sont plus basses que celles du GLOSS-II et de l'UCC. La marne B4 présente des concentrations en éléments légers (Li, Be, B), Sr et HREE similaires à celles du GLOSS-II. Les concentrations pour les autres éléments en traces sont systématiquement plus basses que celles du GLOSS-II et de l'UCC. Une forte anomalie négative en Ba est présente aussi bien pour la pélite (B12a) que pour la marne (B4).

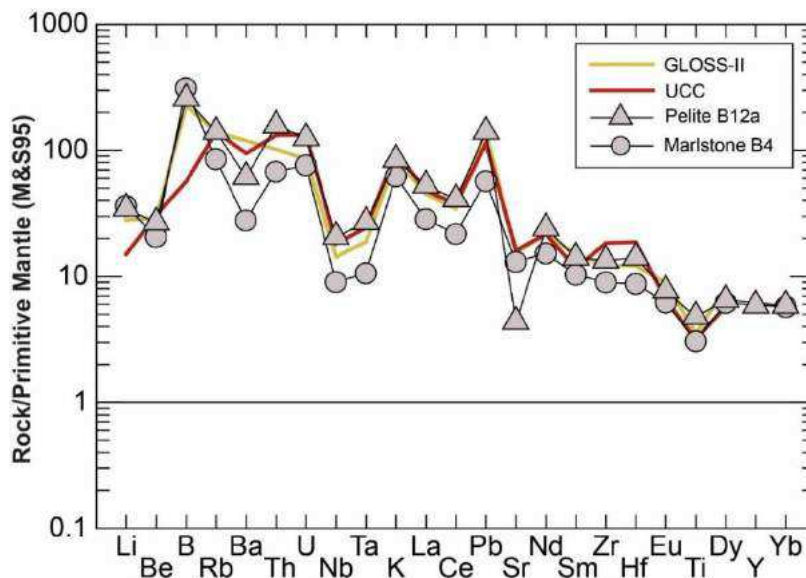


Figure II.02 : Spectres multi-élémentaires normalisés au manteau primitif (suivant McDonough & Sun, 1995) des sédiments pélitiques (B12a) et marneux (B4) utilisés comme produits de départ dans cette étude comparés aux sédiments subduits globaux (GLOSS-II ; Plank, 2014) et à la croûte continentale supérieure (UCC ; Rudnick & Gao, 2014). Le GLOSS-II et l'UCC présentent des spectres multi-élémentaires similaires excepté sur Li et B où l'UCC présente des teneurs plus basses et les HFSE, Th, U où l'UCC présente des teneurs plus élevées.

II.1.2 - Préparation des assemblages

Les produits de départ (sédiments et verres) ont été concassés puis broyés finement dans un bol en agate préalablement nettoyé à l'éthanol. Pour les besoins de l'étude, une partie des produits de départ a été dopée en soufre à hauteur d'environ 1 et 2 wt% avec du soufre élémentaire (pur à 99.6 %). Pour ce faire, le soufre réduit en poudre a été mélangé avec la poudre du produit de départ et le tout a été rebroyé afin d'obtenir un mélange homogène. Seules deux séries d'expériences (fusion du sédiment pélitique à 900 et 1000°C) ont été dopées avec une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 ; 5 et 10 mol.L⁻¹). La solution a été introduite dans la capsule à l'aide d'une micropipette. L'introduction de la solution permet d'atteindre les teneurs

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et analytique

de 1 et 2 wt% S_{in} mais augmente aussi la teneur en H_2O du produit de départ. Aussi, il convient de rajouter de l'eau déminéralisée dans les capsules non dopées et dopées à 1 wt% S_{in} afin d'avoir des teneurs en eau équivalentes pour une même série d'expériences. Il subsiste une différence d'oxydation du système pour les capsules d'une même série d'expériences (augmentation du degré d'oxydation avec l'ajout d' H_2SO_4). Pour les expériences de cristallisation réalisées avec les verres B12aG et B4G (anhydres), de l'eau a été rajoutée à hauteur d'environ 5 et 8 wt% à l'aide d'une micropipette. Afin de se rapprocher au mieux des conditions naturelles, nos produits de départ n'ont pas été dopés en éléments en traces contrairement à ce qui a pu être fait dans des études antérieures (Hermann & Rubatto, 2009; Skora & Blundy, 2010). En effet, Skora & Blundy (2012) ont montré que les résultats expérimentaux réalisés dans les systèmes dopés n'étaient pas applicables aux systèmes naturels.

Les produits de départ ont été introduits dans des capsules en or. Ces capsules sont coupées à partir de tubes en or (diamètre interne : 1.6 mm ; diamètre externe : 2.0 mm) de façon à avoir une longueur finale comprise entre 10 et 12 mm. Les capsules sont ensuite nettoyées à chaud ($120^\circ C$) dans une solution d'eau déminéralisée et d'acide chlorhydrique (HCl) puis avec de l'eau déminéralisée seule. Enfin, elles sont passées sous le feu d'un chalumeau afin d'éliminer les dernières impuretés et de rendre l'or plus malléable. Les capsules sont aplaties d'un côté puis soudées à l'arc électrique. On introduit ensuite le produit de départ (en moyenne 12 mg de poudre) puis les capsules sont pincées et soudées à l'autre extrémité après avoir été préalablement gelées dans de l'azote liquide (afin d'éviter la perte d'éléments volatils durant la soudure). Puis, les capsules sont plongées dans un bain chaud d'huile pour vérifier que le système est bien hermétique. Si le moindre problème de soudure existe, des bulles d'air s'échappent lors du test au bain d'huile et les capsules présentant des fuites sont immédiatement écartées. Finalement, les capsules sont placées à l'étuve pendant plusieurs heures puis pesées pour vérifier qu'il n'y a eu aucune perte de poids (et donc aucune perte d'éléments volatils).

Les capsules sont disposées par trois (0, 1 et 2 wt% S_{in}) au centre d'un assemblage $\frac{1}{2}$ pouce constitué de talc, Pyrex et d'un four en graphite (voir Figure II.03). L'utilisation d'un tel assemblage et de capsules en or assure des conditions de fugacité en oxygène (fO_2) autour de NNO (e.g. Prouteau & Scaillet, 2013). Les capsules sont tassées à l'aide d'une poudre de MgO ou de nitrure de bore (BN) dans un tube en alumine fermé par deux bouchons en MgO. Une rondelle d'alumine (épaisseur 0.5 mm) sépare les capsules du thermocouple. L'assemblage est ensuite surmonté d'un bouchon en inox entouré d'une gaine de pyrophyllite.

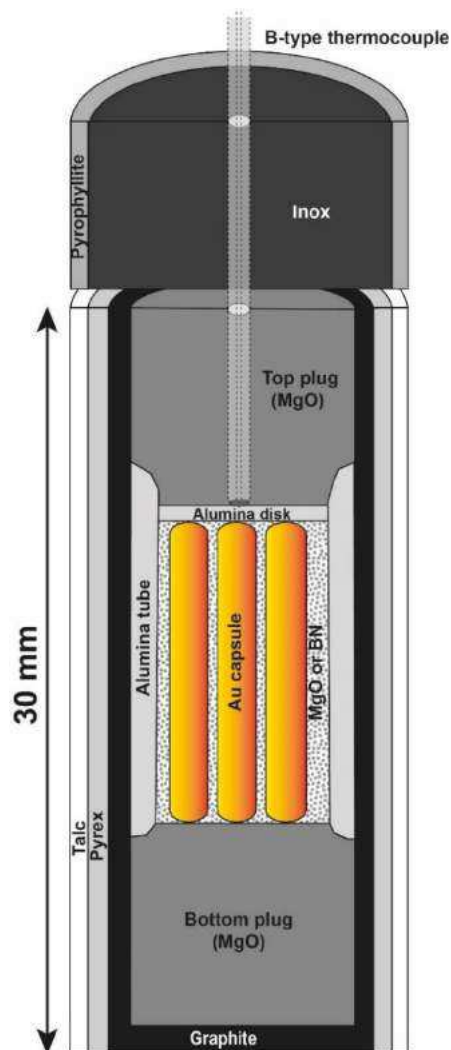


Figure II.03 : Schéma simplifié de l'assemblage ½ pouce talc-Pyrex-graphite utilisé dans le cadre de nos expériences vu en coupe. Les capsules sont placées par trois de manière à ce qu'il y ait toujours les différentes teneurs en soufre (0, 1 et 2 wt% S_{in}) situées dans le même assemblage.

La poudre utilisée pour tasser les capsules peut avoir une incidence importante sur les conditions de fO_2 . Pour la moitié des expériences, les capsules ont été tassées avec du MgO quand, pour l'autre moitié, les capsules ont été tassées avec du nitrure de bore (BN) – voir Tableau II.04. Pour certaines expériences dopées en soufre tassées avec du MgO, de l'anhydrite peut être présente conjointement avec des sulfures de fer (ex : échantillons MAR6, PEL84, PEL85). On en déduit que, pour ces expériences, les conditions de fO_2 sont au niveau de la transition sulfure-sulfate (\sim NNO-NNO+1 ; Baker and Moretti, 2011; Klimm *et al.*, 2012). L'utilisation de nitrure de bore peut conduire à une diminution de la fO_2 via la réaction : $3Fe_2O_3 + 2B \leftrightarrow 6FeO + B_2O_3$ qui conduit à une réduction du fer (de Fe^{3+} à Fe^{2+}) dans l'échantillon (Matjuschkin *et al.*, 2015). Les conditions de fO_2 sont alors estimées autour du tampon FMQ

(Fayalite-Magnetite-Quartz - Kägi *et al.*, 2005; Sisson *et al.*, 2005). Les expériences où le nitrure de bore a été utilisé sont donc globalement plus réduites que celles réalisées avec du MgO pour les mêmes conditions P-T. On considère pour la suite que les expériences réalisées avec du BN ont des conditions de fO_2 comprises entre les tampons FMQ et NNO quand celles réalisées avec du MgO ont des conditions de fO_2 comprises entre NNO et NNO+1.

II.1.3 - Montage expérimental

Les expériences ont été réalisées en presse piston-cylindre ½ pouce pour une gamme de température de 650-1000°C et une pression nominale de 3 GPa. Deux presses piston-cylindre différentes ont été utilisées au cours de cette étude. La première pour les expériences dans la gamme de température 650-900°C (Figure II.04) et la seconde uniquement pour les expériences à 1000°C. Aucune correction de friction n'a été appliquée aux mesures de pression. La température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type B (Pt₉₄Rh₆/Pt₇₀Rh₃₀ – précision $\pm 10^\circ\text{C}$). Etant donné qu'il faut plus de temps pour atteindre les conditions d'équilibre thermodynamique à basse température, les durées d'expériences ont été fixées en fonction de la température appliquée. Les expériences ont duré entre 24h (1000°C) et 340h (650°C).

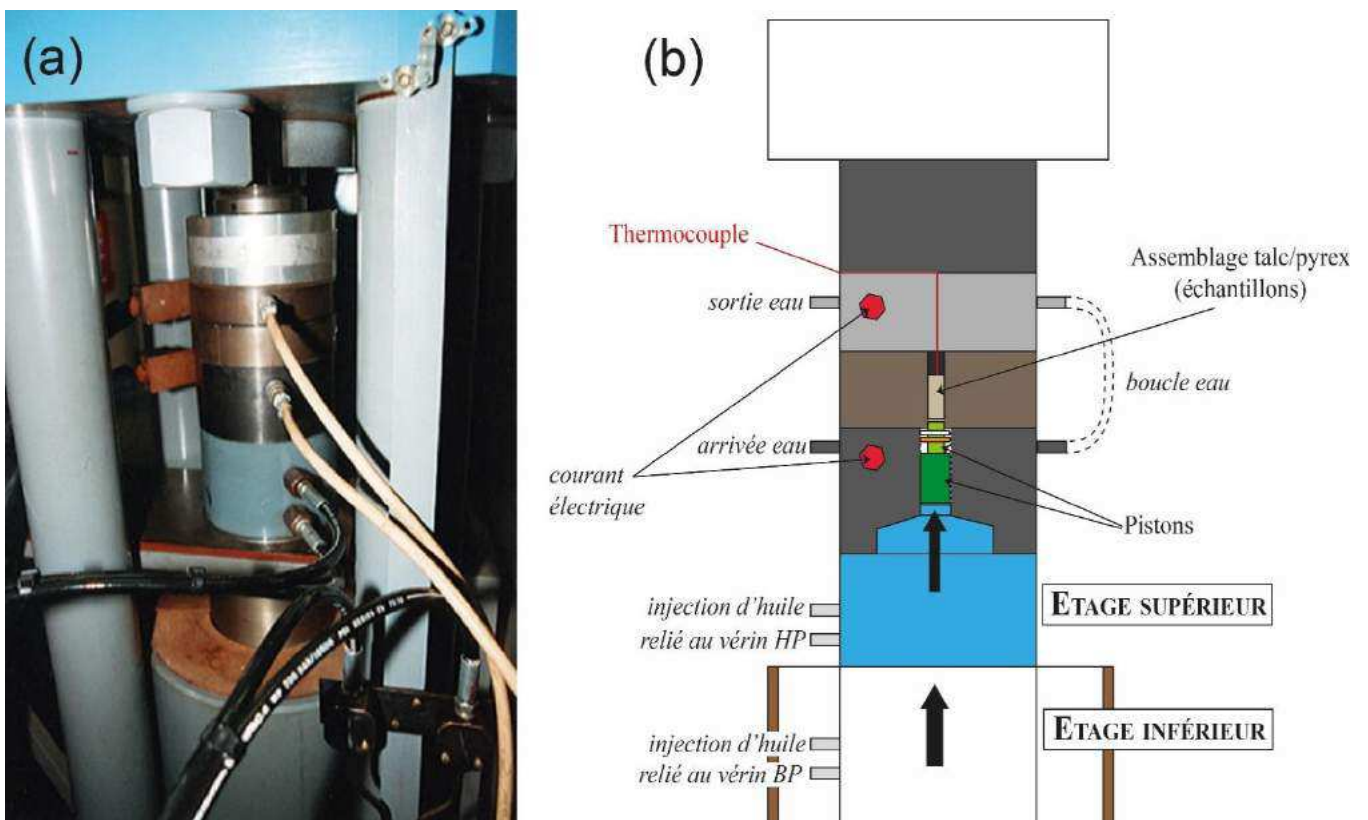


Figure II.04 : (a) Photographie de la presse piston-cylindre utilisée pour les expériences dans la gamme de température 650-900°C. (b) Schéma simplifié de la presse piston-cylindre.

La procédure à suivre pour réaliser une expérience est la suivante : l'assemblage qui contient les échantillons est introduit au sein d'une des enclumes de la presse piston-cylindre. Une feuille de Pb est enroulée au préalable autour de l'assemblage afin de faciliter son coulissage et de réduire la friction lors de la mise sous pression. La pression appliquée est une pression solide. La montée en pression de l'assemblage se fait par l'action des pistons situés dans l'enclume sous-jacente. Ces pistons sont progressivement poussés vers le haut via l'injection d'huile sous pression dans les étages inférieur et supérieur de la presse (Figure II.04b). La pression théorique que subit l'assemblage est calculée à partir de la pression d'huile mesurée. Une fois la pression de consigne atteinte, on atteint la température de consigne en injectant un fort courant électrique qui permet de chauffer le four en graphite de l'assemblage par effet Joule. La montée en température se fait progressivement ($\sim 50^\circ\text{C}/\text{min}$). A la fin de l'expérience, une trempe isobare est réalisée en coupant l'alimentation électrique et en laissant le circuit d'eau ouvert. On s'assure de maintenir une pression constante pendant que la température diminue brutalement (~ 10 secondes). Une fois que les échantillons sont bien refroidis, la pression est lentement ramenée à la pression atmosphérique. Après les expériences, les capsules entières sont imprégnées avec de la résine époxy afin d'être abrasées et polies en vue des analyses in-situ.

II.1.4 - Problèmes expérimentaux

II.1.4.1 - Perte en fer et en soufre dans la capsule en or

La perte en fer est généralement considérée comme négligeable dans les capsules en or par rapport à la perte en fer dans d'autres capsules métalliques (Puziewicz & Johannes, 1990). Cependant, une étude de Ratajeski & Sisson (1999) a montré que dans le cas où le rapport entre la masse de l'échantillon sur la masse de la capsule est faible (~ 0.04), la perte en fer dans la capsule en or pouvait être relativement élevée (32-49 %), en particulier dans des conditions réduites ($< \text{NNO}$).

Le rapport de la masse de l'échantillon sur la masse de la capsule dans nos expériences est compris entre 0.035 et 0.050. Il serait donc théoriquement possible d'observer une perte en fer dans nos expériences. La teneur en fer n'a pas été mesurée dans les capsules en or mais des bilans de masses calculés à partir des teneurs en FeO dans les phases ne montrent pas particulièrement de déficit ou alors des déficits mineurs (maximum : 5.35% pour l'échantillon PEL17). Concernant la perte en soufre, une étude de Keppler (2010) démontre que celle-ci est minime dans les capsules en or. Globalement, les bilans de masse calculés pour le soufre en

considérant les phases porteuses (liquide silicaté, sulfures, anhydrite, monazite) ne montrent pas spécialement de déficit. Cependant, dans certaines expériences, on peut observer des globules riches en fer, nickel et soufre à l'interface entre la capsule en or et l'échantillon (Figure II.05). Une interaction minimale du fer et du soufre avec la capsule doit être considérée.

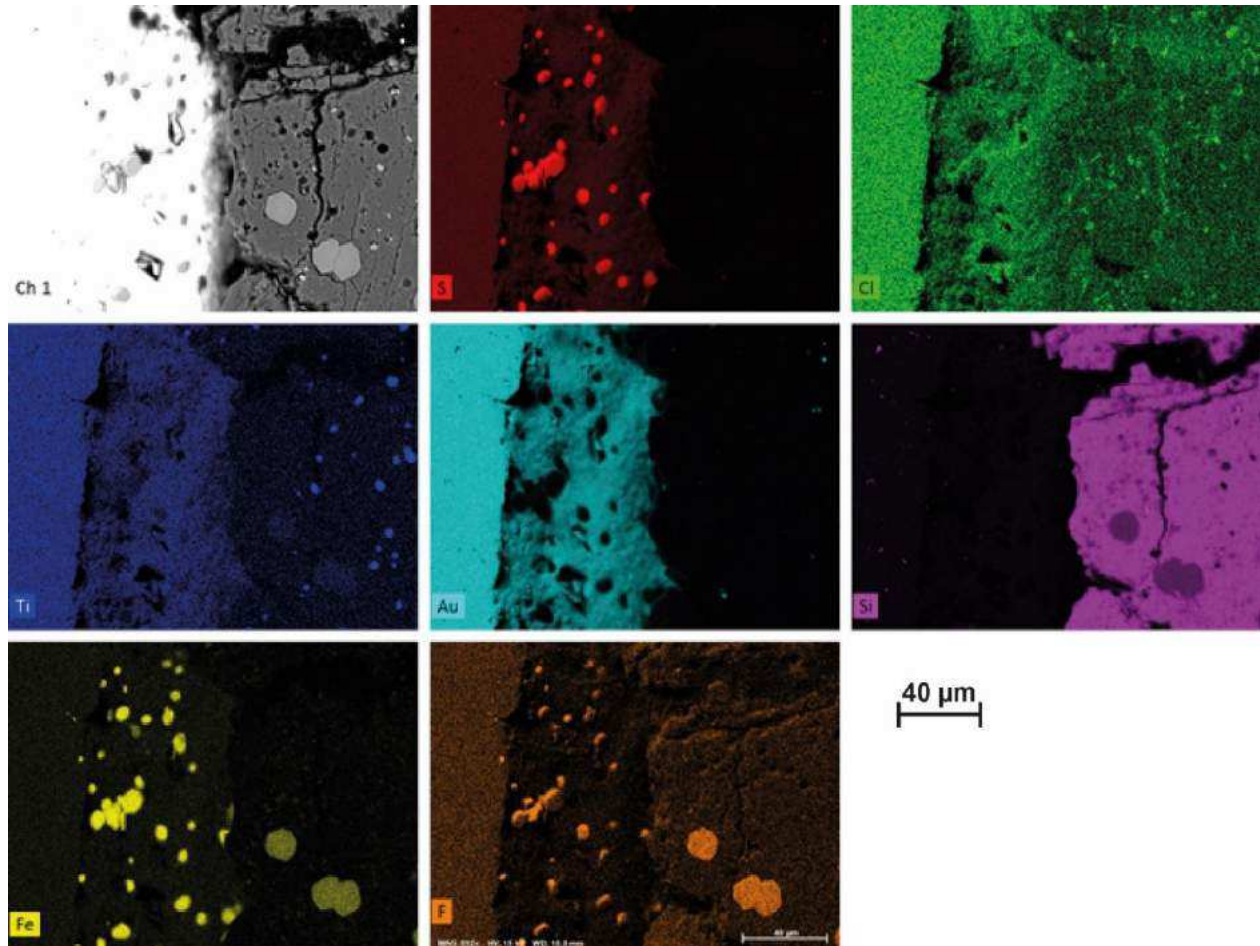


Figure II.05 : Cartographies chimiques (S, Cl, Ti, Au, Si, Fe, F) montrant la bordure entre la capsule en Au et l'échantillon pour l'expérience PEL50 (B12a - 800°C, 0 wt% S_{in}, 196h). Des globules riches en fer et soufre sont présents au contact de la capsule en or.

II.1.4.2 - Atteinte de l'équilibre thermodynamique

Dans les conditions de basse température ($T < 900^{\circ}\text{C}$), plusieurs séries d'expériences n'ont pas atteint l'équilibre thermodynamique. Cela se traduit par la présence de phases métastables (ex : staurotide), de problèmes de nucléation du grenat et de fortes zonations chimiques au sein de certains minéraux. De plus, les expériences réalisées à basse température présentent souvent une forte ségrégation des phases : le liquide silicaté et certaines phases (grenat, disthène) se trouvent préférentiellement en haut de la capsule quand d'autres phases (quartz, micas) se trouvent accumulés en bas de la capsule. Ce type de ségrégation a déjà été

décrit dans plusieurs études (Li & Hermann, 2015; Schmidt & Ulmer, 2004). Cette zonation dans la disposition des phases au sein de la capsule est expliquée par un gradient de température le long de la capsule avec le liquide silicaté se situant préférentiellement dans la zone « chaude » quand les cristaux s’accumulent plutôt dans la zone « froide ». Le gradient de température au centre de l’assemblage peut varier de quelques dizaines de degrés Celsius (Watson *et al.*, 2002). Schmidt & Ulmer (2004) parviennent à supprimer la ségrégation en appliquant un mouvement rotatif au cours de l’expérience. La ségrégation des phases pourrait aussi s’expliquer par une ségrégation des réactants et des produits pendant la fusion expérimentale.

Plusieurs séries d’expériences ont été réalisées dans le but d’étudier l’effet du temps sur la nucléation, la croissance cristalline et les vitesses de réaction. Aussi, en partant d’un même produit de départ, à température fixée, nous avons fait varier uniquement la durée de l’expérience. La figure II.05 illustre les résultats obtenus pour deux séries d’expériences réalisées à partir du verre pélitique (B12aG + 8 wt% H₂O) non dopé en soufre à 900°C et 3 GPa pour deux temps différents : 94 et 218 heures.

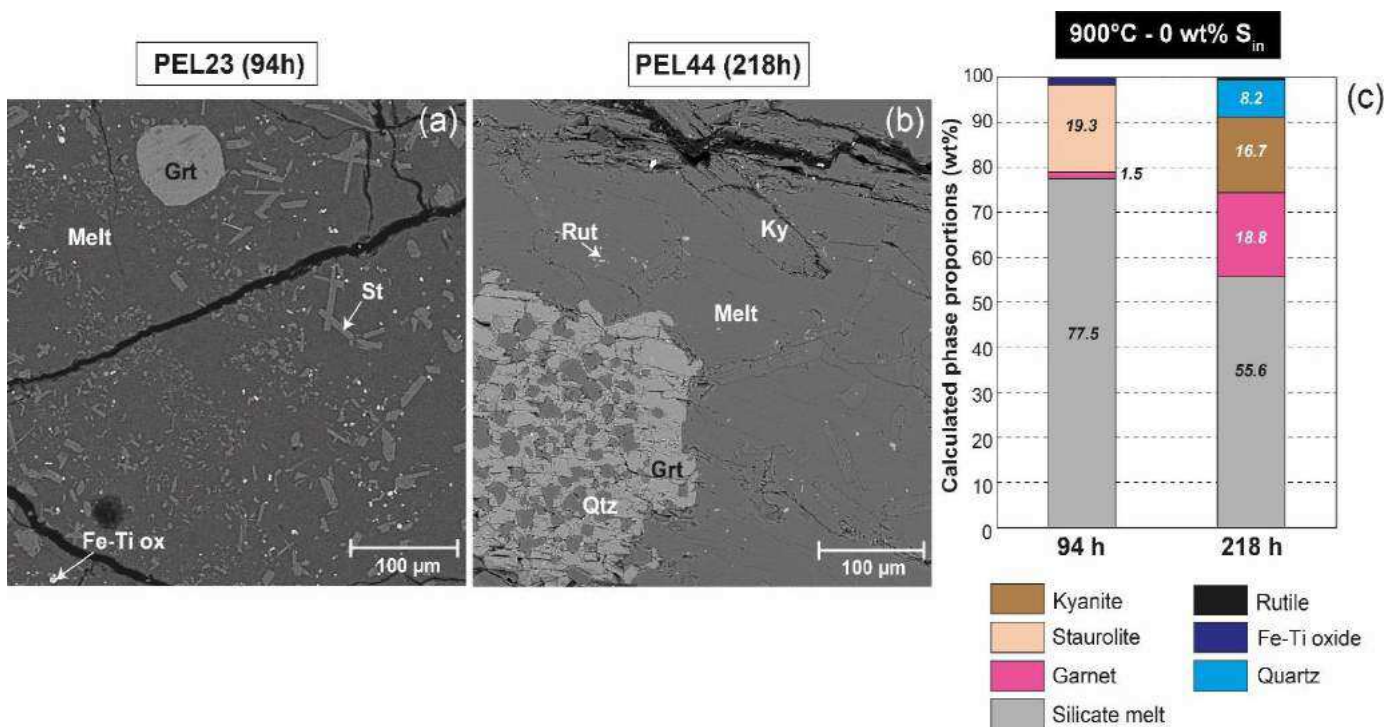


Figure II.06 : (a,b) Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des échantillons PEL23 (B12aG + 8 wt% H₂O ; 900°C ; 0 wt% S_{in} ; 94h) et PEL44 (B12aG + 8 wt% H₂O ; 900°C ; 0 wt% S_{in} ; 218h). Abréviations : Melt (liquide silicaté) ; St (staurolite) ; Grt (grenat) ; Fe-Ti ox (oxyde ferro-titané) ; Rut (rutile) ; Ky (disthène) ; Qtz (quartz). (c) Proportions massiques (wt%) de phases calculées pour les échantillons PEL23 (94h) et PEL44 (218h) montrant l’évolution de la nature des phases et les changements de proportion en fonction de la durée de l’expérience.

Pour l'expérience à 94h (PEL23 ; Figure II.06a,c), on observe une forte proportion de liquide silicaté (77.5 wt%) en association avec un résidu constitué de staurotide + Ti-magnetite + grenat. Les grenats sont rares (1.5 wt%) et ont une taille moyenne de 40 μm . Les staurotides sont réparties tout au long de la capsule et sont relativement petites (longueur < 20 μm). Pour l'expérience à 218h (Figure II.06b,c), la proportion de liquide silicaté est plus faible (55.6 wt%) et le pourcentage massique de grenat est plus important (18.8 wt%). Les grenats sont plus larges (150-200 μm) et sont généralement pœcilitiques (quartz en inclusions). La staurotide n'est plus présente et est substituée par de larges cristaux de disthène (longueur moyenne = 50-60 μm). Le rutile est présent à la place des oxydes ferro-titanés. Ces observations illustrent la lente atteinte de l'équilibre thermodynamique. La staurotide et les oxydes ferro-titanés semblent cristalliser dans des conditions métastables. L'expérience longue (PEL44 ; 218h) peut être considérée comme étant à l'équilibre thermodynamique car son assemblage (liquide silicaté + grenat + disthène + quartz + rutile) est représentatif de l'assemblage typique obtenu lors de la fusion de sédiments pélitiques dans les conditions P-T investiguées (e.g. Mann & Schmidt, 2015).

Cependant, dans certains cas, même avec des durées d'expérience longues, la staurotide (métastable) est toujours présente comme phase alumineuse principale à la place du disthène (ex : B12aG + 8 wt% H₂O - 800°C). De plus, le grenat dans les expériences hors équilibre est souvent peu abondant contrairement aux expériences qui ont atteint l'équilibre thermodynamique. La persistance de la staurotide (aluminosilicate riche en FeO et MgO) dans les expériences hors équilibre peut s'expliquer par un problème de nucléation du grenat.

Des expériences dopées avec des « garnet seeds » ont été réalisées à partir du sédiment pélitique B12a à 800°C. L'objectif étant de favoriser la croissance du grenat autour des germes ajoutés dans le produit de départ et donc d'éviter la nucléation de phases métastables type staurotide. Le grenat sélectionné est un grenat naturel de type almandin (Alm₈₃, Tableau II.03) dépourvu d'inclusions. Il est important de préciser que l'ajout de grenat almandin dope le système en fer et induit une augmentation de l'indice de saturation en alumine (A/CNK) et une diminution du SiO₂, Mg# et X_{Ca} dans la pépite B12a.

Le grenat a été concassé et finement broyé dans un bol en agate préalablement nettoyé à l'éthanol. Une granulométrie fine (entre 5 et 10 μm) a été obtenue en sélectionnant les particules par une précipitation lente dans de l'eau distillée en se basant sur la loi de Stokes :

$$v = \frac{2r^2 g \Delta(\rho)}{9\mu}$$

Où : v = vitesse de la chute de la particule (m.s^{-1}) ; r = rayon de la particule (m) ; g = accélération de la pesanteur (soit 9.80665 m.s^{-2}) ; $\Delta(\rho) = \rho_p - \rho_f$ soit la différence entre la masse volumique de la particule et la masse volumique du fluide (soit 3100 kg.m^{-3}) ; μ = viscosité dynamique du fluide (soit 0.001 Pa.s).

Tableau II.03 : Composition en éléments majeurs du grenat utilisé pour les expériences "garnet seeds"

Garnet seed		
<i>wt%</i>		σ ($n=15$)
SiO ₂	37.07	0.28
TiO ₂	0.03	0.04
Al ₂ O ₃	20.91	0.26
FeO	38.16	0.88
MnO	1.24	0.18
MgO	2.91	0.07
CaO	0.51	0.04
Na ₂ O	0.02	0.02
K ₂ O	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.08	0.09
Total	100.85	1.26
<i>molar</i>		
Si	2.981	0.022
Ti	0.002	0.002
Al	1.983	0.021
Fe	2.567	0.038
Mn	0.085	0.012
Mg	0.348	0.009
Ca	0.044	0.003
Na	0.003	0.003
Σ cations	8.012	0.019
Spessartine	2.8	0.4
Almandine	82.8	1.3
Pyrope	11.5	0.3
Grossular	1.4	0.1

Les particules de grenat (fraction entre 5 et 10 μm) sélectionnées par précipitation ont été mises à l'étuve (120°C) pendant 48 heures pour obtenir une poudre sèche. Pour les expériences, environ 2 à 3 wt% de grenat a été ajouté au sédiment pélimitique. Trois séries d'expériences ont été réalisées : une série avec une durée de 116h et deux séries avec de plus longues durées (194h). Pour la série d'expériences à 116h sans soufre ajouté, la staurotite reste la phase dominante ($\sim 20 \text{ wt}\%$) et on note la présence de Ti-magnétite. Du grenat a poussé

autour des germes et sa composition se distingue de la composition almandine des « garnet seeds ». La proportion du grenat néoformé reste plus faible dans ces expériences que la proportion obtenue dans les expériences de fusion de la pélite B12a sans ajout de « garnet seeds » pour une durée équivalente (6 wt% de grenat formé dans l'expérience B12a + garnet seeds vs. 7.4 wt% dans l'expérience B12a à 90h). Seules les expériences longues (194h) permettent d'obtenir un assemblage de type grenat + disthène + quartz + phengite + rutile et une proportion de grenat plus importante (~ 21-22 wt%). Cependant la staurotide reste toujours largement présente. Par conséquent, on favorise les durées plus longues plutôt que le dopage en grenat.

II.1.4.3 – Contamination des échantillons en bore

Pour la moitié des expériences, les capsules ont été tassés dans l'assemblage talc-Pyrex avec du nitrure de bore (BN) - voir tableau II.04 de la section II.1.5 pour visualiser les expériences concernées. L'utilisation de nitrure de bore peut conduire à une contamination des expériences en bore, à des changements dans les relations de phases et dans les conditions de fugacité en oxygène.

La contamination de certains échantillons en bore a été repérée pour la première fois dans la série d'expériences concernant la fusion de la pélite dopée en grenat (B12a + garnet seeds, 800°C, 196h) du fait de la présence de tourmaline (type dravite) de grande taille en haut de capsule (taille : 100-150 µm, Figure II.07) – composition des tourmalines dans l'annexe 3.

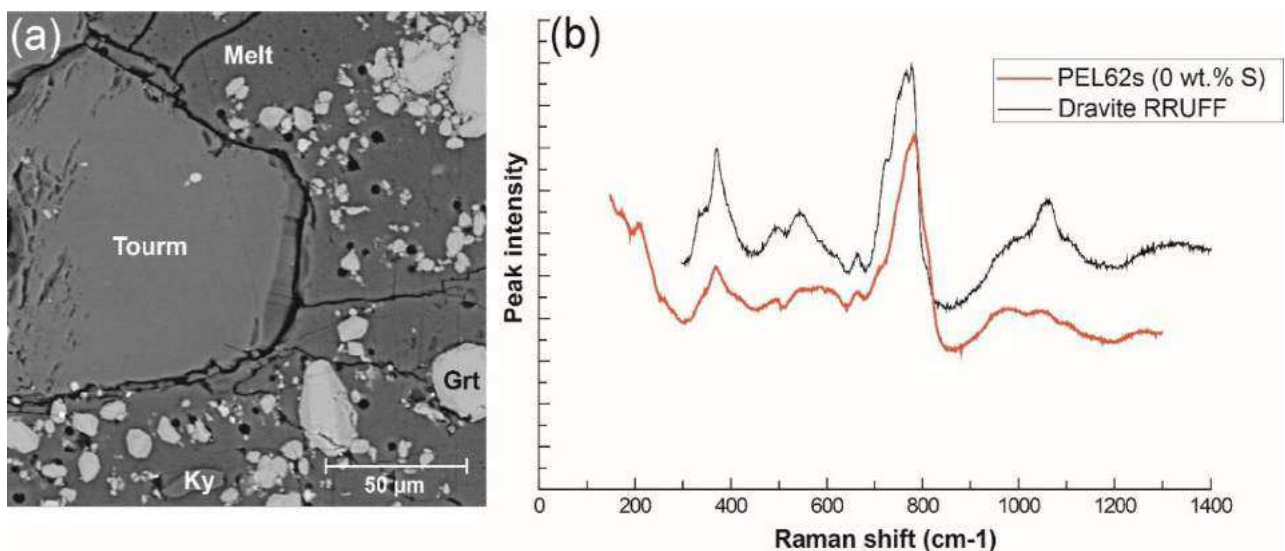


Figure II.07 : (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon PEL62s (B12a + garnet seeds ; 800°C ; 0 wt% Sin) montrant la présence de tourmaline. Abréviations : identiques à la Figure II.04 + Tourm (tourmaline). (b) Spectre obtenu par spectroscopie Raman de la tourmaline produite dans l'échantillon PEL62s. Le spectre du pôle dravite (NaMg) de la tourmaline est mis en comparaison.

Le bore a été analysé dans certains verres expérimentaux par LA-ICP-MS (voir Annexe 4 pour la composition en bore des verres silicatés). Sur les verres analysés, seules deux séries d'expériences montrent une contamination marquée : la série concernant les expériences de fusion du sédiment B12a + garnet seeds précédemment citée où la teneur en bore dans les verres est comprise entre 2910 et 4160 ppm et une série concernant la cristallisation du verre péritique (B12aG + 8wt% H₂O, 800°C, 264h) où les mesures donnent des teneurs en bore comprises entre 1670 et 6000 ppm (sans tourmaline). Les autres verres analysés ne montrent pas de teneur en bore anormales par rapport à des expériences où de la poudre de MgO a été utilisée pour tasser les capsules. Le doute subsiste pour certaines expériences de cristallisation (B12aG) où du nitrure de bore a été utilisé pour tasser les capsules dont la teneur en B n'a pas été déterminée dans les verres.

Nos données sont compatibles avec les observations faites par Matjuschkin *et al.* (2015). Ils ont mis en évidence que l'utilisation de poudre de Pyrex (borosilicate contenant 12.6 wt% B₂O₃) autour des capsules pouvait conduire à une infiltration importante de bore dans l'échantillon (jusque 2 wt% B mesuré dans des verres expérimentaux) et que cela pouvait impacter les relations de phases dans l'échantillon. L'infiltration du bore est d'autant plus grande que la durée de l'expérience est longue. Ils observent un processus similaire avec l'utilisation de nitrure de bore (BN) en se basant sur des données non publiées obtenues dans le cadre de l'étude de Stamper *et al.* (2014). L'ajout du bore dans l'échantillon conduit à la réaction suivante : $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{B} \leftrightarrow 6\text{FeO} + \text{B}_2\text{O}_3$. L'effet de cette réaction sur les variations de fugacité en oxygène ($f\text{O}_2$) est discuté dans la section suivante.

II.1.4.4 - Variation de la fugacité en oxygène

Les conditions de fugacité en oxygène ($f\text{O}_2$) n'ont pas été contrôlées dans le cadre de nos expériences. L'utilisation de capsules en or et d'un assemblage talc-Pyrex induit des conditions de $f\text{O}_2$ estimées autour du tampon NNO (Nickel – Nickel Oxide ; e.g. Prouteau & Scaillet, 2013). Nous avons déjà signalé dans la section II.1.2 que l'utilisation de poudre de BN ou de MgO avait une incidence importante sur les conditions de fugacité en oxygène. L'utilisation de BN conduisant à des conditions de $f\text{O}_2$ réduites (FMQ-NNO) quand l'utilisation de MgO conduit à des conditions de $f\text{O}_2$ plus oxydantes (NNO-NNO+1).

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et analytique

Les données expérimentales obtenues montrent que les conditions de fO_2 peuvent varier au cours de l'expérience et notamment pour les longues durées. Plusieurs mécanismes peuvent expliquer ces variations.

Prenons l'exemple des séries d'expériences réalisées avec la pépite B12a + S à 800°C pour deux durées différentes : 90 et 196h. Pour la série à 90h, le seul mica présent est la biotite, peu importe la teneur en soufre ajoutée dans le système. Pour la série à 196h, seule la phengite (mica blanc) est présente pour l'expérience non dopée en soufre. Une étude expérimentale récente de Pichavant *et al.* (in press) sur des leucogranites hyperalumineux (3 kbar, 620°C) a montré que les conditions redox peuvent avoir un effet sur la nature de la phase micacée. Ainsi, ils ont observé que, dans des conditions réduites, la biotite est le seul mica stable alors que dans des conditions oxydantes, seule la muscovite (mica blanc) cristallise et que les biotites réagissent pour former un mica intermédiaire entre la muscovite et la Li-muscovite. Si l'on transpose ces observations à nos expériences, cela pourrait indiquer que les conditions sont plus oxydantes dans la série d'expériences à 196h (phengite présente) que pour la série d'expériences à 90h (biotite = seul mica stable). Ici, la fugacité en oxygène aurait donc augmenté avec le temps. On peut éventuellement expliquer l'augmentation de la fO_2 par la précipitation de sulfures (saturation en pyrrhotite) via la réaction : $FeO + 0.5S_2 \leftrightarrow FeS + 0.5O_2$. En effet, la proportion massique de sulfures est systématiquement plus importante dans les expériences de la série à 196h que dans les expériences de la série à 90h. Il est également possible que la perte en fer dans la capsule en or (vu pour certaines expériences – voir section II.1.4.3) conduise à une augmentation des conditions de fO_2 .

La diffusion d'hydrogène au cours de l'expérience peut aussi expliquer les variations de fO_2 . Des études antérieures ont montré que les capsules en or pouvaient être perméables à l'hydrogène (e.g. Chou, 1986). La perte progressive d'hydrogène induit une augmentation de l' O_2 dans l'échantillon avec le temps via la réaction : $H_2O \leftrightarrow H_2 + 0.5O_2$. En plus de l'augmentation de la fO_2 , la diffusion d'hydrogène conduit également à une déshydratation progressive de la charge (Patino Douce & Beard, 1994; Truckenbrodt & Johannes, 1999). Pour illustrer ce phénomène dans nos expériences, on peut citer deux exemples. Le premier exemple concerne une expérience longue (340h) réalisée avec la pépite B12 + S à 650°C. Pour cette série d'expériences, des anhydrites (~ 50 µm de large) sont présentes ainsi que des oxydes ferrotitanés (ilménite et Ti-magnétite) révélant des conditions de fO_2 très oxydantes (> NNO+1). Il n'y a pas de liquide silicaté et les charges résiduelles contiennent peu d' H_2O (~ 1.5-2.0 wt% H_2O)

estimé par bilan de masses au sein des minéraux hydroxylés constitutifs des charges) indiquant une éventuelle déshydratation de l'échantillon. Le deuxième exemple concerne les séries d'expériences avec le verre pélitique B12aG à 800°C. Dans ces expériences, on observe globalement une augmentation de la fO_2 avec le temps mais aussi une diminution systématique de la proportion de liquide silicaté. De plus, la proportion massique de sulfures de fer est plus faible dans les expériences longues que dans les expériences courtes excluant le fait que l'augmentation de la fO_2 serait causée par la précipitation de pyrrhotites pour ces expériences. L'hypothèse d'une augmentation de la fugacité en oxygène via la perte d'hydrogène à travers la capsule (déshydratation de la charge) est donc plus probable pour ces séries d'expériences.

La figure II.08 illustre les différentes hypothèses développées ci-dessus pour expliquer l'augmentation des conditions de fO_2 dans l'échantillon au cours du temps :

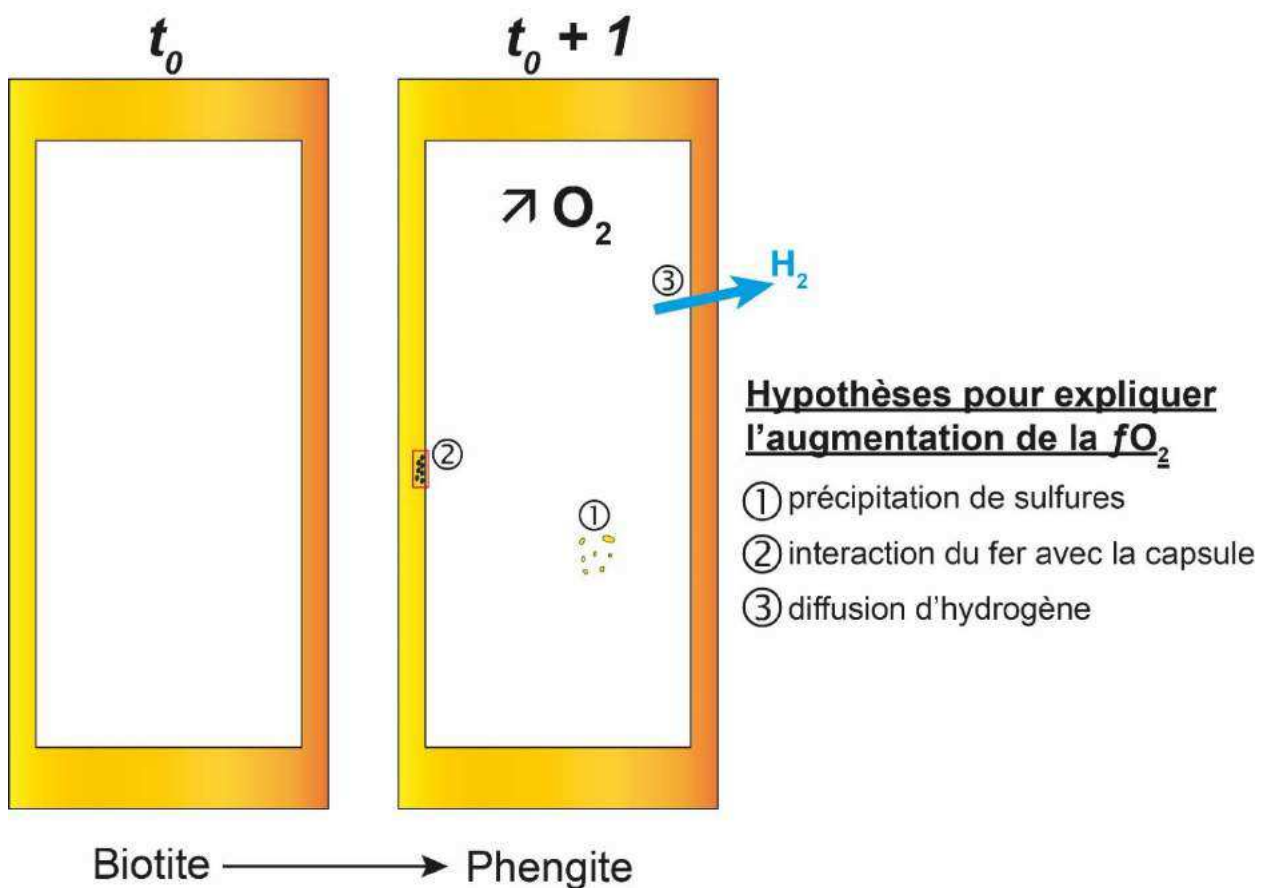


Figure II.08 : Schéma simplifié représentant les 3 hypothèses proposées pour expliquer l'augmentation des conditions de fO_2 au cours du temps (de la durée la plus courte t_0 vers la durée la plus longue $t_0 + 1$). Voir le texte pour le détail des explications.

II.1.5 - Récapitulatif des expériences réalisées

Tableau II.04 : Les expériences en gris sont écartées des résultats présentés en chapitre III (hors équilibre ou ratées). La colonne « Poudre » indique la poudre utilisée (MgO ou nitrure de bore) pour tasser les capsules dans l'assemblage talc-Pyrex.

N°	T(°C)	S _{in} (wt%)	H ₂ O (wt%)	Durée	Poudre	Remarques
Fusion du sédiment pélitique B12a - soufre élémentaire						
PEL41	650	0	8.53	340	BN	
PEL42	650	1	8.53	340	BN	
PEL43	650	2.1	8.53	340	BN	
PEL71	750	0	8.53	241	MgO	
PEL72	750	1	8.53	241	MgO	
PEL73	750	2.1	8.53	241	MgO	
PEL50	800	0	8.53	196	BN	
PEL51	800	1	8.53	196	BN	
PEL52	800	2.1	8.53	196	BN	
PEL38	800	0	8.53	90	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL39	800	1	8.53	90	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL40	800	2.1	8.53	90	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL80	800	0	8.53	24	MgO	
PEL81	800	1	8.53	24	MgO	
PEL82	800	2.1	8.53	24	MgO	
PEL77	850	0	8.53	170	MgO	
PEL78	850	1	8.83	170	MgO	
PEL79	850	2.1	8.53	170	MgO	
PEL9	900	0	8.53	91	MgO	
PEL13	900	1	8.53	91	MgO	
PEL14	900	2.1	8.53	91	MgO	
PEL35	1000	0	8.53	93	BN	
PEL36	1000	1	8.53	93	BN	
PEL37	1000	2.1	8.53	93	BN	
PEL12	1000	0	8.53	24	MgO	
PEL10	1000	1	8.53	24	MgO	
Fusion du sédiment pélitique B12a + garnet seeds - soufre élémentaire						
PEL59s	800	0	8.33	116	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL60s	800	1	8.26	116	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL61s	800	2.1	8.36	116	BN	staurotide abondante, disthène absent
PEL62s	800	0	8.37	194	BN	tourmaline, 2911 ppm B dans le verre
PEL63s	800	1	8.35	194	BN	tourmaline, assemblage très cristallisé
PEL64s	800	2.1	8.35	194	BN	tourmaline, 4154 ppm B dans le verre
PEL74s	800	0	8.29	194	MgO	
PEL75s	800	1	8.28	194	MgO	
PEL76s	800	2.1	8.35	194	MgO	expérience ratée, perte en soufre

Chapitre II : Méthodologie expérimentale et analytique

Tableau II.04 (suite)

N°	T(°C)	S _{in} (wt%)	H ₂ O (wt%)	Durée	Poudre	Remarques
Fusion du sédiment pélitique B12a - H ₂ SO ₄						
PEL68H	900	0	15.6	94	MgO	
PEL69H	900	1	16	94	MgO	
PEL70H	900	2.1	16	94	MgO	moitié haute de la capsule perdue au polissage
PEL65H	1000	0	15.6	91	MgO	
PEL66H	1000	1	16.1	91	MgO	
PEL67H	1000	2.1	16.1	91	MgO	immiscibilité au sein du liquide silicaté
Cristallisation du verre pélitique B12aG - soufre élémentaire						
PEL56	900	0	5	165	BN	
PEL57	900	1	4.9	165	BN	verre anormalement riche en Al ₂ O ₃
PEL58	900	2.1	5	165	BN	
PEL17	900	0	4.6	90	BN	
PEL18	900	1	5	90	BN	
PEL20	900	2.1	5	90	BN	
PEL32	1000	0	4.9	94	BN	
PEL33	1000	1	5	94	BN	
PEL34	1000	2.1	5.1	94	BN	
PEL21	1000	0	5.1	24	MgO	
PEL16	1000	2.1	5.1	24	MgO	
PEL53	800	0	7.9	264	BN	
PEL54	800	1	8	264	BN	verre anormalement riche en B et Al ₂ O ₃
PEL55	800	2.1	7.9	264	BN	verre anormalement riche en B
PEL26	800	0	8.1	165	BN	
PEL27	800	1	8	165	BN	
PEL28	800	2.1	8	165	BN	
PEL83	800	0	7.9	25	MgO	
PEL84	800	1	8	25	MgO	
PEL85	800	2.1	8.1	25	MgO	
PEL44	900	0	8	218	BN	
PEL45	900	1	8	218	BN	
PEL46	900	2.1	8.1	218	BN	
PEL23	900	0	8	94	BN	
PEL24	900	1	7.9	94	BN	
PEL25	900	2.1	8	94	BN	
PEL47	1000	0	7.9	147	BN	assemblage très cristallisé
PEL48	1000	1	8.1	147	BN	
PEL49	1000	2.1	7.9	147	BN	
PEL29	1000	0	8.1	94	BN	
PEL30	1000	1	8.1	94	BN	
PEL31	1000	2.1	7.9	94	BN	

Tableau II.04 (suite)

N°	T(°C)	S _{in} (wt%)	H ₂ O (wt%)	Durée	Poudre	Remarques
Fusion du sédiment marneux B4 - soufre élémentaire						
MAR16	800	0	9.72	256	MgO	
MAR17	800	1	9.72	256	MgO	
MAR18	800	2	9.72	256	MgO	
MAR10	900	0	9.72	95	MgO	excès d'Al ₂ O ₃ ?
MAR11	900	1	9.72	95	MgO	
MAR12	900	2	9.72	95	MgO	
MAR13	1000	0	9.72	91	MgO	
MAR14	1000	1	9.72	91	MgO	
MAR15	1000	2	9.72	91	MgO	
Cristallisation du verre marneux B4G - soufre élémentaire						
MAR4	900	0	5.1	94	MgO	
MAR6	900	2.1	4.9	94	MgO	
MAR7	1000	0	5	92	BN	
MAR8	1000	1.1	4.9	92	BN	
MAR9	1000	2.1	4.9	92	BN	
MAR1	1000	0	4.9	25	MgO	
MAR3	1000	2.1	5.1	25	MgO	

II.2 Techniques analytiques

Cette partie concerne les techniques analytiques utilisées aussi bien pour les échantillons expérimentaux que pour les échantillons naturels (xénolites mantelliques provenant de l'île de Grenade, Petites Antilles).

II.2.1 - Observation des échantillons

Avant de procéder aux analyses chimiques, les échantillons ont été observés en couplant différents outils. Pour les lames minces (100 µm d'épaisseur) de xénolites mantelliques, une observation détaillée a été faite au microscope optique pour étudier les textures, déterminer la proportion des phases et repérer des inclusions vitreuses.

Pour l'observation plus détaillée, les échantillons naturels et expérimentaux ont été observés par microscopie électronique à balayage (MEB Tescan Mira 3 XMU, ISTO/BRGM, Orléans ; MEB Zeiss Merlin, ISTO, Orléans). Des clichés ont été pris en image par électrons rétrodiffusés (BSE) avec les conditions analytiques suivantes : une tension d'accélération de 15 kV et une distance de travail de 10 mm (WD10) entre la lentille et l'échantillon. Des analyses semi-quantitatives ont été faites sur certaines phases ainsi que des cartographies chimiques à l'aide d'un système EDS couplé au MEB.

Dans l'objectif de repérer les phases accessoires (apatite, zircon, monazite), certains échantillons naturels et expérimentaux ont été observés au microscope optique avec un dispositif de cathodoluminescence (CL) en utilisant les conditions analytiques suivantes : une tension d'accélération de 15.6 kV, un courant de 120 nA et un temps d'exposition de 20 secondes.

II.2.2 - Analyse des éléments majeurs et du soufre

II.2.2.1 - Acquisition des données

Les teneurs en éléments majeurs et en soufre ont été analysées par microsonde électronique (Cameca SX Five : ISTO/BRGM, Orléans et Services Communs Camparis, Paris). Les compositions en éléments majeurs (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO^{tot} , MgO , MnO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5) des verres silicatés et des minéraux ont été obtenues avec les conditions analytiques suivantes : une tension d'accélération de 15 kV, un courant de faisceau de 6 nA, un temps de comptage de 10 secondes par élément et un faisceau défocalisé pour l'analyse des verres silicatés (5 μm dans les xénolites mantelliques ; 8 μm pour les verres expérimentaux) et focalisé pour les minéraux. Pour corriger l'effet de la migration des alcalins lors de l'analyse et estimer les teneurs en eau dissoutes, des standards de verre de composition similaire aux verres analysés (dacitiques pour les verres de Grenade, rhyolithiques pour les verres expérimentaux) ont été passés lors de chaque session d'analyses.

Le soufre dans les verres silicatés a été analysé avec une les conditions analytiques suivantes : tension d'accélération de 15 kV, un courant de faisceau de 50 nA, un faisceau défocalisé de 10 μm et un temps de comptage de 60 secondes sur quatre spectromètres (dont deux larges – LPET). Pour estimer les teneurs, trois standards dacitiques dont les concentrations en soufre sont connues ont été passés pour chaque session.

II.2.2.2 - Traitement des données

Correction des teneurs en éléments majeurs dans les verres silicatés

Certains éléments majeurs mesurés dans les verres silicatés nécessitent des corrections post-analytiques. Une des corrections indispensables concerne la migration des éléments

alcalins lorsque le verre est analysé sous le faisceau. La moitié du signal du sodium, par exemple, est perdu en l'espace d'une vingtaine de secondes d'analyse (voir Figure II.09).

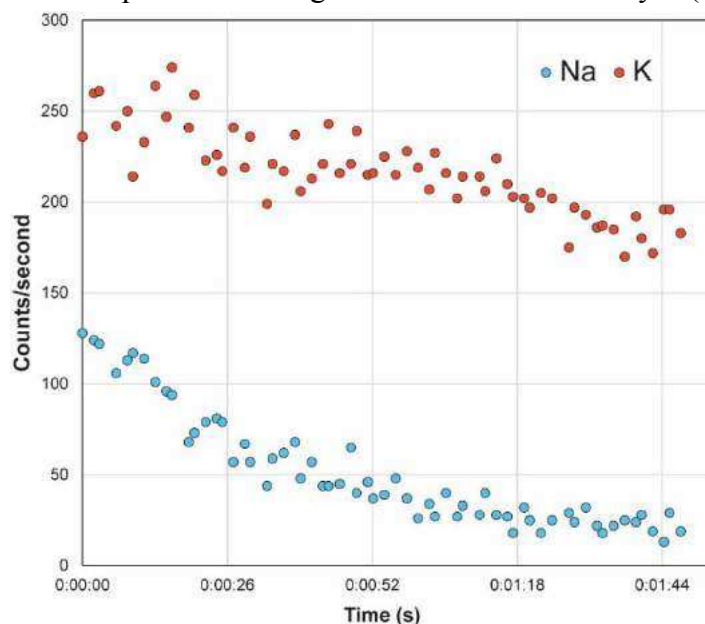


Figure II.09 : Mesure de la variation des teneurs en Na et K mesurés par microsonde électronique (en coups par seconde) en fonction du temps.

Les standards utilisés pour le traitement des éléments majeurs dans les verres siliceux sont des standards dacitiques et rhyolitiques (Scaillet & Evans, 1999) dont les teneurs en eau ont été estimées par titration Karl-Fischer. Les concentrations en éléments majeurs et les teneurs en eau de ces standards sont listées dans l'annexe 1.

Pour corriger les teneurs en Na_2O , on utilise un facteur de correction qui correspond au rapport de la teneur réelle sur la teneur mesurée en Na_2O dans le verre ($f_{\text{cNa}_2\text{O}} = \text{Na}_2\text{O}_{\text{vrai}}/\text{Na}_2\text{O}_{\text{mesuré}}$). En représentant ce facteur de correction en fonction de la composition totale brute analysée pour chaque standard (Figure II.10), on obtient une régression linéaire. L'équation obtenue est appliquée aux compositions des verres analysés lors de la même session pour connaître le facteur de correction en Na_2O à utiliser.

Il est arrivé parfois que la mesure de certains éléments (SiO_2 , Al_2O_3) dans les standards diffère de la valeur vraie quand d'autres éléments ne montraient pas de différence. Quand le cas se présentait, un facteur de correction pour ces éléments (calculé de la même façon que le facteur de correction du Na_2O) a été appliqué à nos verres expérimentaux. Cette différence peut

s'expliquer par une zonation dans l'albite utilisée comme standard pour calibrer les teneurs en SiO_2 et Na_2O en début de session.

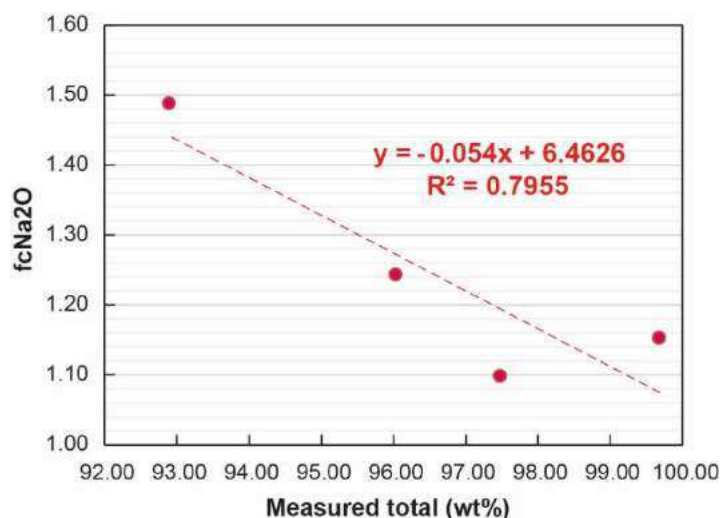


Figure II.10 : Représentation des facteurs de correction en Na_2O appliqués pour chaque standard en fonction du total brut mesuré en éléments majeurs (exemple d'une session d'analyses en août 2014). L'équation obtenue est appliquée à chaque point d'analyse des verres expérimentaux pour corriger les teneurs en Na_2O .

Estimation de la teneur en eau dissoute dans les verres

Les teneurs en eau sont estimées suivant la méthode dite « by-difference » (Devine *et al.*, 1995). Après avoir effectué les corrections en éléments majeurs dans les standards, on représente la teneur en eau dissoute dans le verre (déterminée par titration Karl-Fischer) en fonction de la composition totale corrigée pour obtenir une régression linéaire (Figure II.11). L'équation obtenue est appliquée aux verres analysés au cours de la même session pour déterminer la teneur en H_2O dissoute.

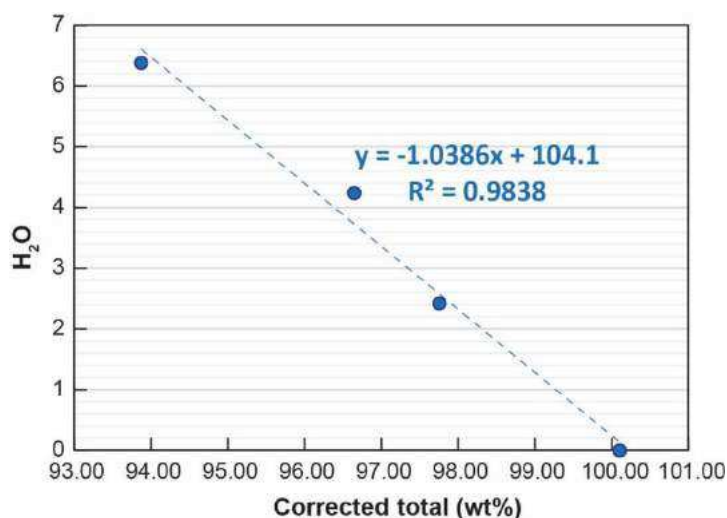


Figure II.11 : Représentation de la teneur en H_2O dissoute dans les standards en fonction du total corrigé des éléments majeurs (exemple d'une session d'analyses en août 2014). L'équation obtenue est appliquée à chaque point d'analyse des verres expérimentaux pour obtenir la teneur en eau dissoute (by difference).

Estimation de la teneur en soufre dans les verres

Les standards utilisés pour mesurer la teneur en soufre dissoute dans les verres ont été synthétisés dans le cadre de la thèse de Béatrice Clemente (Clemente, 1998). Il s'agit de verres de composition dacitique (dacite du Pinatubo) contenant respectivement 750, 1400 et 1900 ppm de soufre. Pour chaque session d'analyse, on mesure le nombre de coups par seconde sur les différents standards. On représente ensuite la teneur en soufre vraie de chaque standard en fonction du nombre de coups mesurés par seconde (Figure II.12) pour obtenir une régression linéaire. On applique l'équation aux verres silicatés mesurés au cours de la même session pour obtenir la teneur en soufre dissoute au sein du verre. La limite de détection correspond à une teneur d'environ 40 ppm de S.

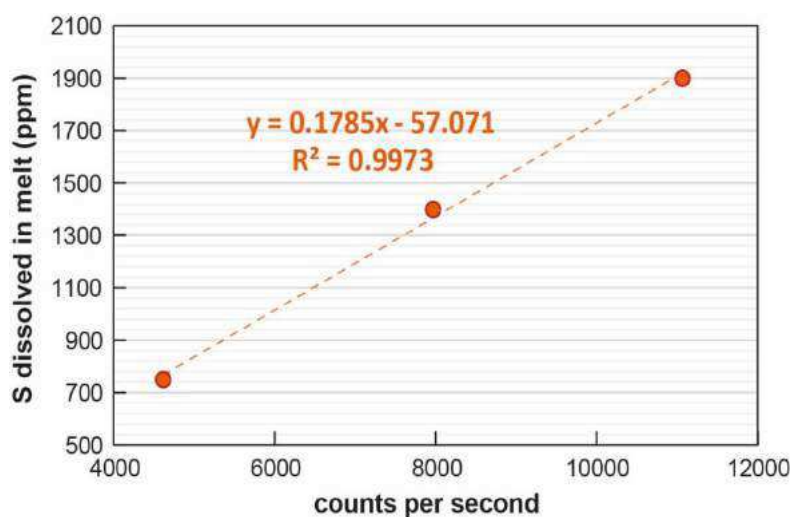


Figure II.12 : Représentation de la teneur en soufre dissoute dans les standards en fonction des coups par seconde (exemple d'une session d'analyses de juin 2016). L'équation obtenue est appliquée à chaque point d'analyse des verres expérimentaux.

Calcul des bilans de masse

Pour les produits expérimentaux, la proportion massique des phases (verre silicaté + minéraux) a été estimée par bilans de masse en utilisant la méthode des moindres carrés (d'après Albarède, 1996). Les éléments utilisés pour le calcul sont les suivants : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO^{tot}, MgO, CaO, Na₂O et K₂O. Malgré la correction des verres expérimentaux, il arrive que pour certains échantillons, les bilans de masse présentent encore des déficits pour certains éléments (Na₂O, CaO).

Des calculs de bilans de masse ont également été faits pour estimer la teneur en éléments volatils (H₂O, CO₂, Cl et F) des liquides silicatés pour les conditions de haute pression. Pour

calculer les teneurs en éléments volatils du liquide silicaté dans les conditions de haute pression, il a fallu prendre en compte la teneur initiale en éléments volatils du produit de départ, la proportion des phases où se répartissent les éléments volatils (liquide silicaté et minéraux) et la teneur en éléments volatils des minéraux en équilibre avec le liquide silicaté.

Les teneurs en éléments volatils estimées par bilan de masse pourraient être représentatives des teneurs réellement dissoutes à haute pression. En effet, il a été noté qu'une partie des éléments volatils pouvaient s'exsoler lors du processus de trempe (au moment de la transition vitreuse) – e.g. Li & Hermann (2015) et que les teneurs en éléments volatils mesurées par des méthodes analytiques in-situ représentent les teneurs minimales dissoutes dans les verres silicatés. On l'observe particulièrement pour les expériences réalisées à basse température ($T \leq 850^\circ\text{C}$). Pour ces expériences, les teneurs en H_2O mesurées par bilan de masse sont systématiquement supérieures aux teneurs en H_2O mesurées par différence (Figure II.13) et des vésicules sont présentes dans le liquide silicaté. La présence de vésicules ne signifie pas forcément la présence d'une phase fluide en plus du liquide silicaté dans les conditions de haute pression. Les teneurs en H_2O calculées par bilan de masse pour les liquides silicatés dans nos expériences rentrent dans la gamme des teneurs en H_2O pouvant être dissoutes dans des verres silicatés issus de la fusion de lithologies crustales à 3 GPa (e.g. Hermann *et al.*, 2013).

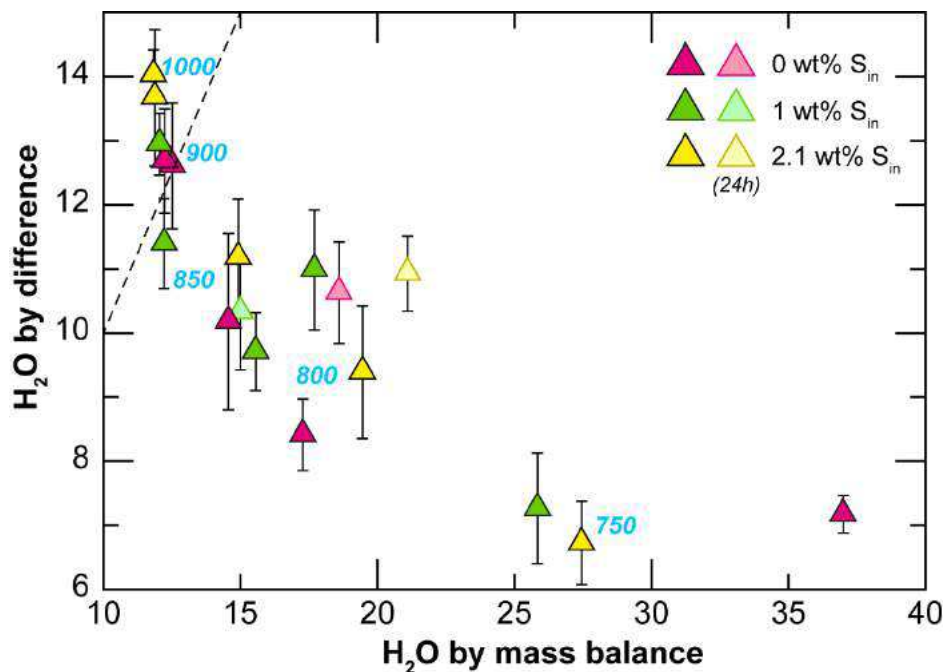


Figure II.13 : Teneurs en H_2O par différence (wt%) en fonction des teneurs en H_2O calculées par bilan de masses (wt%) pour les expériences de fusion du sédiment pélitique B12a. Seules les expériences comprises entre 750 et 850°C présentent des vésicules au sein des verres silicatés.

II.2.3 - Analyse des éléments en traces

II.2.3.1 - Acquisition des données

Les teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés et les minéraux ont été obtenues par LA-ICP-MS à Orléans (Services communs IRAMAT/ISTO/CEMHTI) et Clermont-Ferrand (LMV). Nous avons utilisé un laser EXCIMER (193 nm) Resonetics M50-E couplé à un spectromètre Thermo Element XR à Orléans et à un Agilent 7500 à Clermont-Ferrand. Les paramètres d'analyse suivants ont été utilisés : un laser avec une énergie de 4 mJ pour une fréquence de 2 Hz et un spot compris entre 15 et 25 μm pour les verres et les minéraux silicatés et entre 11 et 15 μm pour les sulfures. Pour chaque analyse, les données ont été analysés sur un temps de 90 secondes comprenant l'analyse du bruit de fond en début d'analyse (~ 25 secondes). Les compositions des standards utilisés pour la calibration sont listées dans l'annexe 1.

Deux programmes différents ont été définis :

- Le premier programme permet la mesure des éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Sr, Ba), HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf), REE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Yb), actinides (Th, U), Y et Pb dans les verres et les minéraux silicatés. On passe dans la même session que les échantillons les standards NIST 610, NIST 612 et BCR-2G.
- Le second programme permet d'analyser les éléments de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Au) et Pb dans les verres silicatés et les sulfures. Les standards NIST 610, NIST 612, BCR-2G et MASS-1 sont passés dans la même session d'analyses.

II.2.3.2 - Traitement des données

Les données obtenues ont été traitées à l'aide du logiciel GLITTER. Pour les données obtenues avec le premier programme (analyse des verres et des minéraux silicatés), le standard NIST 610 a été fixé comme standard externe et la teneur en ^{27}Al dans les phases a été fixée comme standard interne. Pour celles obtenues avec le second programme (analyse des métaux dans les verres silicatés et les sulfures), NIST 610 et MASS-1 ont été fixés comme standards externes respectivement pour les verres silicatés et les sulfures. La teneur en ^{57}Fe dans les phases a été fixée comme standard interne. Les autres standards (NIST 612 et BCR-2G) servent de témoins pour contrôler le traitement des données.

Pour le traitement des phases silicatées, la déviation relative des standards mesurés lors des sessions analytiques par rapport aux vraies valeurs du NIST 610 est inférieure à 5% pour la plupart des éléments en traces excepté Be (~ 8%), B (~ 16%) et les métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Au) dont la déviation est comprise entre 8 et 15%. Pour le traitement des sulfures, la déviation relative des standards par rapport aux vraies valeurs du MASS-1 est inférieure à 7% pour Cr, Mn, Co, Ni, Mo, Au et Pb et est comprise entre 10 et 18% pour Cu et Zn.

II.2.4 - Analyse par spectroscopie Raman

Certains échantillons ont été analysés en diffusion Raman sur un micro-spectromètre Horiba Jobin-Yvon LabRam300 (LPG, Nantes, France) pour (1) déterminer la nature de la phase SiO₂ présente dans les expériences et (2) déterminer la solubilité et la spéciation des espèces volatiles (H₂O, S, C) dans les verres expérimentaux. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Yann Morizet.

Nous avons utilisé un laser de 532 nm (100 mW) et un réseau de haute densité (1800 traits/mm) afin d'obtenir une résolution spectrale de 0.4 cm⁻¹ sur les échantillons. Deux fenêtres spectrales ont été étudiées : (1) la première est comprise entre 300 et 1250 cm⁻¹ et permet d'étudier la signature vibrationnelle des silicates (voir section II.2.4.2) et d'obtenir des informations sur la dissolution des espèces SO₄²⁻ (S oxydé) et CO₃²⁻ dans les verres silicatés et, (2) la seconde est comprise entre 2500 et 3900 cm⁻¹ et permet d'obtenir des informations sur les espèces H₂O et HS⁻ (S réduit) dissoutes dans les verres silicatés. Les données ont été traitées à l'aide du logiciel LabSpec.

II.2.4.1 - Rappels sur les réseaux silicatés cristallins et amorphes

Pour comprendre comment interpréter les spectres Raman, il est important de rappeler quelques bases sur la structure et la polymérisation des silicates cristallins et amorphes.

La brique élémentaire des réseaux silicatés est le tétraèdre de silice SiO₄ (Figure II.14). Il est constitué d'un petit atome de silicium (Si) relié à quatre gros atomes d'oxygène (O) qui constituent les sommets du tétraèdre. Le tétraèdre de silice possède quatre valences libres qui peuvent être utilisées pour former des liaisons avec d'autres tétraèdres (induisant une augmentation du degré de polymérisation) ou être saturées par des cations présents dans le système. La notation Q_n peut être utilisée pour définir le type de coordinence (Rossano and

Mysen, 2012; Tournié, 2009). Le nombre n correspond au nombre d'atomes d'oxygènes pontants dans le tétraèdre, c'est-à-dire le nombre d'atomes d'oxygènes mis en commun avec un autre tétraèdre de silice. Aussi, le type de coordinence Q_0 signifie que le tétraèdre de silice est isolé dans le système et ne partage aucun atome d'oxygène quand le type de coordinence Q_4 correspond à un tétraèdre complètement lié au réseau cristallin par ses quatre atomes d'oxygène.

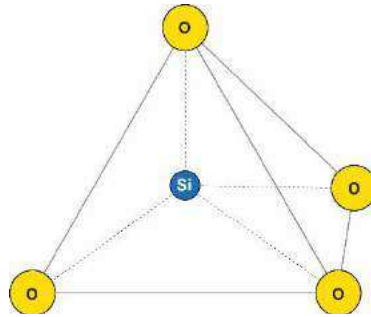


Figure II.14 : Schéma simplifié d'un tétraèdre de silice (SiO_4)

Les silicates cristallins sont classifiés en 6 catégories en fonction de la façon dont s'organisent les tétraèdres de silice :

- (1) Les nésosilicates (ex : olivine, grenat) sont formés de tétraèdres isolés (SiO_4)⁴⁻ et leur charge négative est compensée par l'association avec des cations isolés. Leur type de coordinence est Q_0 .
- (2) Les sorosilicates (ex : épidote) correspondent à des groupements de deux tétraèdres reliés par un des sommets (avec un oxygène pontant). Leur type de coordinence est Q_1 .
- (3) Les cyclosilicates (ex : tourmaline) sont formés de tétraèdres reliés les uns avec les autres par deux atomes oxygènes (2 oxygènes pontants par tétraèdre) pour former des structures en anneaux avec 3, 4 ou 6 tétraèdres. Leur type de coordinence est Q_2 .
- (4) Les inosilicates (ex : pyroxènes) sont constitués de tétraèdres reliés les uns avec les autres pour former des chaînes simples. Un tétraèdre au sein de la chaîne partage deux de ses sommets avec les tétraèdres voisins (2 oxygènes pontants). Leur type de coordinence est Q_2 .
- (5) Les phyllosilicates (ex : micas, argiles) correspondent à des empilements de couches tétraédriques où s'intercalent des groupements hydroxyles (OH^-), ce qui confère un aspect en feuillets aux minéraux de cette famille. Les tétraèdres partagent trois sommets avec leurs voisins (3 oxygènes pontants). Leur type de coordinence est Q_3 .

Il arrive qu'une partie des ions Si^{4+} au sein des tétraèdres soit substitué par des ions Al^{3+} . Dans ce cas, le type de coordinence peut être de Q_2 .

- (6) Les tectosilicates (ex : quartz, feldspaths) sont des silicates où tous les sommets des tétraèdres sont reliés entre eux (4 oxygènes pontants) pour former un réseau tridimensionnel. Leur type de coordinence est Q_4 . Mais, dans le cas des feldspaths par exemple, une partie des ions Si^{4+} peut être remplacée par des ions plus ioniques (ex : Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , ...) et les valences doivent être équilibrées par l'incorporation de cations tels que Na^{2+} , K^+ ou Ca^+ . Dans ce cas, l'état de coordinence est Q_3 .

Les verres silicatés sont constitués en partie de tétraèdres de silice $(\text{SiO}_4)^{4-}$ qui peuvent être connectés dans des configurations semblables à celles des silicates cristallins. Cependant, le réseau y est plus désordonné et le verre silicaté est amorphe. Les ions Si et Al agissent comme des formateurs de réseaux dans le verre silicaté. Certains éléments (alcalins, alcalino-terreux, Ca, Pb, Zn, ...) agissent, au contraire, comme des modificateurs de réseaux en cassant des liaisons Si-O, provoquant une dépolymérisation du réseau silicaté (e.g. Tournié, 2009). Une diminution du degré de polymérisation se traduit, entre autres, par une diminution de la viscosité du liquide silicaté. La figure II.15 illustre la structure d'un verre silicaté et les arrangements des différents tétraèdres (Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4) dans des configurations similaires aux types néso-, tecto-, ino-, cyclo- et sorosilicates des silicates cristallins.

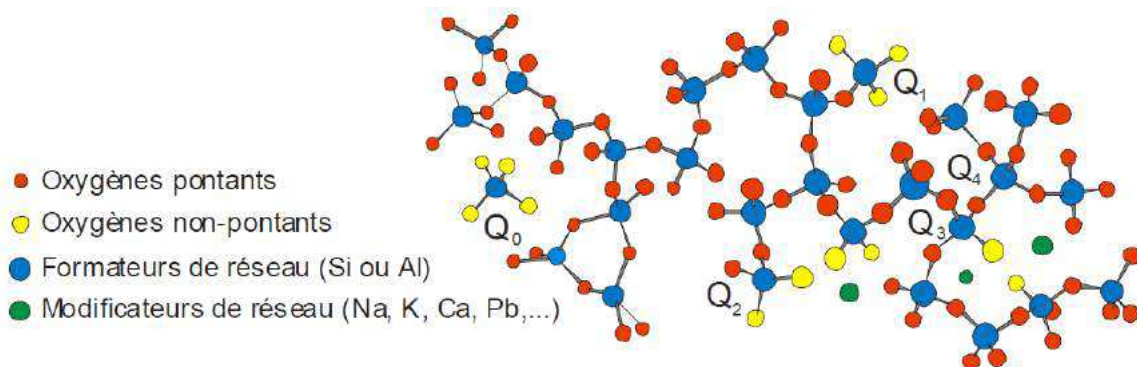


Figure II.15 : Schéma simplifié de la structure d'un verre silicaté montrant les différentes possibilités d'arrangements tétraédriques (Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4). Figure d'après Tournié (2009).

II.2.4.2 – Interprétation des spectres Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non-destructive qui permet d'étudier les liaisons chimiques de la matière à l'échelle subnanométrique en se basant sur l'interaction lumière-matière.

Le tétraèdre de silice SiO_4 est pris comme unité vibrationnelle. Le spectre Raman correspond aux modes de déformations et d'élongations des tétraèdres de silice. Les distances interatomiques et les masses des atomes étant toujours constantes, une vibration apparaît toujours dans la même zone. Que ce soit pour les silicates cristallins ou amorphes, cela permet donc d'obtenir des informations sur la composition du matériel étudié. La position exacte du pic donne des informations sur les liaisons entre les atomes (e.g. Tournié, 2009).

La silice SiO_2 peut se présenter sous différentes formes dans la nature : quartz α , quartz β , cristobalite, trydimite, coésite, etc... La figure II.16 représente les spectres Raman d'un quartz α (silicate cristallin) et de sa forme amorphe (verre de silice).

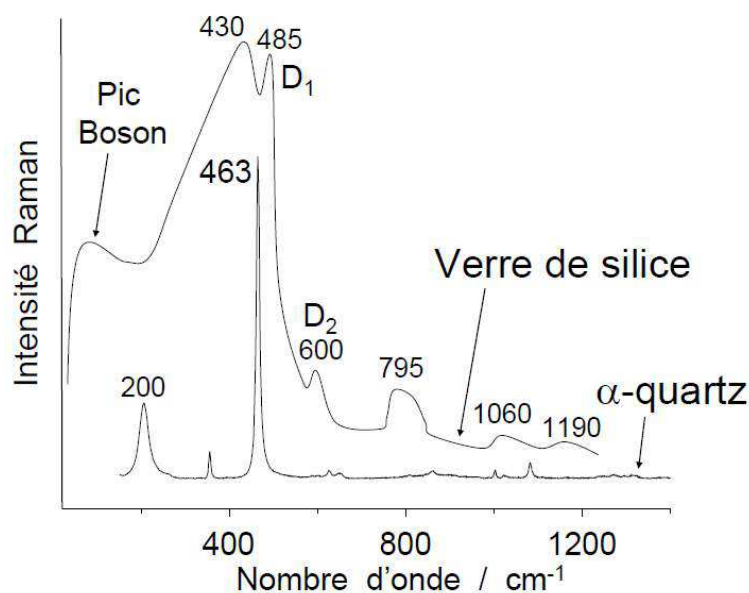


Figure II.16 : spectres Raman d'un quartz α (cristallin) et d'un verre de silice (SiO_2). Figure d'après Tournié (2009).

Le spectre du quartz est caractérisé par des pics de forme lorentzienne (témoignant d'un réseau cristallin très ordonné) avec un pic majeur à 463 cm^{-1} (déformation) et un pic à 200 cm^{-1} (oscillation de rotation). En ce qui concerne le spectre du verre silice, on constate que les bandes sont plus larges (forme gaussienne). Cela traduit le caractère plus désordonné de la matière. Les bandes à 1060 et 1190 cm^{-1} sont représentatives du mode d'élongation quand la bande centrée autour de 450 cm^{-1} correspond au mode de déformation. Un pic « boson » peut être présent pour certains verres silicatés et est révélateur de la structure inhomogène du verre à l'échelle nanométrique.

Globalement, les spectres Raman des verres silicatés peuvent être décomposés en deux massifs principaux (Figure II.17) : un massif de déformation (δ) centré vers 500 cm^{-1} et un

massif d'élongation (ν) centré vers 1000 cm^{-1} (e.g. Tournié, 2009). Le second massif (centré vers 500 cm^{-1}) peut être décomposé en cinq bandes gaussiennes correspondant aux différentes structures Q_n . Les nombre d'ondes des différentes configurations Q_n permettent d'identifier les assemblages tétraédriques présents dans la structure du verre silicaté. Des pics sous la forme de lorentzienne peuvent parfois être présents dans les spectres Raman et correspondent à des nanocristaux au sein du verre silicaté.

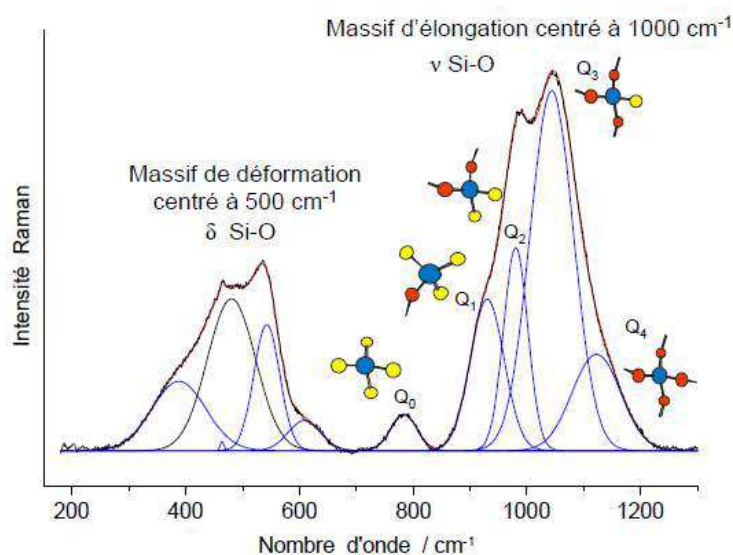


Figure II.17 : Schéma simplifié d'un spectre Raman. Figure d'après Tournié (2009).

Les analyses en spectroscopie Raman des charges expérimentales produites pour cette thèse se focalisent sur les éléments volatils (H_2O , CO_2 , S). Les bandes caractérisant l' H_2O (vibrations d'élongation O-H) se situent entre 3000 et 3800 cm^{-1} (Mercier *et al.*, 2009; Rossano and Mysen, 2012). Il arrive que ces bandes ne soient pas bien visibles dans le cas où un phénomène de fluorescence est présent dans le spectre. Le phénomène de fluorescence apparaît lorsque le détecteur est saturé par des photons hyper-énergétiques (énergie excitatrice $>$ transition électronique du composé étudié). Dans les verres silicatés, le dioxyde de carbone peut être dissous sous la forme CO_3^{2-} qui se situe vers 1070 - 1080 cm^{-1} (Morizet *et al.*, 2015; Rossano and Mysen, 2012). En ce qui concerne le soufre, plusieurs pics peuvent être identifiés en fonction de l'état de spéciation du soufre dans le système. Le pic du soufre réduit ($\text{S}^{2-}/\text{HS}^-$) se situe vers 2574 cm^{-1} . Dans les systèmes contenant du fer, le soufre réduit (S^{2-}) peut également se présenter dans des complexes Fe-S (vers 400 cm^{-1}). Le pic du soufre oxydé ($\text{S}^{6+}/\text{SO}_4^{2-}$) se situe, quant à lui, généralement vers 990 - 1000 cm^{-1} (Klimm and Botcharnikov, 2010).

Pour interpréter les spectres, un traitement est nécessaire au préalable (Figure II.18). Il consiste à définir une ligne de base qui supprime le pic « boson » et permet d'exploiter au mieux

les informations du spectre analysé. Après avoir soustrait au spectre tout ce qui se situe sous la ligne de base, les aires des deux massifs principaux (déformation et élongation) peuvent permettre de calculer l'indice de polymérisation (I_p). Enfin, le massif d'élongation (centré autour de 1000 cm^{-1}) peut être décomposé en cinq composantes suivant les différentes structures Q_n qui constituent la charpente du verre silicaté) – e.g. Tournié (2009).

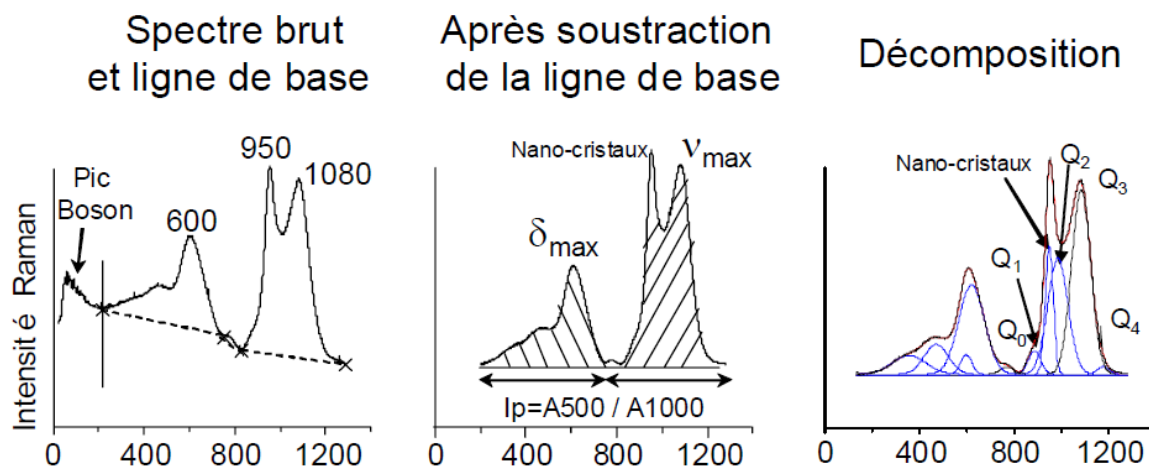


Figure II.18 : Schémas représentant les différentes étapes de traitement d'un spectre Raman. Figure modifiée d'après Tournié (2009).

CHAPITRE III : FUSION ET CRISTALLISATION DE SEDIMENTS VARIABLEMENT ENRICHIS EN SOUFRE

Ce chapitre présente les résultats obtenus à 3 GPa pour les expériences suivantes :

- Fusion du sédiment pélitique B12a en présence de soufre (S élémentaire ou H₂SO₄) pour une gamme de température comprise entre 650 et 1000°C.
- Cristallisation du verre pélitique B12aG en présence de soufre (S élémentaire) pour deux teneurs en eau différentes (5 et 8 wt% H₂O) et pour une gamme de température comprise entre 800 et 1000°C
- Fusion du sédiment marneux B4 en présence de soufre (S élémentaire) pour une gamme de température comprise entre 800 et 1000°C
- Cristallisation du verre marneux B4G en présence de soufre (S élémentaire) avec 5 wt% H₂O à 900 et 1000°C

III.1 Fusion et cristallisation de la pélite

Les tableaux III.01, III.02 et III.03 présentent les assemblages de phases obtenus pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) de la pélite à 3 GPa.

Nous allons d'abord nous intéresser aux résultats obtenus dans les conditions subsolidus ($T = 650^{\circ}\text{C}$) pour le sédiment pélitique (B12a). Ensuite, les expériences non dopées en soufre seront présentées et comparées directement avec les données de la littérature sur la fusion expérimentale de sédiments terrigènes entre 2.5 et 3.5 GPa (Hermann and Rubatto, 2009; Hermann and Spandler, 2008; Johnson and Plank, 1999; Li and Hermann, 2015; Mann and Schmidt, 2015; Martindale *et al.*, 2013; Skora and Blundy, 2010). Enfin, nous allons nous focaliser sur l'effet du soufre sur les relations de phases et les compositions chimiques des liquides silicatés et des minéraux résiduels dans le système pélitique.

Tableau III.01 : Assemblages de phases dans les charges expérimentales obtenues dans les conditions subsolidus (T = 650°C) et suprasolidus (T = 750-1000°C) pour les expériences de fusion du sédiment pélitique (B12a) sans soufre et en présence de soufre élémentaire. Les expériences en grisé ou avec une police blanche sont hors équilibre et ne sont pas prises en compte pour discuter de la composition chimique des phases. Les expériences mises en valeur en rose sont non dopées en soufre. Les valeurs en italique correspondent à des calculs par bilan de masses prenant en compte des phases suspectées mais non analysées par microsonde électronique (ex : Cl-rich phase).

Run	T (°C)	Duration (h)	H ₂ O (wt%)	S _{in} (wt%)	Powder	Run products	Σr ²	Others
B12a + S								
PEL41	650	340	8.53	0	BN	staurolite (18.3), phengite (34.6), epidote (2.5), Fe-Ti oxides (5.1), quartz (39.5)	101.8	apatite
PEL42	650	340	8.53	1.0	BN	staurolite (20.7), phengite (26.9), biotite (6.8), Fe-Ti oxides (2.6), quartz (42.1), pyrrhotite (0.5), anhydrite (0.5)	36.6	apatite
PEL43	650	340	8.53	2.1	BN	staurolite (25.3), phengite (25.8), biotite (1.8), rutile (0.8), quartz (42.8), pyrrhotite (2.9), anhydrite (0.5)	64.1	apatite
PEL71	750	241	8.53	0	MgO	melt (19.7), garnet (9.0), staurolite (19.0), phengite (21.3), rutile (0.6), quartz (29.8), pyrrhotite (0.6)	0.4	monazite, zircon
PEL72	750	241	8.53	1.0	MgO	melt (28.5), garnet (4.7), staurolite (19.5), phengite (19.3), rutile (0.6), quartz (25.3), pyrrhotite (2.1)	0.9	biotite, monazite, zircon
PEL73	750	241	8.53	2.1	MgO	melt (26.2), garnet (0.5), staurolite (22.3), phengite (18.9), biotite (4.0), rutile (0.5), quartz (25.4), pyrrhotite (2.8)	0.0	monazite, zircon, kyanite
PEL80	800	24	8.53	0	MgO	melt (41.5), garnet (7.5), staurolite (20.7), phengite (10.4), biotite (0.6), rutile (0.6), quartz (18.6)	0.0	zircon
PEL81	800	24	8.53	1.0	MgO	melt (51.7), staurolite (20.9), phengite (7.9), biotite (2.4), rutile (0.6), quartz (13.4), pyrrhotite (3.0)	13.2	garnet, zircon, apatite
PEL82	800	24	8.53	2.1	MgO	melt (35.8), staurolite (22.7), phengite (7.5), biotite (6.3), rutile (0.6), quartz (23.8), pyrrhotite (3.4)	0.4	kyanite, zircon
PEL38	800	90	8.53	0	BN	melt (48.5), garnet (7.4), staurolite (24.6), biotite (2.4), rutile (0.6), quartz (16.4)	9.2	zircon
PEL39	800	90	8.53	1.0	BN	melt (55.8), staurolite (24.8), biotite (3.4), rutile (0.6), quartz (12.6), pyrrhotite (2.9)	10.9	zircon
PEL40	800	90	8.53	2.1	BN	melt (46.6), staurolite (25.5), biotite (4.9), rutile (0.6), quartz (19.3), pyrrhotite (3.0)	7.1	zircon
PEL50	800	196	8.53	0	BN	melt (48.2), garnet (16.3), kyanite (16.1), phengite (4.4), rutile (0.7), quartz (13.3), pyrrhotite (1.1)	0.1	monazite, zircon, staurolite
PEL51	800	196	8.53	1.0	BN	melt (46.5), garnet (7.4), kyanite (20.0), biotite (6.5), rutile (0.7), quartz (15.3), pyrrhotite (3.5)	0.4	monazite, zircon, staurolite
PEL52	800	196	8.53	2.1	BN	melt (46.5), kyanite (21.6), biotite (10.5), rutile (0.7), quartz (20.4), pyrrhotite (5.5)	22.1	monazite, zircon, staurolite, garnet
PEL77	850	170	8.53	0	MgO	melt (60.6), garnet (18.6), kyanite (15.3), rutile (0.7), quartz (4.5), pyrrhotite (0.3)	2.9	
						<i>melt (58.4), garnet (18.5), kyanite (15.7), rutile (0.7), quartz (6.0), pyrrhotite (0.3), Cl-rich phase and/or carbonate (0.3)</i>	0.0	
PEL78	850	170	8.53	1.0	MgO	melt (58.4), garnet (11.6), kyanite (18.8), rutile (0.7), quartz (7.4), pyrrhotite (3.0)	1.9	
						<i>melt (56.6), garnet (11.5), kyanite (19.1), rutile (0.7), quartz (8.7), pyrrhotite (3.0), Cl-rich phase and/or carbonate (0.3)</i>	0.0	
PEL79	850	170	8.53	2.1	MgO	melt (64.5), garnet (4.1), orthopyroxene (2.0), kyanite (19.2), rutile (0.8), quartz (4.8), pyrrhotite (4.6)	7.3	
						<i>melt (56.7), garnet (0.9), orthopyroxene (4.3), kyanite (21.6), rutile (0.8), quartz (9.8), pyrrhotite (4.9), Cl-rich phase and/or carbonate (0.9)</i>	0.0	
PEL9	900	91	8.53	0	MgO	melt (68.1), garnet (14.3), kyanite (16.1), rutile (0.7), pyrrhotite (0.9)	14.2	quartz
						<i>melt (67.7), garnet (14.1), kyanite (16.0), rutile (0.7), pyrrhotite (0.8), Cl-rich phase and/or carbonate (0.7)</i>	0.6	quartz
PEL13	900	91	8.53	1.0	MgO	melt (69.7), garnet (9.1), kyanite (17.5), rutile (0.7), pyrrhotite (3.0)	8.2	quartz
						<i>melt (69.5), garnet (8.9), kyanite (17.5), rutile (0.7), pyrrhotite (2.9), Cl-rich phase and/or carbonate (0.5)</i>	0.9	quartz
PEL14	900	91	8.53	2.1	MgO	melt (72.1), orthopyroxene (2.4), kyanite (19.7), rutile (0.7), pyrrhotite (5.1)	49.3	quartz, zircon
						<i>melt (71.6), orthopyroxene (2.2), kyanite (19.5), rutile (0.7), pyrrhotite (4.8), Cl-rich phase and/or carbonate (1.3)</i>	0.2	quartz, zircon
PEL12	1000	24	8.53	0	MgO	melt (68.4), garnet (12.5), kyanite (17.8), rutile (0.3), pyrrhotite (1.1)	15.7	
						<i>melt (68.0), garnet (12.3), kyanite (17.7), rutile (0.2), pyrrhotite (1.0), Cl-rich phase and/or carbonate (0.7)</i>	0.3	
PEL10	1000	24	8.53	1.0	MgO	melt (69.0), garnet (7.9), kyanite (19.5), rutile (0.5), pyrrhotite (3.1)	13.4	
						<i>melt (68.8), garnet (7.7), kyanite (19.4), rutile (0.5), pyrrhotite (3.0), Cl-rich phase and/or carbonate (0.5)</i>	0.7	
PEL35	1000	93	8.53	0	BN	melt (70.7), garnet (10.9), kyanite (16.8), rutile (0.5), pyrrhotite (1.1)	156.2	
						<i>melt (69.7), garnet (10.6), kyanite (16.6), rutile (0.4), pyrrhotite (0.8), Cl-rich phase and/or carbonate (1.9)</i>	0.0	
PEL36	1000	93	8.53	1.0	BN	melt (71.7), garnet (7.0), kyanite (17.8), rutile (0.5), pyrrhotite (3.1)	163.5	zircon
						<i>melt (70.8), garnet (6.5), kyanite (17.6), rutile (0.4), pyrrhotite (2.7), Cl-rich phase and/or carbonate (2.1)</i>	0.0	zircon
PEL37	1000	93	8.53	2.1	BN	melt (74.2), kyanite (19.6), rutile (0.4), pyrrhotite (5.8)	129.5	
						<i>melt (72.1), kyanite (20.0), rutile (0.4), pyrrhotite (5.2), Cl-rich phase and/or carbonate (2.4)</i>	0.9	

Tableau III.02 : Assemblages de phases dans les charges expérimentales obtenues pour les expériences de fusion du sédiment pélitique (B12a) dopé en « garnet seeds » et en présence de soufre élémentaire et pour les expériences de fusion du sédiment pélitique (B12a) en présence de H₂SO₄ (H₂O ~ 16 wt%)

Run	T (°C)	Duration (h)	H ₂ O (wt%)	S _{in} (wt%)	Powder	Run products	Σr ²	Others
B12a + S (garnet seeds)								
PEL59s	800	116	8.33	0	BN	melt (73.5), garnet (6.8), staurolite (16.9), Ti-magnetite (2.0), pyrrhotite (0.9)	24.4	biotite, rutile, quartz
PEL60s	800	116	8.26	1.0	BN	melt (76.2), garnet (1.0), staurolite (16.8), biotite (1.4), Ti-magnetite (2.3), pyrrhotite (2.3)	10.8	rutile, quartz
PEL61s	800	116	8.36	2.1	BN	melt (76.0), staurolite (18.7), biotite (0.9), rutile (0.6), pyrrhotite (3.8)	25.0	garnet, quartz
PEL62s	800	194	8.37	0	BN	melt (20.6), garnet (21.6), kyanite (11.4), phengite (20.0), rutile (0.6), quartz (25.7)	15.4	tourmaline, staurolite, zircon
PEL64s	800	194	8.35	2.1	BN	melt (23.3), kyanite (20.1), phengite (6.4), biotite (11.5), rutile (1.1), quartz (30.9), pyrrhotite (6.6)	4.5	tourmaline, staurolite, garnet
PEL74s	800	194	8.29	0	MgO	melt, garnet, kyanite, phengite, rutile, quartz		staurolite, zircon
PEL75s	800	194	8.28	1	MgO	melt, garnet, kyanite, phengite, rutile, quartz, pyrrhotite		staurolite
PEL76s	800	194	8.28	2.1	MgO	melt, garnet, kyanite, phengite, rutile, quartz, pyrrhotite		staurolite
B12a + H₂SO₄								
PEL68h	900	94	15.6	0	MgO	melt (65.4), garnet (16.5), kyanite (16.3), rutile (0.8), quartz (1.1)	2.4	staurolite, zircon
PEL69h	900	94	16.0	1.0	MgO	melt (54.4), garnet (10.5), kyanite (20.5), Ti-magnetite (1.9), quartz (12.1), pyrrhotite (0.4)	13.2	staurolite, zircon, rutile
PEL70h	900	94	16.0	2.0	MgO	melt, kyanite, Ti-magnetite, quartz, pyrrhotite		zircon, garnet (?), anhydrite (?)
PEL65h	1000	91	15.6	0	MgO	melt (72.4), garnet (11.0), kyanite (16.1), rutile (0.5), pyrrhotite (0.1)	10.6	zircon
PEL66h	1000	91	16.1	1.0	MgO	melt (77.8), kyanite (18.8), rutile (0.5), pyrrhotite (3.0)	49.2	garnet (?)
PEL67h	1000	91	16.1	2.0	MgO	melt, Fe-rich phase, kyanite, rutile, pyrrhotite, anhydrite		

Tableau III.03 : Assemblages de phases dans les charges expérimentales obtenues pour les expériences de cristallisation du verre pélitique (B12aG) variablement enrichies en eau (~ 5 et 8 wt% H₂O) en présence de soufre élémentaire

Run	T (°C)	Duration (h)	H ₂ O (wt%)	S _{in} (wt%)	Powder	Run products	Σr ²	Others
B12aG + S								
PEL17	900	90	4.6	0	BN	melt (43.2), garnet (21.3), kyanite (16.8), rutile (0.7), quartz (18.1)	20.0	biotite, staurolite, zircon
PEL18	900	90	5.0	1.0	BN	melt (50.5), garnet (13.1), kyanite (18.6), rutile (0.7), quartz (14.3), pyrrhotite (2.8)	2.2	biotite, staurolite
PEL20	900	90	5.0	2.1	BN	melt (55.2), orthopyroxene (4.7), kyanite (21.7), rutile (0.8), quartz (12.3), pyrrhotite (5.3)	1.4	
PEL56	900	165	5.0	0	BN	melt, garnet, kyanite, phengite, biotite, rutile, quartz		monazite, zircon, staurolite
PEL57	900	165	4.9	1.0	BN	melt, garnet, kyanite, phengite, biotite, quartz, pyrrhotite		staurolite
PEL58	900	165	5.0	2.1	BN	melt, garnet, orthopyroxene, kyanite, biotite, rutile, quartz, pyrrhotite		staurolite
PEL21	1000	24	5.1	0	BN	melt (48.1), garnet (20.4), kyanite (19.8), rutile (0.5), quartz (11.2)	30.4	
PEL16	1000	24	5.1	2.1	BN	melt (54.3), garnet (6.1), kyanite (21.6), rutile (0.6), quartz (11.6), pyrrhotite (5.8)	7.6	
PEL32	1000	94	4.9	0	BN	melt (53.2), garnet (19.2), kyanite (16.7), rutile (0.6), quartz (10.2)	24.5	
PEL33	1000	94	5.0	1.0	BN	melt (58.9), garnet (11.6), kyanite (19.1), rutile (0.4), quartz (7.4), pyrrhotite (2.6)	6.1	
PEL34	1000	94	5.1	2.1	BN	melt (65.5), garnet (5.2), kyanite (19.5), rutile (0.5), quartz (4.3), pyrrhotite (4.9)	10.3	
PEL83	800	25	7.9	0	MgO	melt (22.2), staurolite (29.1), phengite (14.3), biotite (4.1), rutile (0.3), quartz (29.9)	8.6	monazite, zircon
PEL84	800	25	8.0	1.0	MgO	melt, staurolite, phengite, biotite, rutile, quartz, pyrrhotite, anhydrite		monazite, zircon
PEL85	800	25	8.1	2.1	MgO	melt (27.1), staurolite (24.8), phengite (15.0), rutile (0.4), quartz (29.7), pyrrhotite (2.8), anhydrite (C	0.1	monazite, zircon
PEL26	800	165	8.1	0	BN	melt (54.4), staurolite (25.6), biotite (1.6), Ti-magnetite (3.0), quartz (15.5)	21.5	
PEL27	800	165	8.0	1.0	BN	melt (50.8), staurolite (25.5), biotite (3.1), rutile (0.1), quartz (17.8), pyrrhotite (2.7)	23.7	zircon
PEL28	800	165	8.0	2.1	BN	melt (57.0), staurolite (24.0), rutile (0.7), quartz (14.2), pyrrhotite (4.1)	27.6	
PEL53	800	264	7.9	0	BN	melt (35.8), garnet (4.8), staurolite (24.7), phengite (8.9), biotite (1.0), rutile (0.4), quartz (24.5)	0.7	monazite, zircon
PEL54	800	264	8.0	1.0	BN	melt, staurolite, rutile, phengite, biotite, quartz, pyrrhotite		zircon
PEL55	800	264	7.9	2.1	BN	melt (28.1), staurolite (24.0), phengite (14.1), biotite (1.0), rutile (0.4), quartz (29.4), pyrrhotite (2.9)	4.5	monazite, zircon, kyanite
PEL23	900	94	8.0	0	BN	melt (77.5), garnet (1.5), staurolite (19.3), Ti-magnetite (1.7)	23.7	
PEL24	900	94	7.9	1.0	BN	melt (78.1), staurolite (18.9), rutile (0.5), pyrrhotite (2.5)	1.8	
PEL25	900	94	8.0	2.1	BN	melt (79.0), staurolite (17.4), rutile (0.4), pyrrhotite (3.1)	44.1	orthopyroxene
PEL44	900	218	8.0	0	BN	melt (55.6), garnet (18.8), kyanite (16.7), rutile (0.7), quartz (8.2)	9.5	zircon
PEL45	900	218	8.0	1.0	BN	melt (59.1), garnet (13.0), kyanite (17.8), rutile (0.8), quartz (7.2), pyrrhotite (2.1)	6.2	
PEL46	900	218	8.1	2.1	BN	melt (54.7), garnet (8.7), kyanite (19.8), rutile (0.7), quartz (11.9), pyrrhotite (4.1)	6.0	orthopyroxene
PEL29	1000	94	8.1	0	BN	melt (68.9), garnet (15.4), kyanite (15.2), rutile (0.6)	42.5	quartz
PEL30	1000	94	8.1	1.0	BN	melt (69.8), garnet (8.4), kyanite (18.2), rutile (0.6), pyrrhotite (2.9)	46.4	quartz
PEL31	1000	94	7.9	2.1	BN	melt (70.9), garnet (4.3), kyanite (19.6), rutile (0.5), pyrrhotite (4.8)	19.8	quartz
PEL47	1000	147	7.9	0	BN	melt (56.9), garnet (16.7), kyanite (16.7), rutile (0.7), quartz (8.0), pyrrhotite (1.1)	0.3	
PEL48	1000	147	8.1	1.0	BN	melt (68.8), garnet (10.6), kyanite (16.6), rutile (0.6), pyrrhotite (3.5)	29.5	quartz
PEL49	1000	147	7.9	2.1	BN	melt (70.8), garnet (6.9), kyanite (16.6), rutile (0.7), pyrrhotite (5.1)	19.8	

III.1.1 - Expériences en conditions subsolidus (T = 650°C)

III.1.1.1 - Assemblages de phases

Trois échantillons ont été synthétisés pour la série d'expériences à 650°C : PEL41 (0 wt% S_{in}), PEL42 (1 wt% S_{in}) et PEL43 (2.1 wt% S_{in}). Aucune de ces charges expérimentales ne contient de liquide silicaté.

L'échantillon non dopé en soufre (**PEL41**) est constitué de quartz + phengite + staurotide + oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite et ilménite) + épidote + apatite. Excepté le quartz, l'épidote et l'apatite qui peuvent faire jusque 40 µm de long, les phases expérimentales obtenues sont de petite taille (< 10 µm) – Figure III.01a,b. Les phases expérimentales sont globalement automorphes et sont réparties uniformément tout au long de la capsule. Des petites baguettes de staurotide et phengite (longueur inférieure à 10 µm) forment la matrice de l'échantillon. Les cristaux de quartz présentent une forme arrondie. L'apatite est présente aussi bien en minéraux individuels (Figure III.01b) qu'en inclusion dans certaines ilménites.

L'échantillon dopé avec 1 wt% S (**PEL42**) correspond à un assemblage de quartz + phengite + staurotide + biotite + oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite + ilménite) + pyrrhotite + anhydrite + apatite. Ici encore, des petites baguettes de micas (phengite + biotite) et de staurotide constituent la matrice de l'échantillon (Figure III.01c,d). Les phases sont automorphes. Les cristaux de quartz sont arrondis et font en moyenne une taille de 20-25 µm. Trois larges anhydrites (longueur comprise entre 40 et 100 µm) sont repérées aux extrémités de la capsule (Figure III.01c). Les sulfures (pyrrhotites) sont peu nombreux mais de grande taille (~ 15-20 µm ; Figure III.01d). Les oxydes ferro-titanés sont moins nombreux et de plus petite taille que dans l'échantillon PEL41.

L'échantillon dopé avec 2.1 wt% S (**PEL43**) est constitué de quartz + phengite + staurotide + pyrrhotite + biotite + rutile + anhydrite + apatite. Là aussi, la matrice est constituée de fines baguettes de staurotide et de micas (phengite + biotite) – Figure III.01f. Les anhydrites sont de plus petite taille que dans l'échantillon PEL42 et sont localisées en bordure de capsule. Les sulfures sont disséminés tout au long de la capsule et sont de plus petite taille que dans l'échantillon PEL42 (taille moyenne ~ 10 µm). Les cristaux de rutile sont de grande taille (jusque 25 µm de long, Figure III.01e). Les cristaux de quartz sont arrondis et répartis tout au long de la capsule.

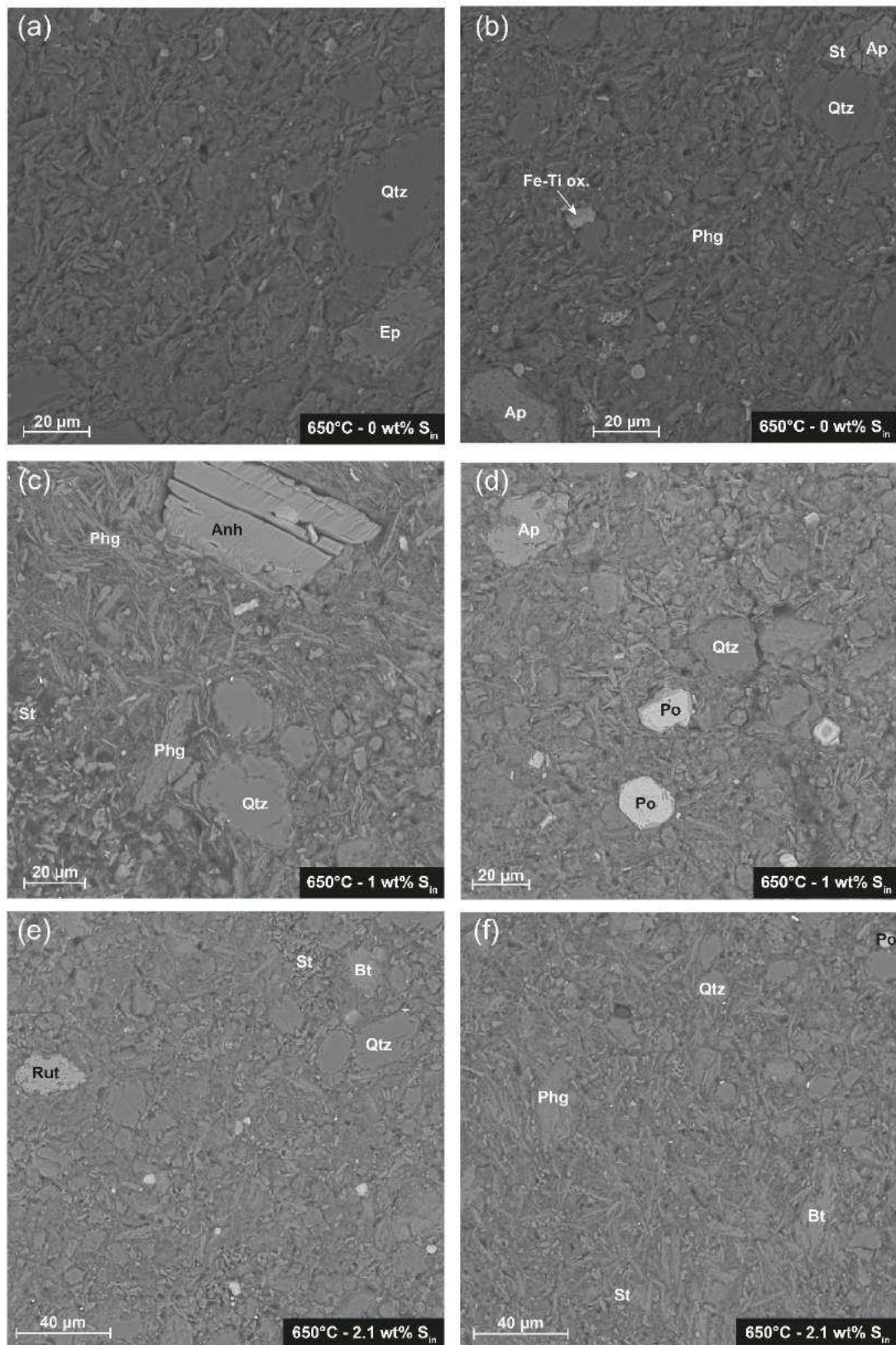


Figure III.01 : Images en électrons rétro-diffusés (BSE) des échantillons subsolidus ($T = 650^{\circ}\text{C}$). (a,b) PEL41, 0 wt% S_{in} ; (c,d) PEL42, 1 wt% S_{in} ; (e,f) PEL43, 2.1 wt% S_{in} . Abréviations : Qtz (quartz) ; Ep (épidote) ; Ap (apatite) ; St (staurotide) ; Phg (phengite) ; Fe-Ti ox. (oxydes ferro-titané) ; Anh (anhydrite) ; Po (pyrrhotite) ; Rut (rutile) ; Bt (biotite).

Les bilans de masses calculés pour les échantillons PEL41, PEL42 et PEL43 sont reportés dans le tableau III.01. Ils présentent tous des déficits marqués en Na_2O (ce qui explique les résidus Σr^2 importants). Deux explications peuvent être proposées pour expliquer le déficit : (1) la présence d'une phase fluide (fluide aqueux et/ou saumure) où se serait concentré le sodium ou, (2) la présence de phases solides riches en chlore (sels). Aucun indice n'a été repéré lors des analyses in-situ et il n'est donc pas possible, en l'état, de trancher pour l'une ou l'autre des hypothèses.

La figure III.02 présente l'effet de l'ajout de soufre sur les relations de phases. On constate que l'ajout de soufre conduit à une disparition de l'épidote et à une diminution des proportions massiques d'oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite et ilménite) et de phengite. Conjointement, la biotite, l'anhydrite et les sulfures apparaissent et les proportions massiques de quartz et staurolite augmentent. Le pourcentage massique en biotite diminue entre 1 et 2.1 wt% S_{in} . Pour l'expérience la plus dopée (PEL43 – 2.1 wt% S_{in}), on observe que le rutile remplace totalement les oxydes ferro-titanés. En effet les sulfures, formés du fait de l'excès de soufre et dont la proportion augmente entre 1 et 2.1 wt% S_{in} , mobilisent la majeure partie du fer disponible dans le système. La proportion massique d'anhydrite reste stable entre 1 et 2.1 wt% S_{in} .

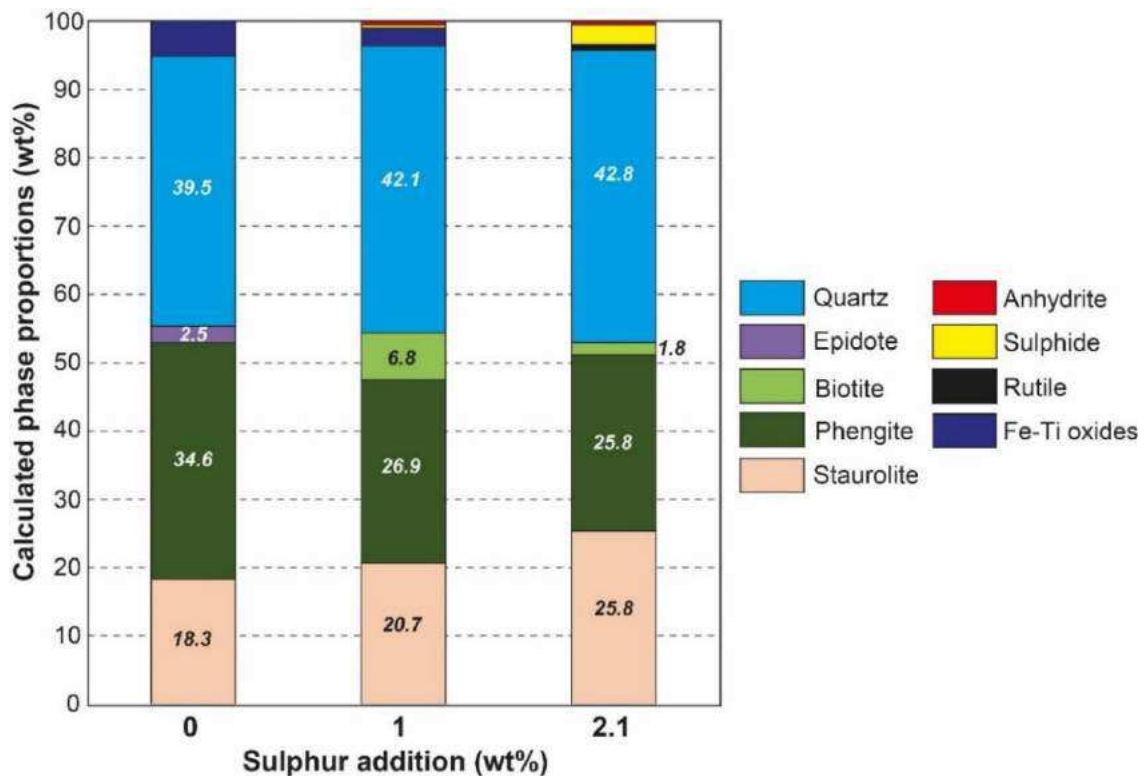


Figure III.02 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les échantillons PEL41 (0 wt% S_{in}), PEL42 (1 wt% S_{in}) et PEL43 (2.1 wt% S_{in}) montrant l'effet du soufre sur les assemblages de phases.

III.1.1.2 - Composition des phases expérimentales

Les compositions chimiques des phases expérimentales produites pour les expériences subsolidus se retrouvent dans les tableaux de l'annexe 2.

a) Epidote

On ne retrouve de l'épidote que dans l'expérience non dopée en soufre (PEL41). Le seul minéral analysé a une teneur élevée en silice ($Si = 3.26$; pfu). Il est aussi relativement pauvre en Al (2.62 ; pfu) et riche en Fe (0.39 ; pfu). Les teneurs en P_2O_5 et TiO_2 sont basses (0.12 wt%) et les teneurs en MgO, MnO et en alcalins sont négligeables (≤ 0.05 wt%). On peut classer ce minéral dans le groupe des Fe-clinozoïsites (suivant la nomenclature de Armbruster *et al.*, 2006).

b) Phengite

De la phengite est présente pour toutes les expériences. En raison de leur petite taille, peu de points d'analyse ont été obtenus. Seul l'échantillon PEL42 présente trois analyses de phengite et leur composition semble relativement hétérogène.

Pour l'expérience non dopée en soufre (PEL41), la phengite est riche en Si (3.42 ; pfu) et Al (2.3 ; pfu) – Figure III.03. Sa teneur en alcalins est relativement basse ($K = 0.59$ et $Na = 0.03$; pfu). Elle présente un Mg# élevé (76.8) du fait d'une teneur en fer relativement basse ($FeO^* = 1.62$ wt%). La teneur en TiO_2 est également basse ($TiO_2 = 0.11$ wt%). Cela s'explique par le fait qu'une majeure partie du fer et du titane est mobilisée par les oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite et ilménite). Les teneurs en MnO, CaO et P_2O_5 sont négligeables.

Pour l'échantillon PEL42 dopé à 1 wt% S, la phengite a un Mg# (53.5) plus bas que pour l'expérience non dopée. Aussi entre 0 et 1 wt% S_{in} , la teneur en Fe dans la phengite a augmentée (de 0.09 à 0.20 ; pfu) quand la teneur en Mg a diminuée (de 0.30 à 0.24 ; pfu). La teneur en Ti augmente fortement (de 0.006 à 0.02 ; pfu). On peut expliquer cela par la déstabilisation des oxydes ferro-titanés qui fournissent du fer et du titane dans le système. Entre 1 et 2.1 wt% S_{in} , en revanche, le Mg# dans la phengite augmente (de 53.5 à 72.0) du fait de la mobilisation du fer par les sulfures (pyrrhotites).

c) Biotite

La biotite n'est présente que pour les expériences dopées en soufre (PEL42 et PEL43). Comme pour la phengite, il a été difficile de l'analyser en raison de la petite taille des minéraux. Plusieurs biotites (n=4) ont été analysées dans l'expérience PEL43 et sont relativement homogènes en composition.

Les teneurs en Si sont comprises entre 2.91 et 2.97 (pfu) et les teneurs en Al entre 1.51 et 1.67 (pfu) – Figure III.03. Les biotites sont relativement riches en fer ($FeO^* = 13.45-14.17$ wt%), en titane ($TiO_2 = 1.13-1.45$ wt%) et en Na_2O (~ 0.8 wt%). Avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée, on observe une augmentation du Mg# (de 57.2 à 64.8) liée à une légère diminution du FeO^* et une forte augmentation du MgO (de 10.62 à 13.89 wt%) dans la biotite. On observe aussi une diminution des teneurs en Si et Al (Figure III.03).

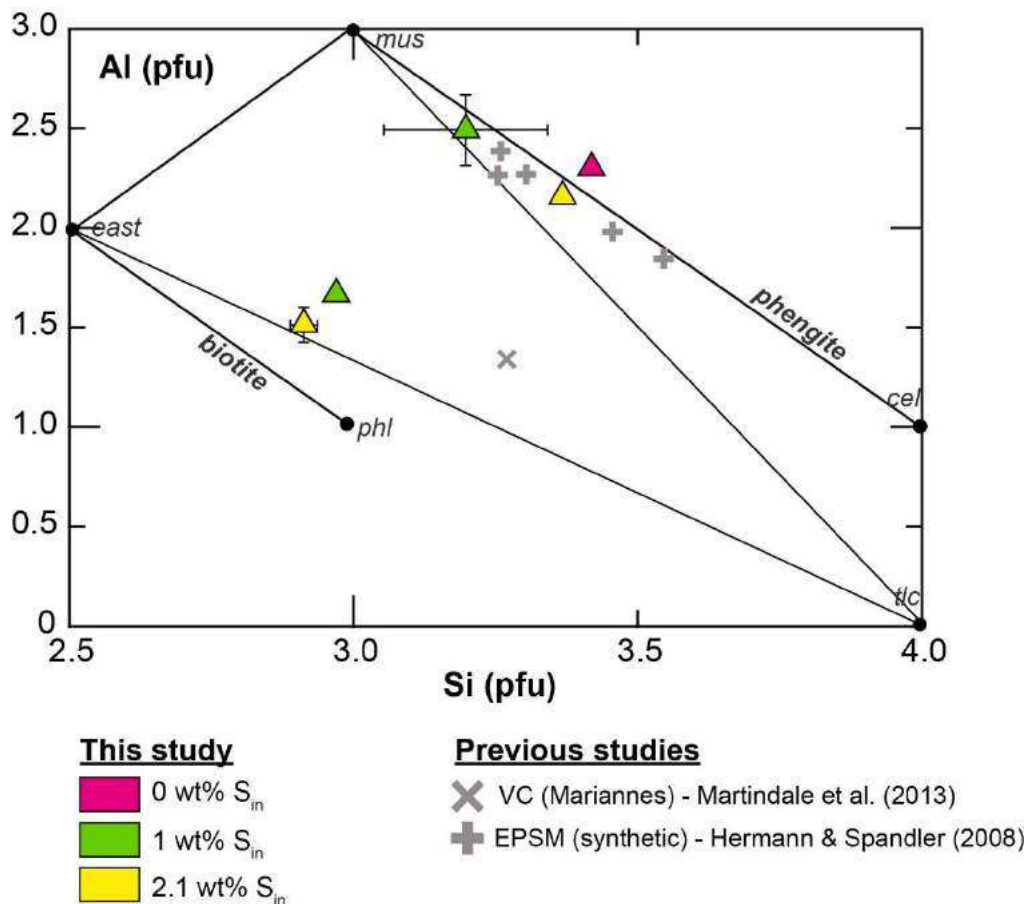


Figure III.03 : Diagramme Si versus Al (pfu, normalisé à 11 oxygènes) pour les phengites et les biotites synthétisées dans les expériences subsolidus de notre étude et dans des études précédentes (Hermann & Spandler, 2008 ; Martindale et al., 2013). Figure d'après Thomsen & Schmidt (2008b).

d) Staurotide

Elles sont présentes pour toutes les expériences mais n'ont pu être analysées que dans les échantillons PEL41 et PEL42. Ces staurotides sont riches en Si (7.87 ; pfu) et en Al (16.86-17.34 ; pfu). Elles sont également riches en fer ($\text{FeO}^* = 13.3 - 14.2 \text{ wt}\%$) avec un $\text{Mg}\# \sim 30$.

e) Autres phases minérales

Des analyses semi-quantitatives par EDS montrent que les apatites sont relativement riches en F (jusque 5 wt%). Leur teneur en Cl est en revanche négligeable.

Les oxydes ferro-titanés ne sont présents que pour les échantillons PEL41 et PEL42. Les ilménites contiennent environ 50-54 wt% TiO_2 et 36-38 wt% FeO^* . Les Ti-magnétites contiennent environ 19-20 wt% TiO_2 et 69 wt% FeO^* .

III.1.1.3 - Discussion des résultats obtenus en conditions subsolidus

De nombreux travaux expérimentaux ont étudié les relations de phases subsolidus de métasédiments pélitiques aux pressions sub-arc.

A 2.5 GPa, l'assemblage subsolidus est composé d'amphibole + phengite + quartz avec du rutile, de l'allanite et de l'apatite en phases accessoires. Pour une pression plus élevée (3-3.5 GPa), l'assemblage subsolidus contient du grenat + clinopyroxène + quartz/coésite + phengite \pm disthène avec du rutile, de l'apatite, de l'allanite et du zircon en phases accessoires (Hermann and Spandler, 2008; Mann and Schmidt, 2015). Dans le cas d'un sédiment volcanoclastique à 3 GPa, l'assemblage subsolidus est constitué de biotite + clinopyroxène + grenat avec des oxydes ferro-titanés, de l'apatite et du rutile en phases accessoires (Martindale *et al.*, 2013).

L'assemblage subsolidus sans soufre ajouté dans notre étude (PEL41) est constitué de quartz + phengite + staurotide + épidote avec des oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite et ilménite) et de l'apatite en phases accessoires. La présence de staurotide (à la place du disthène) et la difficulté de nucléation du grenat dans les conditions subsolidus à 3 GPa a déjà été notée par Skora & Blundy (2010). Ces caractéristiques pourraient dénoter d'un problème d'atteinte de l'équilibre thermodynamique. En effet, pour une pression de 3 GPa, la staurotide est normalement thermodynamiquement instable dans les systèmes siliceux (Ganguly, 1972). Skora & Blundy (2010) ont alors avancé l'hypothèse que la difficulté de nucléation du grenat pouvait expliquer la nucléation métastable de staurotide. Ils ont ainsi suggéré que l'utilisation

d'un gel ou d'un verre comme produit de départ et/ou une durée d'expérience plus longue pourrait permettre d'avoir un assemblage à l'équilibre thermodynamique (avec grenat et disthène).

Certains indices tendent à faire penser que les conditions de fO_2 sont particulièrement oxydantes pour cette série d'expériences. La présence d'anhydrite pour les expériences dopées en soufre (PEL42 et PEL43) et la présence d'oxydes ferro-titanés (pour les expériences PEL41 et PEL42) en sont de bons indicateurs. Nous avons proposé en section II.1.4.4 que les conditions de fO_2 avaient tendance à augmenter avec le temps et que trois hypothèses pouvaient expliquer cette augmentation. Dans ce cas précis, il est fort probable que l'augmentation de la fugacité en oxygène soit causée par une diffusion de l'hydrogène à travers les parois des capsules causant une déshydratation progressive des charges expérimentales (car la durée des expériences est longue : 340h). D'une part, parce que si l'on fait un calcul de bilan de masses pour estimer le pourcentage d'eau contenu dans l'assemblage subsolidus (en prenant en compte la proportion de phases hydroxylées et le pourcentage d'eau dans ces phases), il subsiste un déficit de 6.5 à 7 wt% H_2O par rapport à la teneur initiale dans le produit de départ (8.53 wt% H_2O) ; d'autre part, parce que la masse des capsules a fortement diminuée (de 12 à 20 %) entre le début et la fin de l'expérience.

Les résultats obtenus pour cette série d'expériences sont donc à prendre avec beaucoup de précaution.

III.1.2 - Résultats obtenus pour les expériences non dopées en soufre

III.1.2.1 - Assemblages de phases

Pour la gamme de température investiguée (750-1000°C), toutes les charges expérimentales contiennent du liquide silicaté. Les principaux minéraux résiduels sont la phengite ($T \leq 900^\circ C$), la biotite ($T \leq 900^\circ C$), le grenat, le disthène (substitué par de la staurotite dans certaines expériences) et une phase SiO_2 (identifiée comme étant du quartz pour les expériences de fusion B12a ; Figure III.04). On retrouve également des phases accessoires telles que le rutile, le zircon et la monazite ($T \leq 900^\circ C$). Les expériences de fusion (B12a) étant réalisées à partir d'un sédiment naturellement riche en éléments volatils (H_2O , CO_2 , S, Cl, F ; voir section II.1.1), certaines phases telles que des sulfures, des carbonates ou encore des phases riches en Cl peuvent être présentes. L'échantillon expérimental PEL62s présente la particularité

de contenir de la tourmaline. La présence de ce minéral est dû à de la contamination en bore au cours de l'expérience (voir section II.1.4.3).

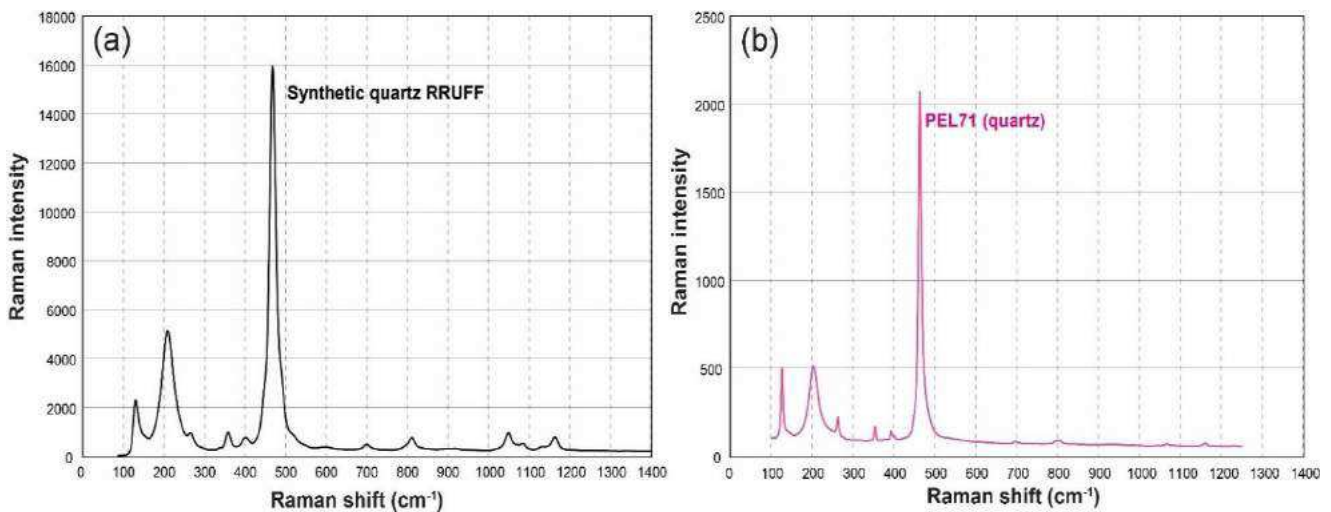


Figure III.04 : (a) spectre Raman d'un quartz synthétique (base de données RRUFF ; <http://rruff.info/>) ; (b) spectre Raman acquis pour une des phases SiO₂ synthétisées dans l'échantillon PEL71 (B12a ; 750°C – 0 wt% Sin)

Nous allons décrire les charges expérimentales en regardant d'abord l'effet du temps sur les assemblages de phases (a). Puis, nous allons décrire les charges expérimentales obtenues à partir des expériences de fusion (B12a) dopées avec des germes de grenat almandin (garnet seeds) (b). Suite à ces deux parties, une sélection des expériences proches de l'équilibre thermodynamique sera effectuée. Ensuite, nous observerons les différences de texture et d'assemblages de phases entre les expériences de fusion (B12a) et les expériences de cristallisation (B12aG) (c). Enfin, nous nous intéresserons à l'effet de la température (d) et de la teneur en H₂O (initiale dans le produit de départ) (e) sur les textures et les relations de phases. Les assemblages de phases pour chaque échantillon sont reportés dans les tableaux III.01, III.02 (fusion B12a) et III.03 (cristallisation B12aG).

a) Effet du temps sur les assemblages de phases

Cette partie développe des aspects déjà présentés dans la section II.1.4.2 concernant l'effet du temps sur les assemblages de phases et sur l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Pour observer l'effet du temps, il est important de prendre des séries temporelles ayant des conditions de fO_2 semblables (i.e. où la même poudre – BN ou MgO – a été utilisée pour tasser les capsules). Aussi, pour les expériences de fusion (B12a), on peut comparer directement deux des échantillons produits à 800°C : PEL38 (90h) et PEL50 (196h) – Tableau III.01. Pour les expériences de cristallisation (B12aG), des séries temporelles ont été réalisées

à 800°C (PEL26, PEL53), 900°C (PEL17, PEL56 / PEL23, PEL44) et 1000°C (PEL21, PEL32 / PEL29, PEL47). Les échantillons PEL80 (fusion B12a ; 800°C – 24h) et PEL83 (cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O ; 800°C – 25h) sont discutés à part étant donné que, pour ces expériences, les capsules ont été tassées avec du MgO (conditions de fO_2 plus oxydantes).

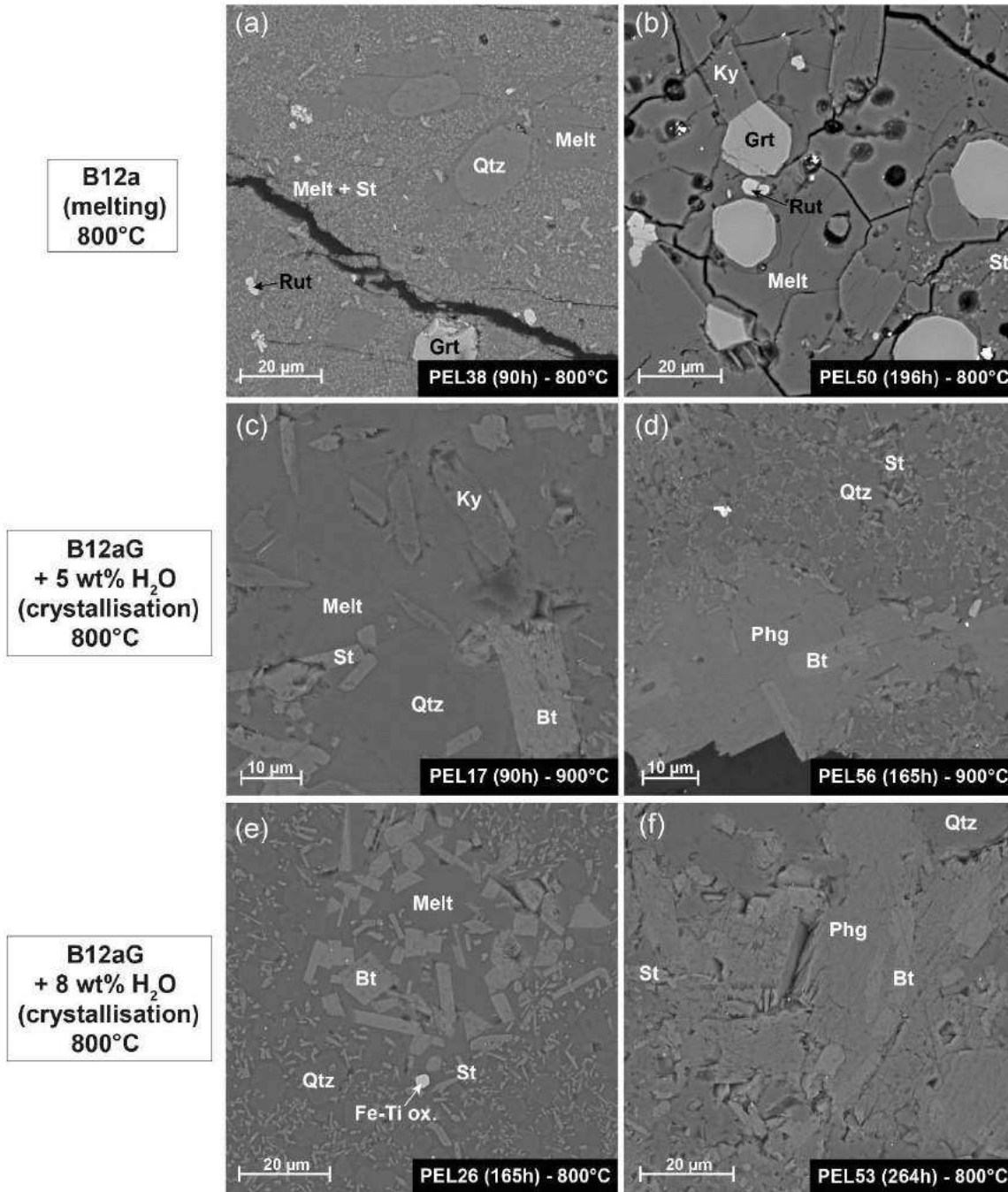


Figure III.05 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) représentant l'effet du temps sur les assemblages de phases et les textures pour : (a,b) les expériences de fusion (B12a – 8.53 wt% H₂O ; 800°C) à 90h (PEL38) et 196h (PEL50) ; (c,d) les expériences de cristallisation (B12aG + 5 wt% H₂O ; 900°C) à 90h (PEL17) et 165h (PEL56) ; (e,f) les expériences de cristallisation (B12aG + 8 wt% H₂O ; 800°C) à 165h (PEL26) et 264h (PEL53). Abréviations : Melt (liquide silicaté), St (staurotite), Qtz (quartz), Grt (grenat), Rut (rutile), Ky (disthène), Bt (biotite), Phg (phengite), Fe-Ti ox. (oxydes ferro-titanés).

Pour les expériences de cristallisation (B12aG) à 1000°C, les assemblages de phases sont identiques pour les durées courtes et longues. On note seulement une croissance légèrement plus importante de certains cristaux (ex : grenat) pour les durées plus longues. Seules les expériences les plus longues (**PEL35**, **PEL32**) sont gardées pour les interprétations. L'échantillon PEL47, cependant, est anormalement riche en quartz (tableau III.03). Par conséquent, on privilégie la charge expérimentale **PEL29** pour la suite du mémoire.

L'effet du temps sur les textures et les assemblages de phases est notable surtout pour les expériences de plus basse température (800-900°C).

Pour les expériences de fusion à 800°C (PEL38 : 90h ; PEL50 : 196h), les différences se situent principalement sur la nature de la phase micacée (biotite vs. phengite) et sur les textures. Pour l'échantillon **PEL38** (90h ; Figure III.05a), les phases sont de petite taille et sont réparties de manière relativement homogène dans la capsule. Les staurotides sont abondantes et se présentent sous la forme de microlites (en moyenne 3-4 μm , certaines baguettes pouvant atteindre 10 μm) ; il n'est pas rare d'en trouver en inclusion dans les autres phases silicatées. Les grenats sont automorphes et de petite taille (10-15 μm en moyenne). Les biotites sont automorphes et ont une morphologie tabulaire (taille : 15-20 μm). Les cristaux de quartz sont arrondis et ont une taille moyenne de 15 μm . Le verre silicaté est présent dans des poches ou en interstice entre les baguettes de staurotide. Il contient de rares vésicules (taille des vésicules : 3-4 μm). L'échantillon **PEL50** (196h ; Figure III.05b) se caractérise par une ségrégation de phases avec une accumulation de quartz + staurotide + phengite + grenat en base de capsule (Figure III.08c). Les cristaux sont beaucoup plus larges que pour l'expérience PEL38 et on note que le disthène constitue la principale phase aluminosilicatée. La staurotide est peu abondante mais est encore présente sous la forme de petits microlites (< 5 μm) en base de capsule et en inclusion dans certaines phases silicatées (grenat, disthène, quartz, phengite). Les grenats sont automorphes (taille moyenne : 20 μm) et contiennent peu d'inclusions (rares rutile et disthène). Les cristaux de disthène sont larges (longueur moyenne : 50 μm ; jusque 150 μm) et ont une morphologie prismatique. La phengite est observée exclusivement en base de capsule sous la forme de baguettes automorphes à sub-automorphes (longueur moyenne : 40-50 μm). Les cristaux de quartz sont arrondis (taille moyenne : 30 μm) et sont automorphes à sub-automorphes. Le verre silicaté est abondant en haut/milieu de capsule et est fortement vésiculé (taille moyenne des vésicules = 7-8 μm).

Les assemblages de phases pour les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O à 900°C (PEL17 : 90h ; PEL56 : 165h) sont identiques à l'exception près que la phengite constitue la phase micacée dominante pour l'expérience longue. Même si la staurotide est présente pour les deux expériences, le disthène constitue la principale phase aluminosilicatée. Il arrive de trouver des reliques de staurotide au cœur de certains disthènes. Pour l'expérience courte (PEL17 ; Figure III.05c), les phases silicatées (verre, grenat, disthène, rutil, quartz) sont réparties de manière relativement homogène. On note une petite ségrégation de phases en base de capsule avec la présence de biotite et de staurotide. Le verre silicaté se répartit entre les cristaux des autres phases et de rares poches de verre (souvent associées avec la biotite) sont présentes en base de capsule. Le verre silicaté ne présente pas de vésicules. Pour l'expérience longue (PEL56 ; Figure III.05d), l'échantillon présente une forte ségrégation de phases avec une accumulation de quartz + phengite (\pm biotite) + staurotide + grenat en base de capsule. Le verre silicaté est abondant en haut/milieu de capsule et n'est pas vésiculé. Pour l'échantillon PEL17, seule la biotite est présente sous la forme de cristaux tabulaires automorphes (15-20 μ m en moyenne ; Figure III.05c). Pour l'échantillon PEL56, la phengite devient le mica dominant et se présente sous la forme de larges cristaux tabulaires automorphes à sub-automorphes (jusque 50-60 μ m de long). La biotite est présente sous la forme de baguettes (10-15 μ m) et est exclusivement en inclusion au sein des phengites (Figure III.05d). Globalement, on note que les phases silicatées (grenat, disthène) ont des tailles systématiquement plus importantes pour l'échantillon PEL56 (165h) que pour l'échantillon PEL17 (90h).

L'effet du temps est particulièrement marqué pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O. Nous avons déjà évoqué dans la section II.1.4.2 la série temporelle à 900°C (PEL23 : 94h ; PEL44 : 218h). Nous avons montré que l'augmentation du temps permettait de passer d'un assemblage métastable (verre silicaté + staurotide + Ti-magnétite + grenat) à un assemblage à l'équilibre thermodynamique (verre silicaté + grenat + disthène + quartz + rutil) – voir Figure II.05. Pour l'expérience courte (PEL23), les grenats sont rares et de petite taille (25-30 μ m) alors qu'ils sont larges (jusque 200 μ m) et pœcilitiques pour l'expérience longue (PEL44). Quant à la série temporelle à 800°C (PEL26 : 165h ; PEL53 : 264h), l'augmentation de la durée d'expérience n'a pas permis d'atteindre un assemblage à l'équilibre thermodynamique même pour l'expérience la plus longue (264h). En effet, aucun disthène n'a été repéré. La staurotide représente donc la seule phase aluminosilicatée pour ces deux expériences. Pour l'échantillon PEL26 (165h, Figure III.05e), les phases sont réparties de façon relativement homogène. On note cependant que le verre silicaté est plus abondant et que

les cristaux (staurotide) sont plus larges en haut de capsule. Le grenat, le disthène et le rutile sont totalement absents. On note en revanche la présence de Ti-magnétite ($\sim 5 \mu\text{m}$). Les staurotides se présentent sous forme de microlites ($\sim 5 \mu\text{m}$ de long) et de baguettes (jusque $20 \mu\text{m}$ de long), elles contiennent souvent des inclusions vitreuses. Les biotites présentent une morphologie tabulaire ($15 \mu\text{m}$ en moyenne) et sont associées à des poches de verre silicaté. Les cristaux de quartz sont arrondis et automorphes ($\sim 8-10 \mu\text{m}$). Le verre silicaté n'est pas vésiculé. Il se répartit entre les cristaux de quartz et staurotide ou sous forme de poches associées à la biotite. L'échantillon **PEL53** (264h, Figure III.05f) est caractérisé par une forte ségrégation de phases avec une accumulation de quartz + phengite + staurotide en base de capsule. Les staurotides sont abondantes et se présentent sous la forme de baguettes pouvant atteindre une longueur de $30 \mu\text{m}$. Elles contiennent occasionnellement des inclusions vitreuses. En base de capsule, il est courant de trouver des staurotides incluses dans les cristaux de phengite et quartz. Les grenats sont relativement rares (taille comprise entre 15 et $30 \mu\text{m}$; Figure 08b). Les phengites ont une morphologie tabulaire et sont larges (jusque $100 \mu\text{m}$ de long). Les biotites sont présentes sous forme de baguettes ($15-20 \mu\text{m}$) au niveau de certaines poches de verres situés en haut/milieu de capsule et en inclusion dans certaines phengites en base de capsule (Figure III.05f). Les cristaux de quartz sont automorphes à sub-automorphes (jusque $50 \mu\text{m}$). Le verre silicaté n'est pas vésiculé et, comme pour l'échantillon PEL26, il se répartit entre les cristaux et dans des poches.

Deux séries d'expériences (fusion B12a et cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O) ont été réalisés pour un temps très court (24/25h) à 800°C . Pour ces expériences, les capsules ont été tassées dans l'assemblage talc-Pyrex avec de la poudre de MgO et donc les conditions de $f\text{O}_2$ pour ces expériences (PEL80 et PEL83) sont plus oxydantes que pour les expériences précédemment décrites. L'échantillon **PEL80** (fusion B12a ; 24h) présente une forte ségrégation de phases. La base de la capsule est totalement cristallisée et consiste en un assemblage de quartz + phengite + biotite + staurotide (Figure III.06c) quand le haut de la capsule contient du verre silicaté + grenat + staurotide + rutile (Figure III.06a). Les staurotides se présentent sous la forme de petits microlites ($< 5 \mu\text{m}$) et sont souvent présentes en inclusions au sein des autres phases silicatées (quartz, micas). Les grenats sont automorphes et font en moyenne $15 \mu\text{m}$. Les rutiles se présentent sous la forme d'agrégats cristallins (Figure III.06a). Les cristaux de quartz sont automorphes à sub-automorphes et sont de grande taille ($15-20 \mu\text{m}$ en moyenne). Les biotites se présentent sous la forme de baguettes automorphes de petite taille (entre 5 et $15 \mu\text{m}$ de long). Les phengites ont une morphologie tabulaire et sont automorphes à

sub-automorphes (taille moyenne : 15 μm). Le verre silicaté se retrouve entre les cristaux de staurotide mais peut occasionnellement se présenter sous forme de poches. Il est fortement vésiculé (taille des vésicules : 7-8 μm). L'échantillon **PEL83** (cristallisation B12aG + 8 wt% H_2O ; 25h) est très cristallisé et une légère ségrégation de phases est à noter avec une accumulation de phengite (\pm biotite) + quartz + staurotide en base de capsule. Le grenat et le disthène sont totalement absents. Les staurotides sont abondantes et se présentent sous la forme de baguettes (de 5 à 20 μm de long). Les cristaux de quartz sont automorphes et de petite taille ($\leq 10 \mu\text{m}$). Les biotites se présentent sous la forme de petites baguettes automorphes (10 μm de long) au sein de poches de verre silicaté (Figure III.06b) ou en base de capsule entourées de cristaux de phengite. Les phengites se présentent sous forme de baguettes (jusque 20 μm de long) en couronne réactionnelle autour de certaines biotites (Figure III.06d) mais aussi en accumulation en base de capsule. Le verre silicaté n'est pas vésiculé et est présent essentiellement sous forme de poches ou entre les cristaux de staurotide et de quartz.

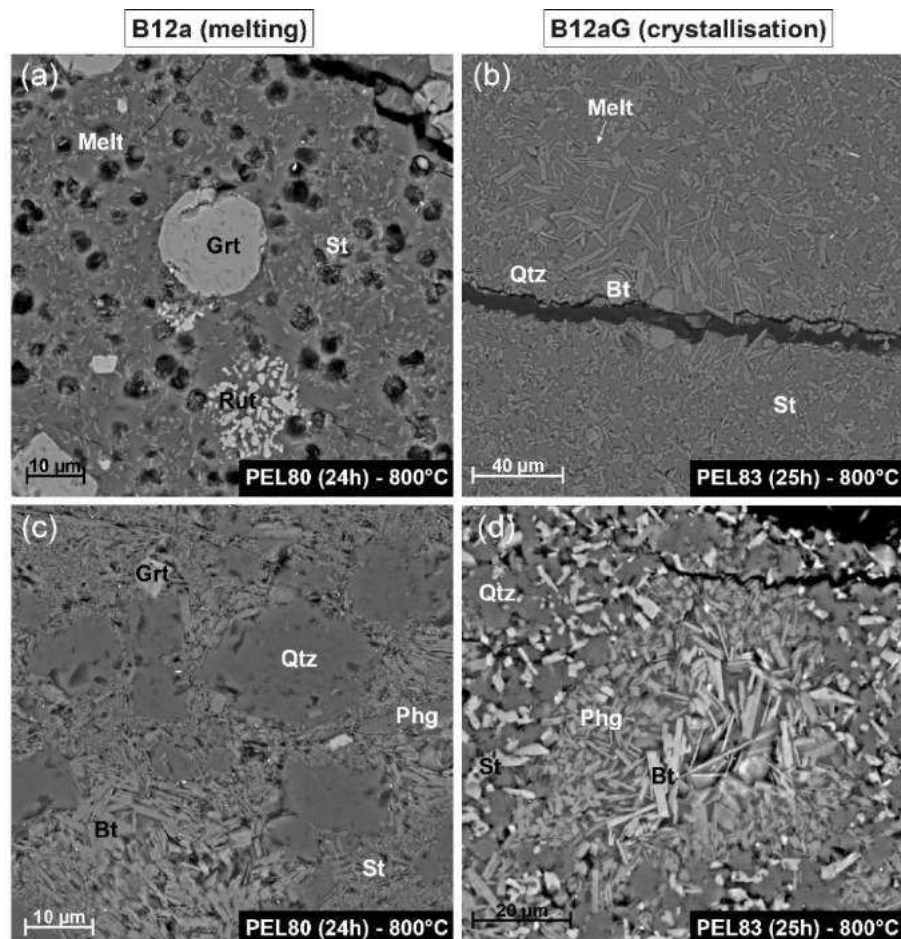


Figure III.06 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) pour : (a,b) le haut de capsule de l'expérience de fusion (PEL80, 24h) et de l'expérience de cristallisation (PEL83, 25h) ; (c,d) la base de capsule de l'expérience de fusion (PEL80, 24h) et de l'expérience de cristallisation (PEL83, 25h). Abréviations comme dans la figure III.05.

Globalement, nous avons vu que, pour toutes les séries temporelles, la majorité des cristaux (grenat, disthène, quartz, micas) sont de plus grande taille pour les longues durées d'expérience que pour les courtes. Aux plus basses températures ($T \leq 900^\circ\text{C}$), on observe que les charges expérimentales pour les courtes durées renferment d'abondantes fines baguettes de staurotide. Le verre silicaté se répartit préférentiellement sous forme de poches ou se localise entre les cristaux de staurotide et de quartz. Les cristaux de grenat et le disthène sont rares voire absents. Avec l'augmentation du temps, on observe les changements de phases suivants :

- Staurotide \rightarrow disthène
- Ti-magnétite \rightarrow rutilite (uniquement pour les expériences B12aG + 8 wt% H₂O)
- Biotite \rightarrow phengite

L'effet de la température sur la nucléation et la croissance du grenat est largement documentée dans la littérature (e.g. Skora and Blundy, 2010). Dans cette étude, c'est particulièrement notable pour les expériences de cristallisation (B12aG). En effet, pour un temps équivalent, le grenat est absent ou en plus faible proportion pour les expériences de cristallisation par rapport aux expériences de fusion (ex : Figure III.06). Les expériences de fusion sont réalisées à partir d'un sédiment naturel (présence de cristaux) et présente donc des sites propices à la nucléation du grenat alors que les expériences de cristallisation sont réalisées à partir d'un matériel amorphe (verre silicaté).

La présence de staurotide (métastable) à basse température à la place du disthène (stable) peut s'expliquer en invoquant la règle des phases d'Ostwald (Ostwald, 1897). Cette règle stipule que la première phase à précipiter n'est pas forcément la phase la plus stable thermodynamiquement dans le domaine P-T considéré mais une autre phase métastable qui minimise la perte en énergie libre par rapport à la phase initiale. Autrement dit, plusieurs étapes sont nécessaires pour atteindre la phase stable thermodynamiquement et cela nécessite de passer par une ou plusieurs phase(s) métastable(s) : la cinétique est un paramètre important à considérer (Mullin, 2001).

La présence de Ti-magnétite (à la place du rutilite) pour les expériences de cristallisation peut s'expliquer par le fait que le verre de départ B12aG a un rapport $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ plus élevé que le sédiment B12a (Tableau II.01). L'abondance de Fe^{2+} dans le système peut favoriser la cristallisation de Ti-magnétite [$\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{O}_4$]. Avec le temps, l'augmentation de la proportion de phases porteuses de fer (ex : grenat, mica) fait diminuer la quantité de fer

disponible et donc le rutile se substitue à la Ti-magnétite. Il faut aussi prendre en compte le fait que la staurotide mobilise une partie du TiO_2 disponible dans le système ($\sim 1\text{-}2 \text{ wt}\%$ TiO_2 dans la staurotide ; voir tableaux de l'annexe 3). L'abondance de staurotide pour les expériences courtes peut donc aussi limiter la cristallisation de rutile.

La transition de la phase micacée depuis la biotite vers la phengite avec le temps ne s'explique pas simplement par la cinétique. Les expériences courtes réalisées dans des conditions relativement oxydantes (NNO-NNO+1 ; Figure III.06) montrent que la phengite est présente dans des charges hors équilibre. On peut alors expliquer cette transition par une légère augmentation des conditions de fugacité en oxygène avec le temps (voir section II.1.4.4 pour le détail).

b) Cas des expériences de fusion B12a + garnet seeds

Trois séries d'expériences dopées avec des germes de grenat almandin (garnet seeds) ont été réalisées à 800°C . Pour les deux premières séries, les capsules ont été tassées avec de la poudre de nitrure de bore ($f_{\text{O}_2} \sim \text{FMQ-NNO}$) et deux durées différentes ont été appliquées : 116h (PEL59s) et 194h (PEL62s). Pour la troisième série d'expériences, les capsules ont été tassées avec de la poudre de MgO (conditions plus oxydantes : $f_{\text{O}_2} \sim \text{NNO-NNO}+1$) et pour un temps long (194h : PEL74s). Pour toutes les expériences, les germes de grenat almandin (garnet seeds) sont préservés après les expériences.

L'échantillon **PEL59s** (BN ; 116h) contient du liquide silicaté et un résidu constitué de staurotide, grenat, biotite, quartz, Ti-magnétite, rutile et pyrrhotite. Les phases sont de petite taille et réparties de manière relativement homogène à l'instar de l'échantillon PEL38. Le verre silicaté est modérément vésiculé. Les staurotides sont présentes en larges baguettes ($\sim 15\text{-}20 \mu\text{m}$ de long) et en microlites dans le verre silicaté. Les bordures de grenat néoformé autour des germes almandin sont fines (Figure II.07a). Les biotites sont rares et de petite taille ($\sim 10 \mu\text{m}$ de long). Aucun disthène n'a été repéré. L'échantillon n'a pas atteint l'équilibre thermodynamique. Ici, la présence de Ti-magnétite (en complément du rutile) peut s'expliquer par l'enrichissement en Fe^{2+} dans le système via l'ajout du grenat almandin.

L'échantillon **PEL62s** (BN ; 194h) est constitué de liquide silicaté + quartz + grenat + phengite + disthène + rutile. De larges cristaux de tourmaline (jusque $250\text{-}300 \mu\text{m}$ de large) sont présents en haut de capsule et leur présence ne peut s'expliquer que par une contamination massive en B au travers de la capsule (voir section II.1.4.3 pour le détail). L'échantillon présente

une forte ségrégation de phase avec une accumulation de quartz + phengite + staurotide en base de capsule. Les bordures de grenat néoformé autour des germes d'almandin sont plus larges que celles observées pour l'échantillon PEL59s (Figures III.07b,c). Le disthène est présent sous la forme de longues baguettes automorphes (jusque 100 μm de long, Figure III.07c). Les staurotides sont présentes sous la forme de microlites ($< 5 \mu\text{m}$) dans le verre silicaté et sont localisées essentiellement en base de capsule. La phengite se présente sous la forme de cristaux tabulaires automorphes à sub-automorphes. Le verre silicaté est modérément vésiculé. L'assemblage est proche de l'équilibre selon les critères précédemment définis.

L'échantillon **PEL74s** (MgO ; 194h) comprend du liquide silicaté + quartz + staurotide + disthène + grenat + phengite + rutile. Les microlites de staurotide sont bien plus abondants dans l'échantillon PEL74s que dans l'échantillon PEL62s (durée identique) – Figures III.07c,d. L'expérience PEL74s présente une forte ségrégation de phases avec une accumulation de phengite + quartz en base de capsule. Le verre silicaté modérément vésiculé se répartit essentiellement entre les cristaux de staurotide. Une large poche ($\sim 500 \mu\text{m}$ de long et $\sim 200 \mu\text{m}$ de large) de verre fortement vésiculé est présente en bordure de capsule. Le disthène est rare et est présent exclusivement en haut de capsule. Il se présente sous la forme de larges baguettes (jusque 100 μm de long). Les bordures de grenat néoformé sont relativement larges (Figure III.07d). L'abondance de staurotide et la rareté des cristaux de disthène conduit à proposer que l'assemblage n'a pas atteint l'équilibre thermodynamique.

Globalement, les assemblages de phases obtenus pour les expériences dopées avec des germes de grenat (garnet seeds) sont similaires à ceux observés pour une durée équivalente dans les expériences non dopées en garnet seeds. Ainsi, l'échantillon PEL59s est semblable à l'échantillon PEL38 quand les échantillons PEL62s et PEL74s sont similaires à l'échantillon PEL50. Malgré la présence de tourmaline (formée suite à une contamination massive en bore), l'échantillon PEL62s est celui qui se rapproche le plus de l'assemblage observé pour l'échantillon PEL50. Il est aussi le plus proche des conditions d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, pour l'interprétation des compositions en éléments majeurs et en traces, nous garderons préférentiellement l'échantillon PEL62s par rapport à l'échantillon PEL74s.

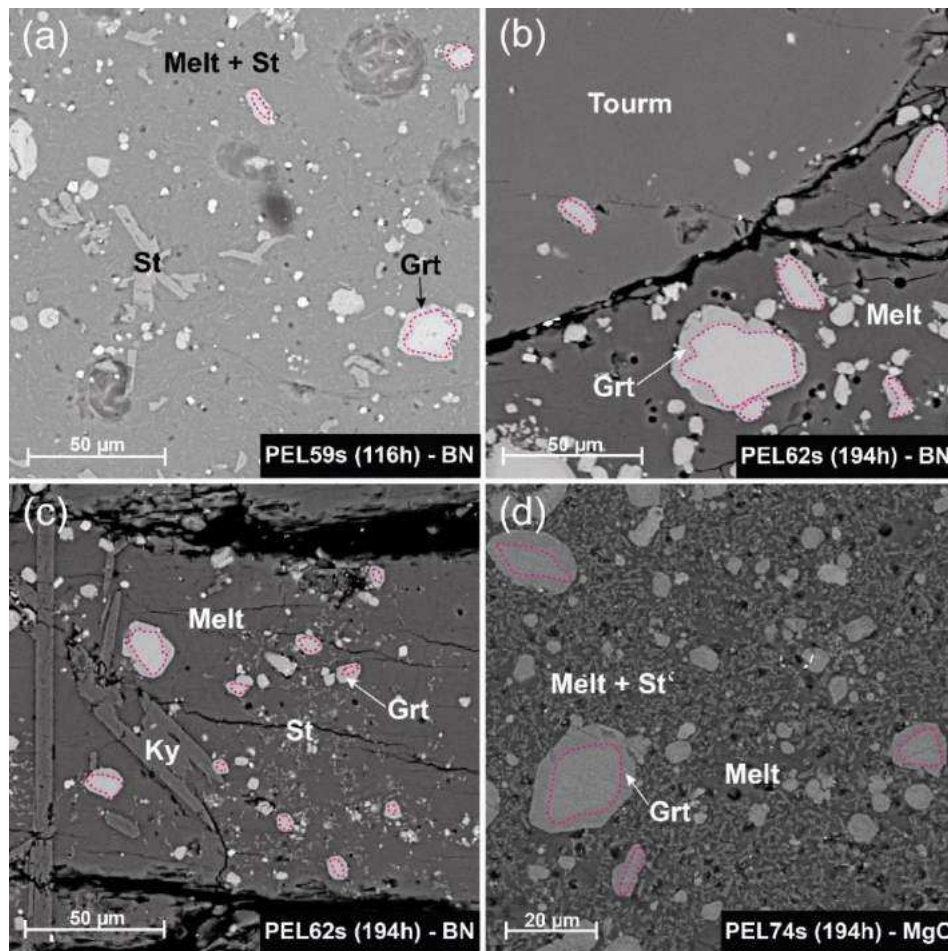


Figure III.07 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des expériences de fusion (B12a) à 800°C dopées avec des germes de grenat (garnet seeds) : (a) échantillon PEL59s (116h – BN) ; (b,c) échantillon PEL62s (194h – BN) ; (d) échantillon PEL74s (194h – MgO). Les traits en pointillés permettent de délimiter le germe de grenat (garnet seed) de la bordure de grenat néoformée. Abréviations comme dans la figure III.05 + Tourm (tourmaline).

***NB :** Pour la suite, seules les expériences à l'équilibre ou proches de l'équilibre thermodynamique seront discutées dans ce mémoire. Cela exclut donc toutes les expériences grisées ou indiquées par une police blanche dans les tableaux de données. Pour l'interprétation des expériences sans soufre ajouté avec la pélite (B12a), seuls les échantillons suivants sont étudiés : PEL71, PEL77, PEL50, PEL9 et PEL35 (fusion B12a) ; PEL62s (fusion B12a + garnet seeds) ; PEL68h et PEL65h (fusion B12a – 15.6 wt% H₂O) ; PEL56 et PEL32 (cristallisation B12aG – 5 wt% H₂O) ; PEL53, PEL44 et PEL29 (cristallisation B12aG – 8 wt% H₂O).*

c) Comparaison entre les expériences de fusion et de cristallisation

Pour mettre en évidence les différences, nous allons comparer les séries d'expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) ayant des teneurs en H₂O équivalentes (~ 8 – 8.53 wt% H₂O) à T = 800, 900 et 1000°C. Les teneurs en éléments volatils (CO₂, S, Cl, F) diffèrent entre les deux produits de départ utilisés (Tableau II.01).

Nous avons décrit précédemment les expériences à 800°C pour la fusion (PEL50) et la cristallisation (PEL53). Dans les deux cas, les charges expérimentales présentent de fortes ségrégations de phases avec une accumulation de cristaux (quartz + micas + staurotide) en base de capsule (Figures III.08c,d). Le verre silicaté se localise principalement en haut de capsule. La fraction de verre silicaté est plus importante (~ 48 wt% de liquide silicaté) pour l'expérience PEL50 que pour l'expérience PEL53 (~ 35 wt% de liquide silicaté). L'échantillon **PEL50** (B12a 8.53 wt% H₂O ; 196h) contient du verre silicaté + grenat + disthène + quartz + phengite + rutile (+ monazite, zircon, pyrrhotite) – Figure III.08a. Des microcristaux de staurotide sont présents exclusivement en base de capsule (Figure III.08c). Le grenat est abondant et réparti de façon homogène dans la capsule. On peut considérer que cet assemblage est proche de l'équilibre thermodynamique. L'échantillon **PEL53** (B12aG + 8 wt% H₂O ; 264h) est essentiellement constitué de verre silicaté + staurotide + quartz + phengite + grenat + biotite + rutile (+ monazite, zircon) – Figures III.08 b,d. Le disthène est totalement absent et le grenat est présent en faible quantité dans la charge (en haut de capsule). L'échantillon PEL53 n'a pas atteint l'équilibre thermodynamique malgré une durée d'expérience bien plus longue que pour l'expérience de fusion (PEL50). Pour l'échantillon PEL50 (fusion B12a), le verre silicaté fortement vésiculé (Figure III.08a). Le verre silicaté de l'échantillon PEL53 (cristallisation B12aG) est lui totalement dépourvu de bulles (Figure III.08b).

A plus haute température (T = 900, 1000°C), les charges pour les expériences de fusion (B12a 8.53 wt% H₂O : PEL9 et PEL35) et de cristallisation (B12aG + 8 wt% H₂O : PEL44 et PEL32) sont constituées de verre silicaté + grenat + disthène ± quartz + rutile. Dans les deux cas, la répartition des phases est relativement homogène dans la capsule. Pour les expériences de fusion (**PEL9** et **PEL35**), les grenats sont présents en abondance. Ils sont automorphes et font une largeur moyenne de 40-50 µm. Ils contiennent de rares inclusions (disthène, rutile, pyrrhotite) – Figures III.09a,c. Pour les expériences de cristallisation (**PEL44** et **PEL32**), la densité de grenat est bien moins importante que pour les expériences de fusion. Cependant, ils sont très larges (jusque 250 µm) et sont pœcilitiques (inclusion de quartz et/ou inclusion

vitreuse) – Figures III.09b,d. La taille des autres phases (disthène, rutile) est équivalente (T fixée) pour les expériences de fusion et de cristallisation. On note pour les expériences de fusion (PEL9 et PEL35), la présence de microcristaux ($< 1 \mu\text{m}$) au sein du verre silicaté. La petite taille de ces phases ne permet pas de les analyser par microsonde électronique. Des résultats préliminaires obtenus en spectroscopie Raman indiquent une signature de type carbonate (Figure III.44). Des phases riches en Cl (sels ?) peuvent également être repérées dans les expériences de fusion (Figure III.45). Ces phases (carbonates et phases riches en Cl) sont totalement absentes pour les expériences de cristallisation (PEL44 et PEL32).

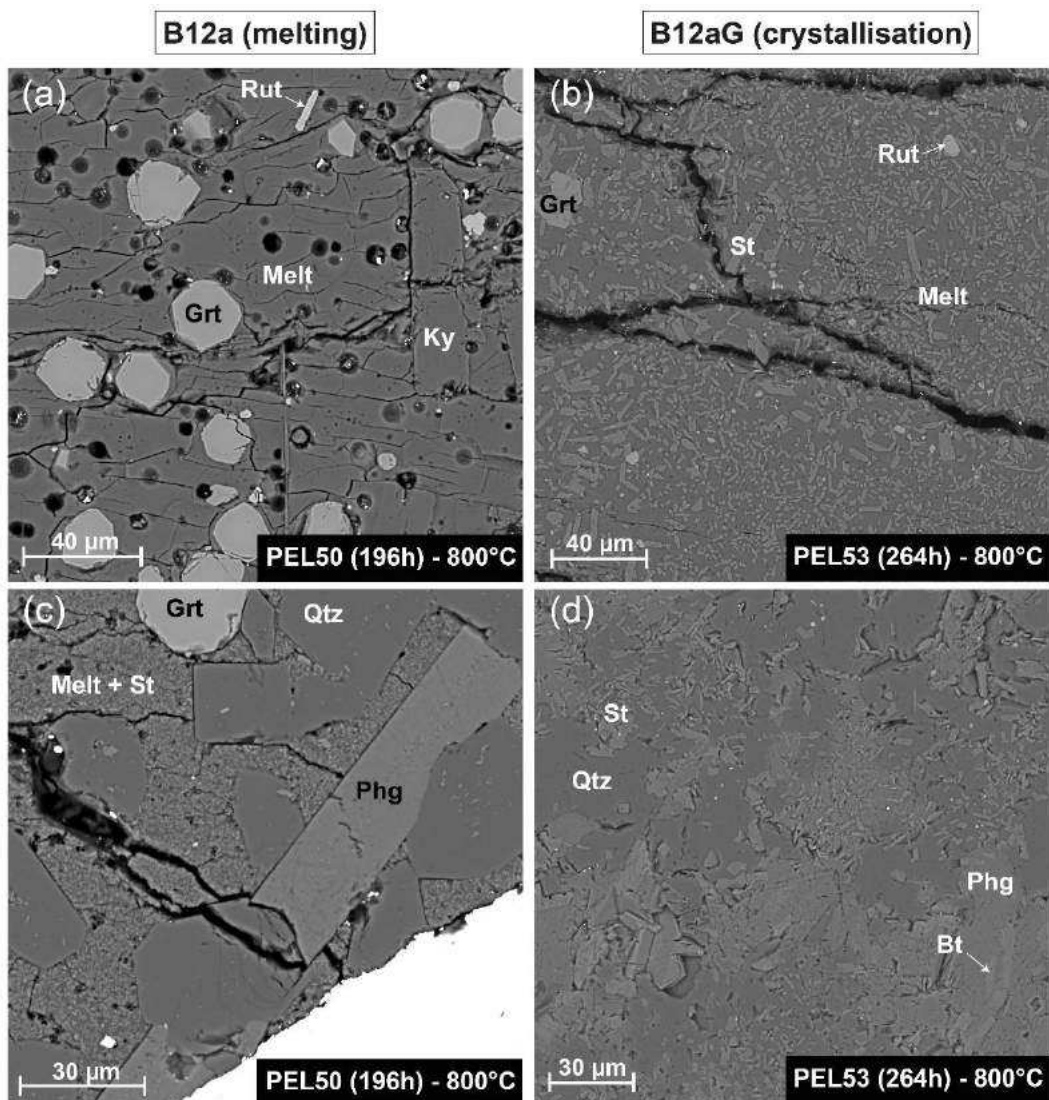


Figure III.08 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites pour des expériences de fusion et de cristallisation de la pélite à 800°C. (a) haut de la capsule de l'échantillon PEL50 (B12a ; 0 wt% S_{in}). (b) haut de la capsule de l'échantillon PEL53 (B12aG + 8 wt% H_2O ; 0 wt% S_{in}). (c) bas de la capsule de l'échantillon PEL50 (B12a ; 0 wt% S_{in}). (d) bas de la capsule de l'échantillon PEL53 (B12aG + 8 wt% H_2O ; 0 wt% S_{in}). Abréviations comme dans la figure III.05.

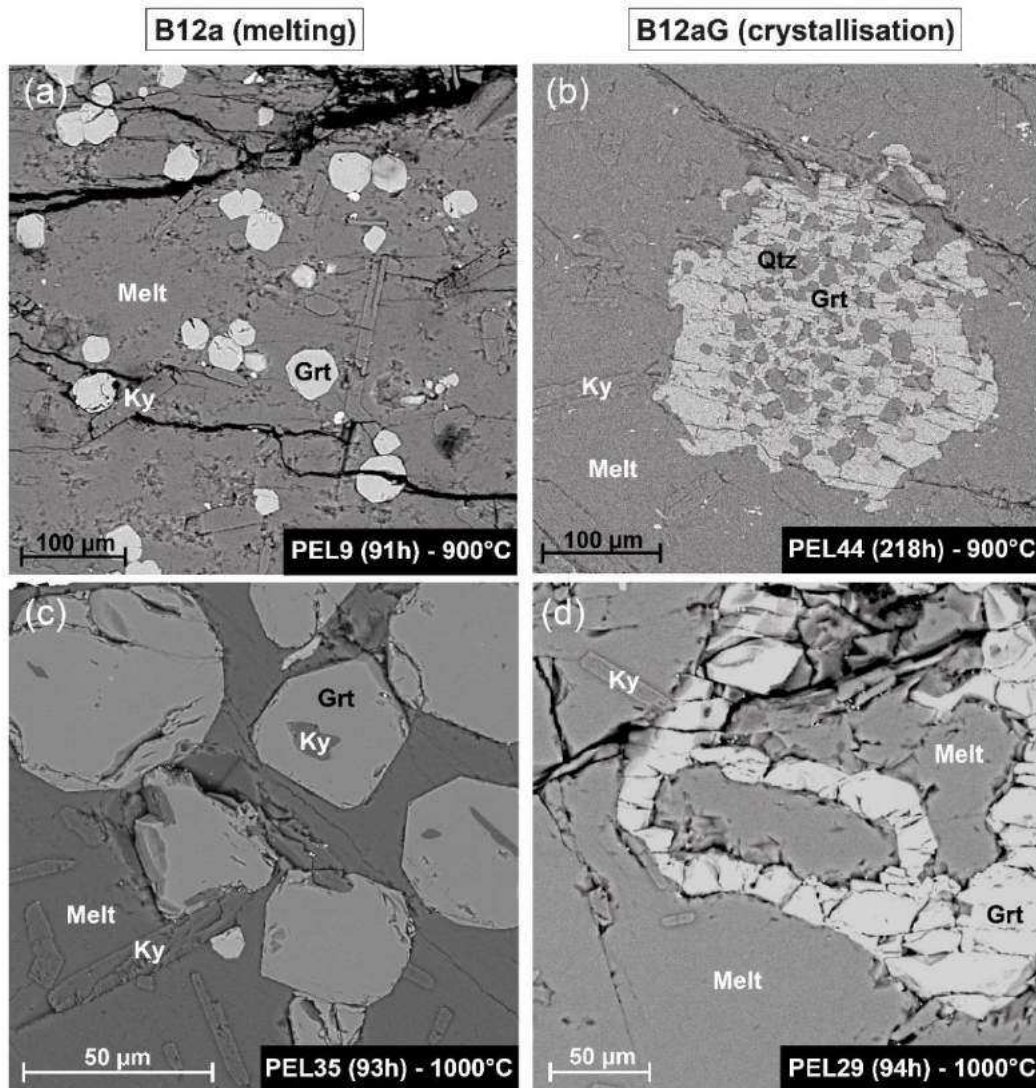


Figure III.09 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites pour des expériences de fusion et de cristallisation de la pépite à 900°C (a,b) et 1000°C (c,d). (a) échantillon PEL9 (B12a ; 900°C ; 0 wt% S_{in}). (b) échantillon PEL44 (B12aG + 8 wt% H_2O ; 900°C ; 0 wt% S_{in}). (c) échantillon PEL35 (B12a ; 1000°C ; 0 wt% S_{in}). (d) échantillon PEL32 (B12aG + 8 wt% H_2O ; 1000°C ; 0 wt% S_{in}). Abréviations comme dans la figure III.05.

Pour résumer, nous avons vu que l'équilibre était plus rapidement atteint pour les expériences de fusion (B12a) que pour les expériences de cristallisation (B12aG). Pour les expériences de fusion, le grenat est abondant et est réparti de façon homogène tout au long de la capsule. La largeur des grenats ne dépasse pas 60 μm et ils sont presque tous dépourvus d'inclusions. Pour les expériences de cristallisation, la densité de grenat est très faible pour toute la gamme de température investiguée. Pour les expériences à l'équilibre (PEL44 et PEL32), la croissance des grenats est très importante et ces derniers sont presque tous pœcilitiques.

Le fait que le taux de nucléation soit plus important pour les expériences de fusion que pour les expériences de cristallisation s'explique par le fait que le sédiment naturel B12a (cristallisé) présente de nombreux sites de nucléation qui favorisent la cristallisation du grenat. La nucléation du grenat est plus difficile à initier à partir d'un verre et elle demande plus de temps. La croissance des grenats est limitée par le taux de nucléation (plus le taux de nucléation est élevé, plus la croissance sera faible) et la diffusion intergranulaire de l'aluminium (e.g. Ague & Carlson, 2013). La disponibilité équivalente de cations (Si, Al, Mg, Fe, ...) conduit à ce que tous les grenats apparus simultanément aient la même taille finale.

Pour une teneur en H₂O (~ 8 wt% H₂O) et une température équivalente, les verres silicatés des expériences de fusion (B12a) se distinguent de ceux des expériences de cristallisation par la présence de vésicules (pour $T \leq 850^\circ\text{C}$). La présence de vésicules dans le verre silicaté peut s'expliquer par la saturation d'une phase fluide et/ou par l'exsolution d'éléments volatils lors de la trempe au cours de la transition vitreuse (e.g. Li and Hermann, 2015). La richesse en CO₂ (~ 1 wt%) et halogènes (Cl, F) pourrait favoriser la saturation en éléments volatils du verre silicaté pour les expériences de fusion à basse température ($T \leq 850^\circ\text{C}$). A plus haute température ($T \geq 850^\circ\text{C}$), ces éléments semblent se répartir dans des phases cristallines (carbonates pour le CO₂ et sels pour les halogènes). On note également la présence de sulfures pour les expériences de fusion dans toute la gamme de température étudiée.

d) Effet de la température sur les assemblages de phases

Nous allons commencer par décrire les **expériences de fusion** à partir du sédiment naturel (B12a 8.53 wt% H₂O). A basse température ($T \leq 850^\circ\text{C}$), les charges présentent une ségrégation de phases avec une accumulation préférentielle de quartz \pm phengite en base de capsule. La phengite est présente uniquement pour les expériences à 750°C (PEL71) et 800°C (PEL50). On note une abondance de microcristaux (< 5 μm) de staurotide pour l'échantillon PEL71 (750°C) – Figure III.10a. Pour cet échantillon, les grenats sont abondants et répartis de façon homogène mais sont de petite taille (~ 10-15 μm). Le disthène est totalement absent. Le verre silicaté se localise uniquement en haut de capsule et se présente souvent sous forme de poches et est fortement vésiculé. Avec l'augmentation de la température, on note une diminution progressive de la densité et de la taille des vésicules (Figures III.10a,b,c). Les échantillons à 900°C (PEL9) et 1000°C (PEL35) ne présentent pas du tout de bulles dans le verre silicaté. La présence de microcristaux dans le verre silicaté (carbonates, sels) n'est notée que pour les expériences à $T \geq 850^\circ\text{C}$ (PEL77, PEL9 et PEL35). Des sulfures (pyrrhotites) et

du zircon sont présents pour toute la gamme de température étudiée. La monazite n'a été repérée que pour les expériences à basse température (750 et 800°C). Avec l'augmentation de la température, la taille des grenats augmente avec un minimum à 750°C (~ 10-15 µm) et un maximum à 1000°C (jusque 60 µm) – Figure III.10. La taille des cristaux de rutile augmente aussi avec la température alors que celle des cristaux de disthène diminue.

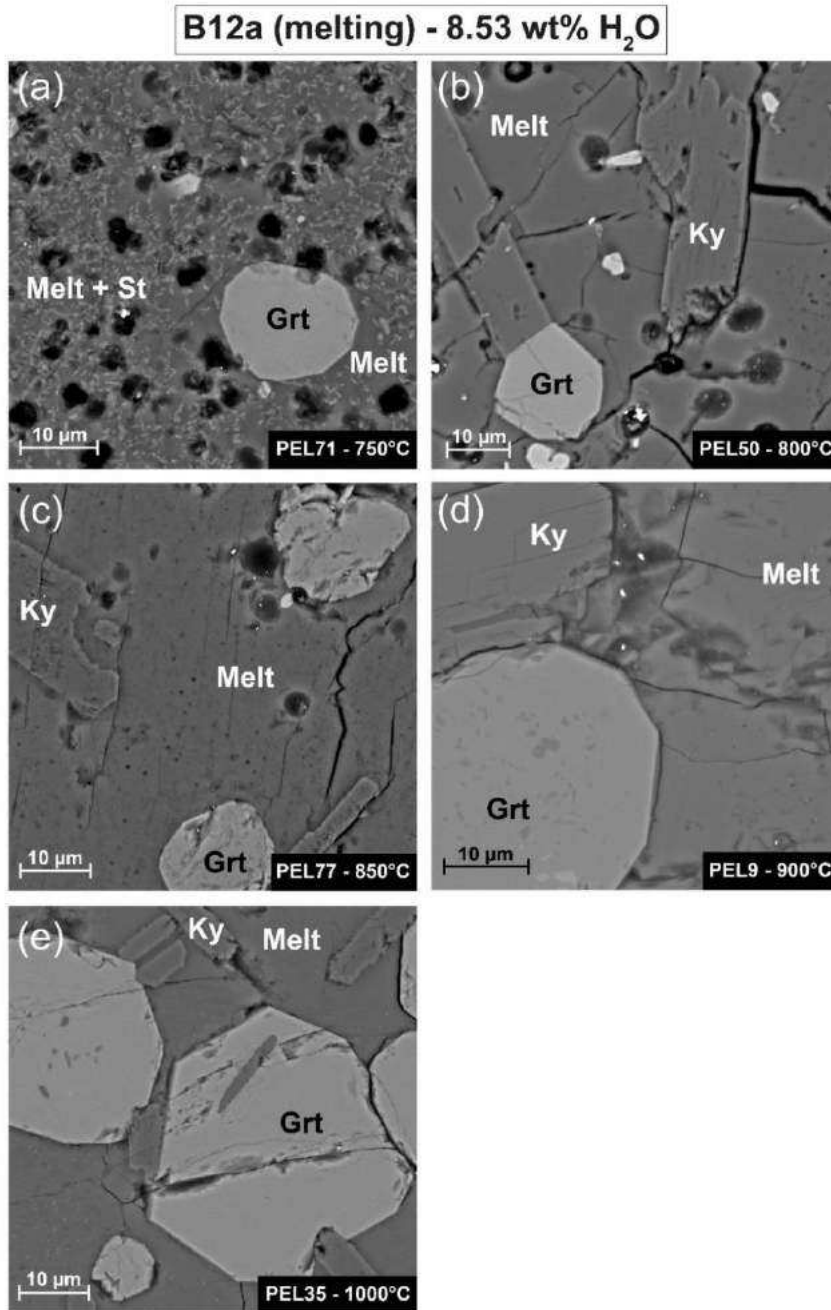


Figure III.10 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) illustrant l'effet de la température sur les charges produites pour les expériences de fusion (B12a – 8.53 wt% H₂O). (a) 750°C, (b) 800°C, (c) 850°C, (d) 900°C et (e) 1000°C. Abréviations comme dans la figure III.05.

Pour les expériences de fusion riches en eau (B12a 15.6 wt% H₂O), les charges sont constituées de liquide silicaté + grenat + disthène ± quartz + rutile. Une ségrégation de phases est présente à 900°C avec une accumulation de quartz + staurotide en base de capsule. Le verre silicaté de l'expérience à 900°C (PEL68h) est fortement vésiculé (Figure III.11a) et on note deux populations de bulles : des bulles de grande taille (~ 5-6 µm) et des bulles de petite taille (≤ 2 µm). Pour l'expérience à 1000°C (PEL65h), la densité de vésicules au sein du verre silicaté est aussi importante qu'à 900°C mais ces dernières sont de très petite taille (< 1 µm). Des microcristaux denses (carbonates ?) sont visibles dans le verre silicaté à 1000°C mais sont absents à 900°C. Les cristaux de disthène sont présents pour les deux échantillons sous forme de larges baguettes pouvant atteindre une longueur de 100 µm. La taille des grenats augmente avec l'augmentation de la température (de 15-20 µm de large pour T = 900°C à 35-40 µm de large pour T = 1000°C).

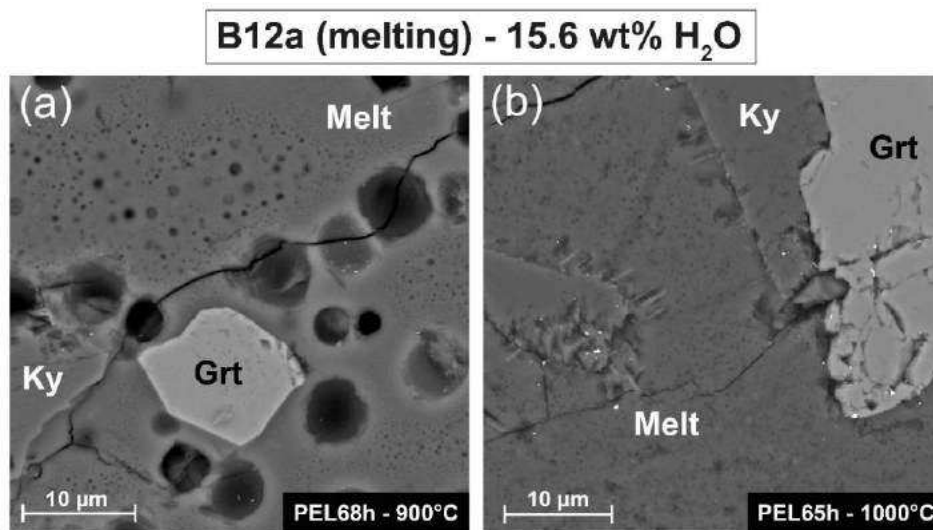


Figure III.11 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) représentant l'effet de la température sur les charges produites pour les expériences de fusion (B12a – 15.6 wt% H₂O). (a) 900°C et (b) 1000°C. Abréviations comme dans la figure III.05.

Pour les **expériences de cristallisation (B12aG)**, on observe une ségrégation de phases importante à basse température (PEL53 – 800°C et PEL56 – 900°C) avec une accumulation de quartz + staurotide + micas (phengite et biotite) en base de capsule. Pour les expériences à plus haute température (T ≥ 900°C), on observe une diminution de la taille des cristaux de disthène et une légère diminution de la taille des cristaux de grenat avec l'augmentation de la température (Figure III.14). Pour les expériences à 900°C, les grenats contiennent des cristaux de quartz. A 1000°C, les bordures des grenats s'arrondissent et les grenats contiennent du verre silicaté (Figure III.14c).

Les figures III.12 et III.13 représentent l'effet de la température sur la nature et la proportion des phases pour les expériences de fusion et les expériences de cristallisation (B12aG + 8 wt% H₂O). Les calculs de bilan de masses pour l'expérience PEL56 n'étant pas concluants, la série d'expérience B12aG + 5 wt% H₂O n'est pas représentée.

De manière globale, avec l'**augmentation de la température (H₂O fixée)**, on observe que la proportion de verre silicaté augmente abruptement jusqu'à 850°C et modérément au-delà. La proportion de grenat augmente avec un maximum à 850°C (B12a) ou 900°C (B12aG) puis la proportion de grenat diminue progressivement jusqu'à 1000°C. Les expériences PEL71 (B12a – 750°C) et PEL53 (B12aG + 8 wt% H₂O) contiennent de la staurolite à la place du disthène et les proportions de cette phase sont élevées (19 – 25 wt%). Pour les expériences de fusion (B12a) à l'équilibre, la proportion de disthène reste relativement stable pour toute la gamme de température (Figure III.12). La proportion de disthène diminue légèrement avec l'augmentation de la température pour les expériences de cristallisation (B12aG + 8 wt% H₂O ; Figure III.13). La proportion de micas (phengite seule pour B12a ; phengite + biotite pour B12aG) diminue avec l'augmentation de la température. Les micas disparaissent entre 800 et 850°C pour les expériences de fusion. Ils persistent jusqu'à 800°C pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O et jusqu'à 900°C pour les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O. La proportion de quartz diminue progressivement avec la température.

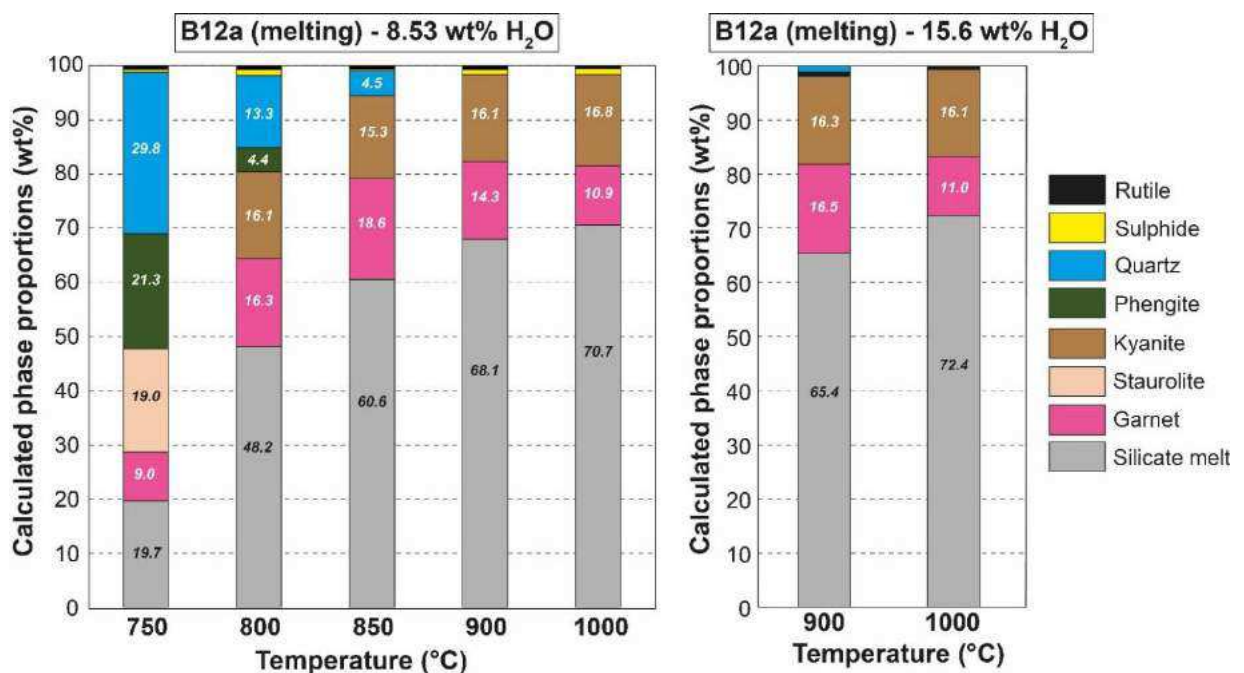


Figure III.12 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de fusion (B12a) montrant l'effet de la température sur la nature et la proportion des phases.

Enfin, la proportion de rutile reste relativement stable à basse température et diminue brusquement entre 900 et 1000°C.

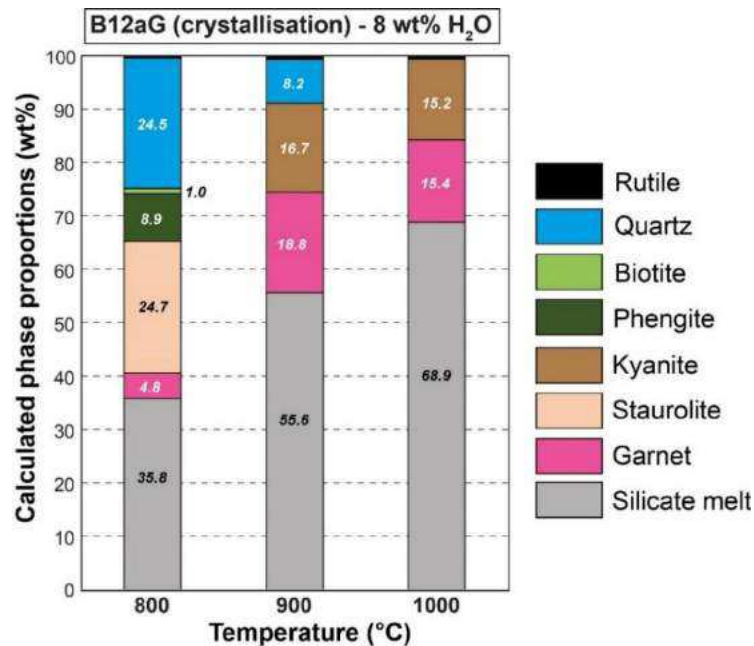


Figure III.13 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de cristallisation (B12aG + 8 wt% H₂O) montrant l'effet de la température sur la nature et la proportion des phases.

e) Effet de la teneur en H₂O sur les assemblages de phases

Pour les expériences de fusion (B12a), l'augmentation de la teneur en H₂O (T fixée) conduit à l'apparition de vésicules dans le verre silicaté (déjà relatée précédemment). A 900°C, l'échantillon PEL68h (15.6 wt% H₂O) présente la particularité d'avoir une proportion de verre silicaté plus faible que pour l'échantillon PEL9 (8.53 wt% H₂O) et une proportion de grenat légèrement plus élevée (Figure III.12). A 1000°C, la proportion de verre silicaté est plus élevée pour l'échantillon PEL65h (15.6 wt% H₂O) que pour l'échantillon PEL35 (8.53 wt% H₂O).

Pour les expériences de cristallisation (B12aG), l'effet de l'eau sur les assemblages de phases est représenté dans la figure III.15. L'augmentation de la teneur en H₂O (T fixée) conduit à une augmentation de la taille des cristaux (grenat, disthène, rutile) – Figure III.14. La densité de grenat est plus importante pour les échantillons à 5 wt% H₂O que pour ceux à 8 wt% H₂O. L'augmentation de la teneur en H₂O conduit à une déstabilisation plus rapide des micas (phengite et biotite). Pour une teneur de 5 wt% H₂O, les micas sont déstabilisés pour une température comprise entre 900 et 1000°C. Pour une teneur de 8 wt% H₂O, les micas sont déstabilisés pour une température comprise entre 800 et 900°C. Pour une température de 1000°C, l'augmentation de la teneur en H₂O conduit à une forte diminution de la proportion de

quartz (le quartz n'étant présent qu'en tant qu'inclusions préservées dans les grenats pour l'échantillon PEL29 à 8 wt% H₂O). Les proportions de grenat et de disthène diminuent avec l'augmentation de la teneur en H₂O (tableau III.03). La proportion de verre silicaté est ~15-25 % plus élevée pour les expériences à 8 wt% H₂O (PEL44 et PEL29) que pour les expériences à 5 wt% H₂O (PEL56 et PEL32).

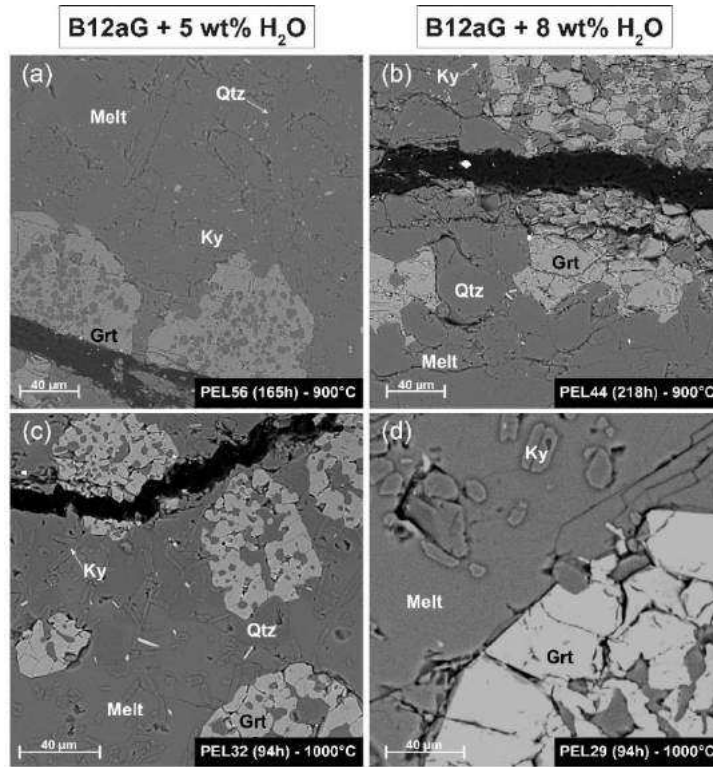


Figure III.14 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) montrant l'effet de la température et de la teneur en H₂O pour les expériences de cristallisation (B12aG) à 900°C (a,b) et 1000°C (c,d).

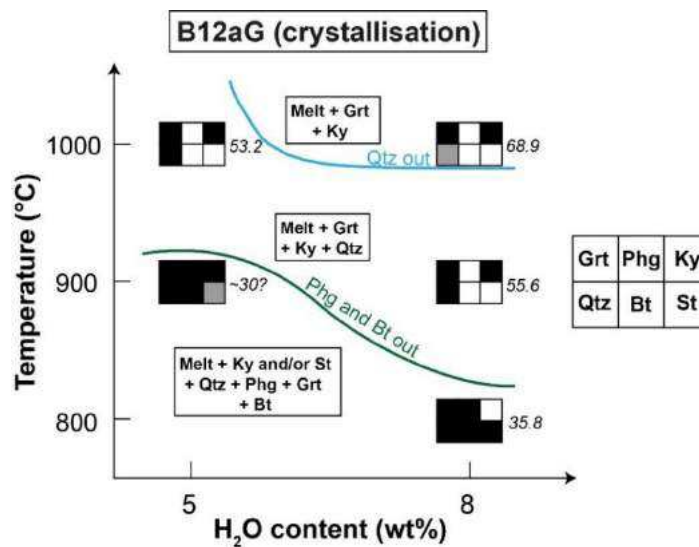


Figure III.15 : Diagramme de phases pour les expériences de cristallisation (B12aG) montrant l'effet de la température et de la teneur en H₂O. Abréviations comme dans la figure III.05. Les valeurs en italique représentent le pourcentage de verre silicaté dans la charge.

III.1.2.2 - Composition en éléments majeurs

Les compositions des verres silicatés et des minéraux pour la fusion du sédiment B12a sont reportées dans les tableaux de l'annexe 2. Les compositions des phases expérimentales (minéraux + verres silicatés) pour les échantillons PEL62s, PEL65h et pour les expériences de cristallisation du verre B12aG sont reportées dans les tableaux de l'annexe 3.

a) Grenat

Les grenats sont présents dans toutes les expériences étudiées. Pour l'échantillon PEL62s, les « garnet seeds » introduits dans le produit de départ sont préservés au cœur des grenats néoformés, seule la bordure doit être prise en compte. Pour les autres échantillons, de légères zonations sont présentes dans les grenats expérimentaux et en particulier pour les conditions de basse température ($T \leq 900^\circ\text{C}$) – voir annexes 2 et 3. Les cœurs sont généralement plus riches en Ti et Mn (p.f.u) et plus pauvres en Mg et Ca (p.f.u) que les bordures. Seules les compositions des bordures, considérées à l'équilibre avec le verre silicaté, sont discutées.

Que ce soit pour les expériences de fusion (B12a) ou de cristallisation (B12aG), les grenats expérimentaux ont de fortes teneurs en almandin (54 – 63 %) et pyrope (30 – 41 %) et de faibles teneurs en grossulaire (0.7 – 6.3 %) et spessartine (0.3 – 0.7 %). Les grenats de l'échantillon PEL53 (B12aG + 8 wt% H₂O – 800°C) ont une très forte composante spessartine (2.1 %). On peut l'expliquer par le fait que l'assemblage n'a pas atteint l'équilibre (voir section II.1.2.1). La gamme de Mg# [$(\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{tot}})) * 100$] des grenats obtenus pour toutes les expériences est comprise entre 32 et 42 (Figure III.16). Le grenat néoformé dans l'expérience PEL62s (B12a + garnet seeds ; 800°C) est plus riche en Si (pfu), Al (pfu) et plus pauvre en Ti (pfu) et Mg (pfu) que le grenat de l'expérience PEL50 (B12a ; 800°C).

Avec l'**augmentation de la température (H₂O fixée)**, la composante grossulaire (Ca) des grenats diminue fortement (Figures III.16a,b et III.17k,l) tandis que la composante pyrope (Mg) augmente légèrement (Figures III.16a,b et III.17g,h). Les composantes almandin (Fe) et spessartine (Mn) restent relativement constantes (Figures III.16a,b et III.17i,j) tandis que le Mg# des grenats augmente (Figure III.16c,d). Pour les expériences de fusion (B12a 8.53 wt% H₂O), on observe une augmentation (entre 750 et 850°C) puis une diminution (entre 850 et 1000°C) des teneurs en Ti (pfu) et Al (pfu) dans les grenats (Figure III.17c,e). On observe aussi une légère augmentation de la teneur en Si (pfu) – Figure III.17a. Pour les expériences de cristallisation, on observe une diminution des teneurs en Si (pfu) et Ti (pfu) - Figure III.17b,d.

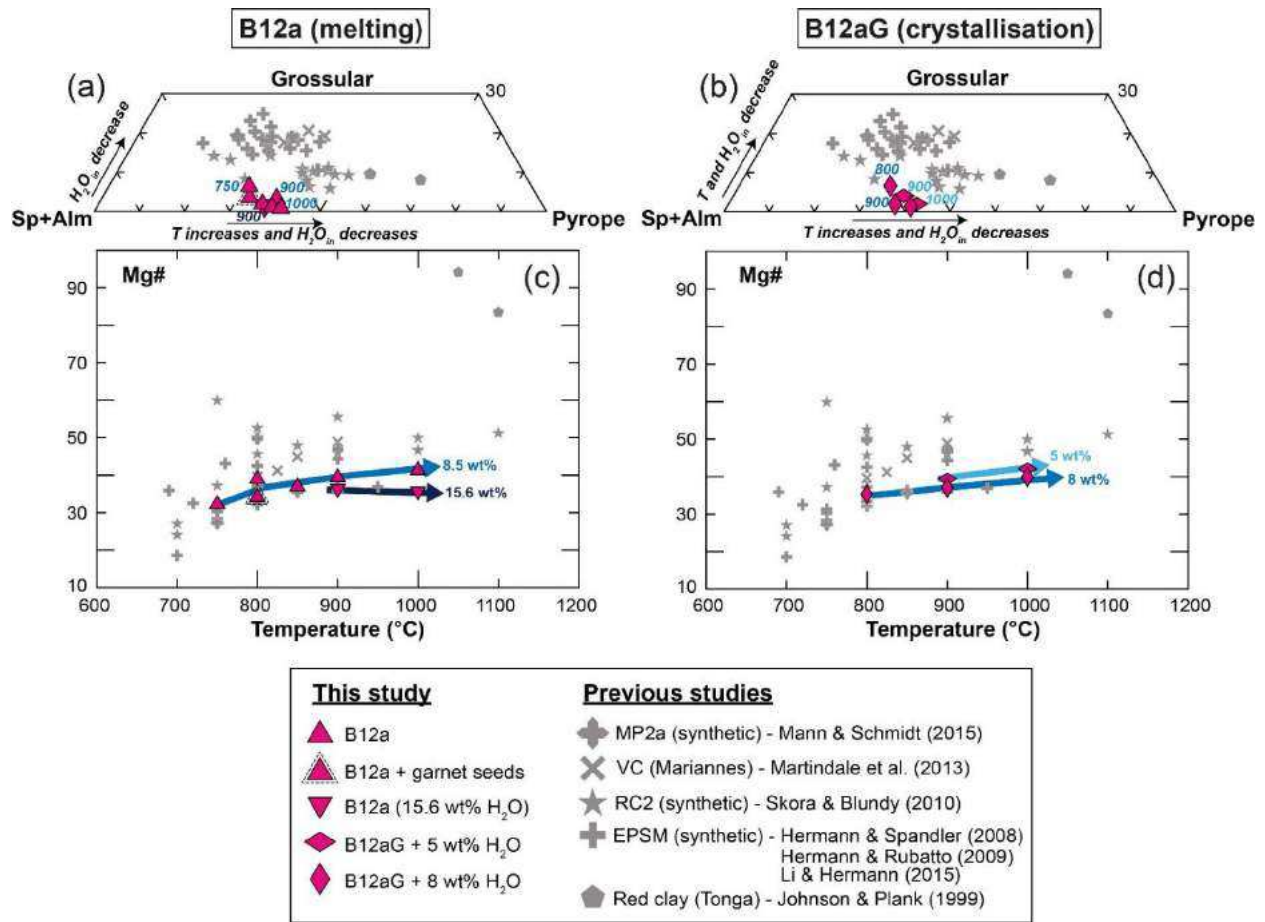


Figure III.16 : Composition en éléments majeurs des grenats produits lors des expériences de fusion (B12a) et cristallisation (B12aG) : (a,b) diagramme ternaire représentant les proportions molaires de spessartine (Mn) + almandin (Fe), grossulaire (Ca) et pyrope (Mg) ; (c,d) variation du Mg# en fonction de la température. Des données de la littérature (Johnson & Plank, 1999 ; Hermann & Spandler, 2008 ; Skora & Blundy, 2010 ; Martindale et al., 2013 ; Mann & Schmidt, 2015 ; Li & Hermann, 2015) sont représentées en symboles gris (voir légende) pour comparaison.

Avec l'**augmentation de la teneur en H₂O (T fixée)**, la composante grossulaire (Ca) des grenats diminue (Figures III.16a,b et III.17l) quand la composante almandin (Fe) augmente (Figures III.16a,b et III.17i,j). La composante pyrope (Mg) diminue légèrement (Figures III.16a,b et III.17g,h). Le Mg# des grenats expérimentaux diminue (Figure III.16c,d). On note aussi une diminution des teneurs en Si (pfu) et Ti (pfu) – Figures III.17a,b,c,d. Les teneurs en Al (pfu) sont plus basses pour les expériences de fusion (B12a) avec l'augmentation de la teneur en H₂O (Figure III.17e).

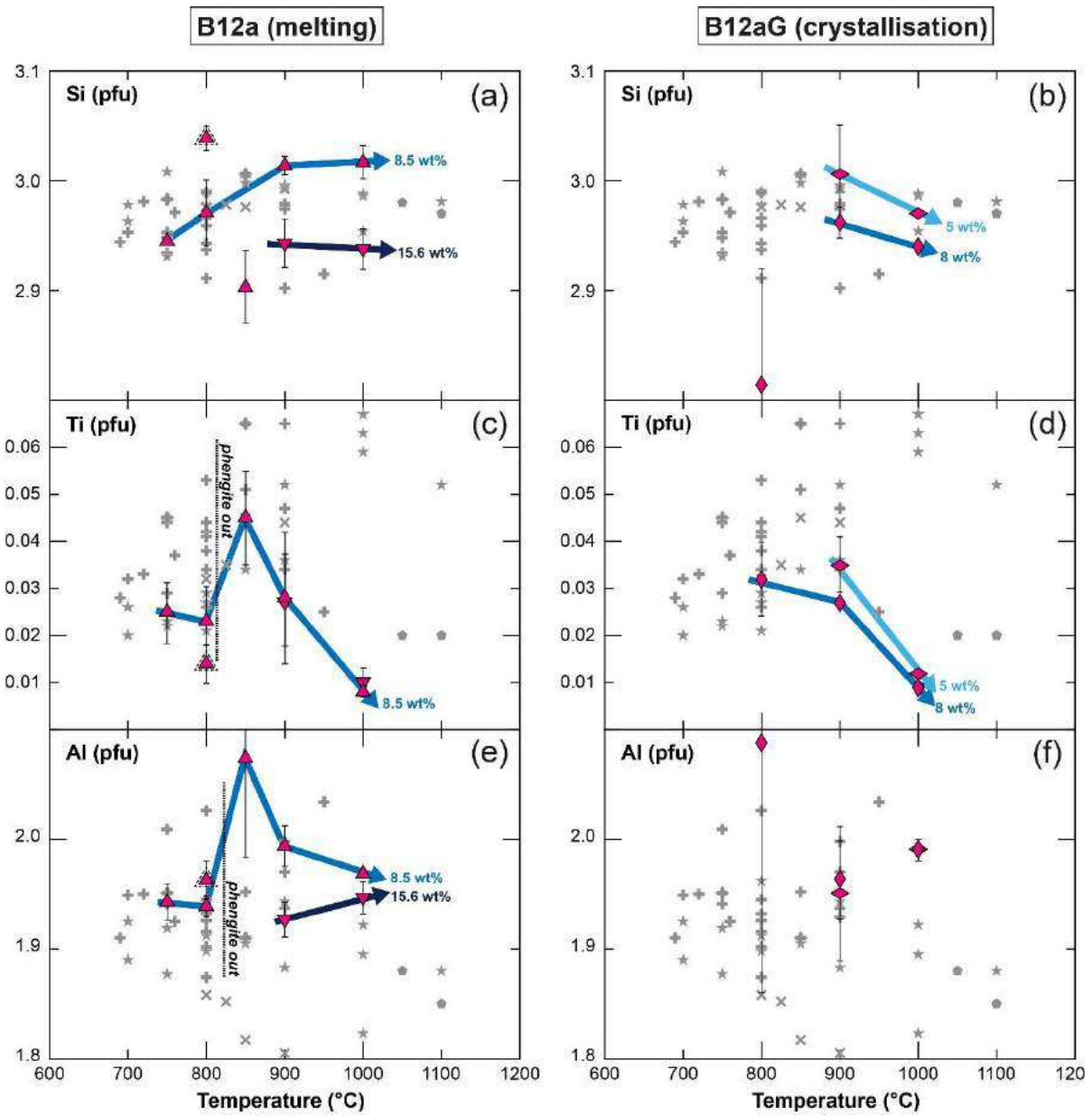


Figure III.17 : Variations des teneurs en Si, Ti et Al (p.f.u ; normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température pour les grenats produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). Légende comme dans la figure III.16.

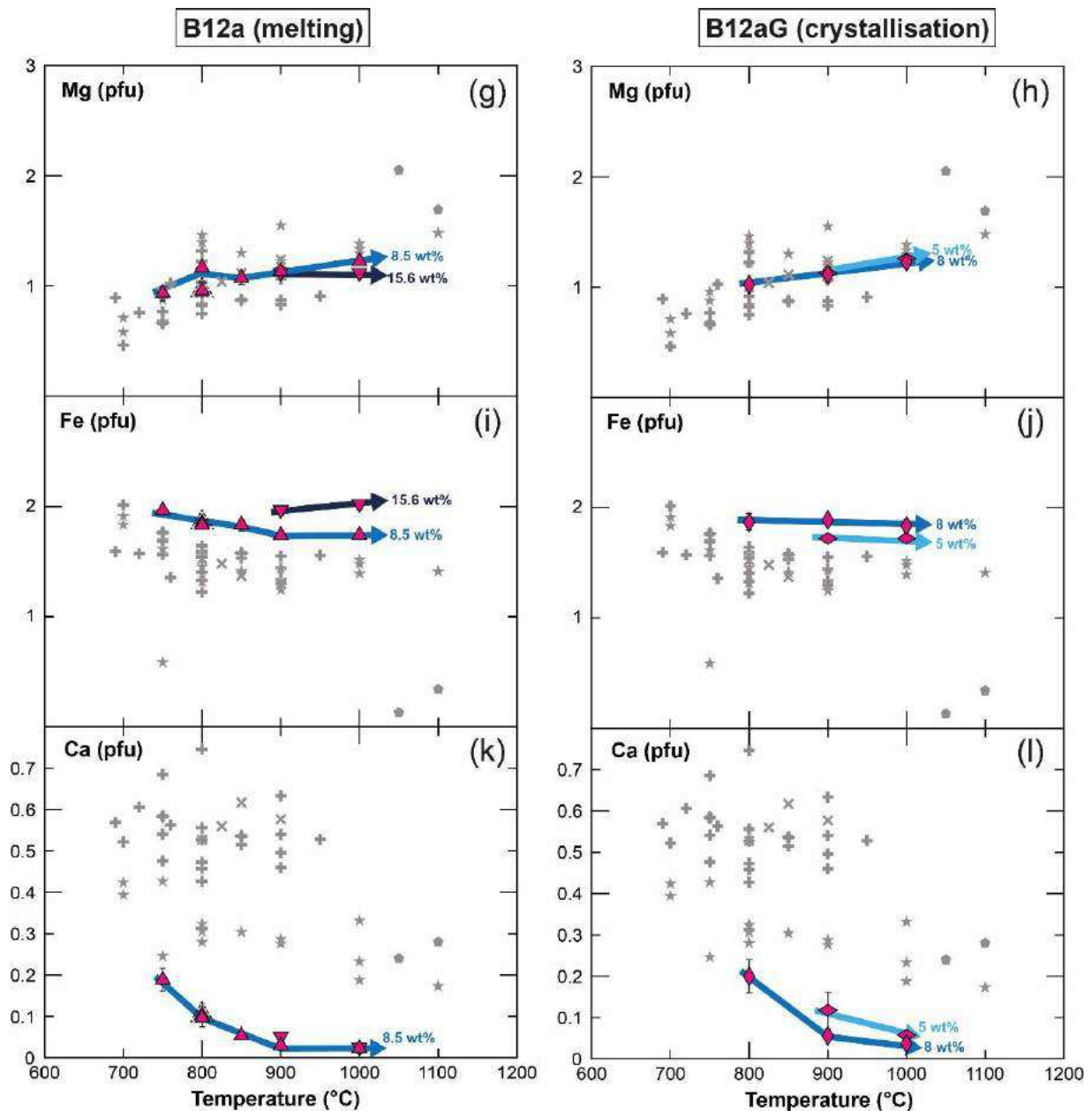


Figure III.17 (suite) : Variations des teneurs en Mg, Fe et Ca (p.f.u ; normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température pour les grenats produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). Légende comme dans la figure III.16.

b) Tourmaline

On observe de la tourmaline uniquement dans l'échantillon PEL62s. Sa composition consiste en une solution solide entre un pôle dravite (42.7 %) et un pôle schorl (42.1 %) à laquelle s'ajoute une légère composante elbaïte (15.2 %). Elle est relativement riche en TiO₂ (0.99 wt%) et a un Mg# de 52.9.

c) Phengite et biotite

Les phengites sont présentes dans les expériences de fusion (B12a) à 750 et 800°C et dans les expériences de cristallisation à 800°C (B12aG + 8 wt% H₂O) et 900°C (B12aG + 5 wt% H₂O). Les biotites sont présentes uniquement dans les expériences de cristallisation à 800°C (B12aG + 8 wt% H₂O) et 900°C (B12aG + 5 wt% H₂O).

Pour les **expériences de fusion (B12a)**, les phengites sont particulièrement riches en Si (3.20 – 3.24 ; pfu) et Al (2.28 – 2.41 ; pfu) – Figure III.18a. Leur Mg# est compris entre 58 et 63 (Figure III.18c). Avec l'**augmentation de la température (H₂O fixée)**, on note une diminution des teneurs en Si (pfu), Al (pfu) et Na (pfu) et une augmentation des teneurs en Mg (pfu), Fe (pfu) et du Mg# (Figure III.18c). Les phengites formées dans l'expérience PEL62s (B12a + garnet seeds ; 800°C) sont plus riches en Al (pfu) et ont un Mg# plus élevé que leur équivalent de l'expérience PEL50 (B12a ; 800°C).

Pour les **expériences de cristallisation (B12aG)**, les phengites sont moins riches en Si (3.17 – 3.19 ; pfu) et Al (2.16 – 2.21 ; pfu) que pour les expériences de fusion (B12a) – Figure III.18a,b. Leur Mg# est également plus bas (~ 55 ; Figure III.18c,d). Les phengites sont riches en TiO₂ (1.4 – 1.9 wt%). Les compositions des phengites pour les expériences PEL56 (5 wt% H₂O ; 900°C) et PEL53 (8 wt% H₂O ; 800°C) sont relativement similaires. Les biotites ont une teneur en Si (pfu) comprise entre 2.81 et 2.89 et une teneur en Al (pfu) comprise entre 1.56 et 1.64 (Figure III.18b). Leur Mg# est compris entre 56 et 60 (Figure III.18e). Elles sont très riches en TiO₂ (2.55 à 3.54 wt %). Les biotites de l'expérience PEL56 (5 wt% H₂O) sont globalement plus riches en Si, Ti, Al (pfu) et plus pauvres en Mg et Fe (pfu) que les biotites de l'expérience PEL53 (8 wt% H₂O).

d) Autres phases

Les staurotides sont présentes en tant que microlites ou fines baguettes dans certaines expériences à basse température ($T \leq 900^\circ\text{C}$). Le Mg# des staurotides est compris entre 30 et 36. Elles sont riches en fer (FeO* compris entre 12 et 16 wt%). Les monazites ne sont présentes que pour les expériences à basse température (jusque 800°C pour B12a et B12aG + 8 wt% H₂O ; jusque 900°C pour B12aG + 5 wt% H₂O). Elles sont riches en Ce. Pour les expériences de fusion (B12a), on note la présence de sulfures pour toute la gamme de température étudiée. D'autres phases riches en éléments volatils (carbonates, sels) sont présentes pour les expériences de fusion (B12a) à haute température (voir section III.1.3.2e).

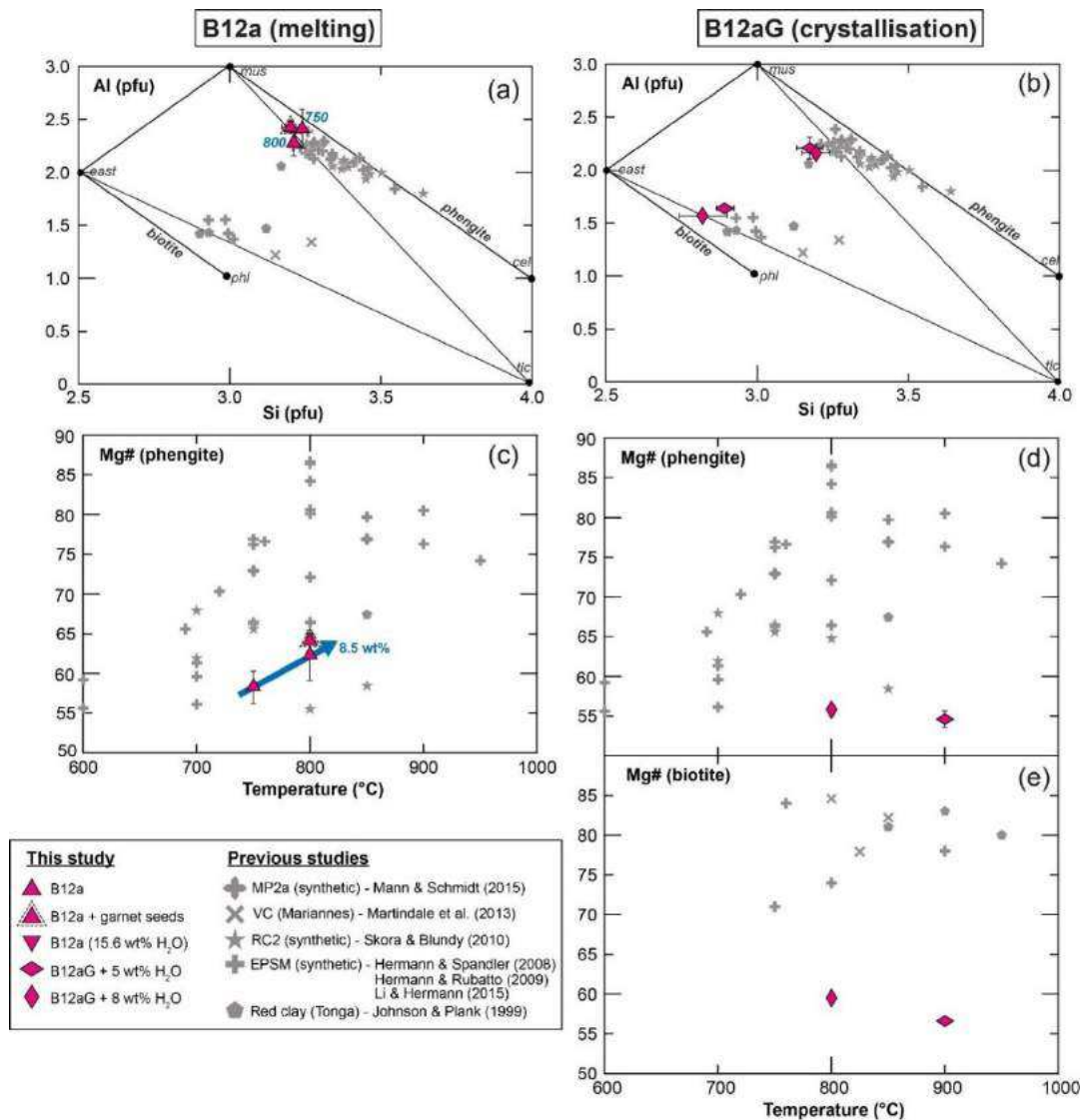


Figure III.18 : Compositions en éléments majeurs des phengites et des biotites produites lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). (a,b) Teneurs en Al en fonction du Si (p.f.u ; normalisation à 11 oxygènes) – figure d’après Thomsen & Schmidt (2008b). (c,d,e) Variations du Mg# dans les phengites et les biotites en fonction de la température.

e) Verres silicatés

Les compositions des verres silicatés normalisées à 100% (base anhydre) sont reportées dans les tableaux de l’annexe 2 (fusion B12a) et de l’annexe 3 (PEL62s + cristallisation B12aG).

Les verres silicatés obtenus pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) sont riches en silice ($\text{SiO}_2 \sim 74.5 - 79 \text{ wt}\%$). Ils ont majoritairement une composition granitique. Seuls les échantillons PEL71 (B12a, 750°C) et PEL62s (B12a + garnet seeds,

800°C) ont une composition trondhjémitique (Figure III.19a). Les verres silicatés sont majoritairement hyperalumineux (Figure III.19c,d).

Avec l'**augmentation de la température (H₂O fixée)**, les compositions des verres silicatés tendent vers le pôle orthoclase (dans les projections Ab-An-Or ; Figure III.19a,b). Pour les expériences de fusion (B12a), on note également une augmentation du pôle anorthite (Figure III.19a). Pour toutes les expériences, l'indice de saturation en alumine (A/CNK) augmente quand le degré d'alcalinité (NK/A) diminue avec l'augmentation de la température (Figure III.19c,d). Le rapport K/Na augmente tandis que le Mg# et le X_{Ca} diminuent avec la température (Figure III.20). Les teneurs en TiO₂, FeO* et MgO augmentent avec la température quand les teneurs en Al₂O₃ et Na₂O diminuent (Figure III.21). Les teneurs en CaO restent relativement stable avec l'augmentation de la température à l'exception de l'expérience PEL53 (B12aG + 8 wt% H₂O ; 800°C) qui est particulièrement enrichie en calcium (CaO = 1.01 ± 0.05 wt%) – Figure III.21k,l. Les teneurs en K₂O augmentent jusqu'à 800-850°C (fusion B12a) ou 900°C (cristallisation B12aG) puis diminuent avec l'augmentation de la température (Figure III.21o,p). L'augmentation des teneurs en TiO₂, FeO et MgO est liée à la diminution des proportions de rutile et de grenat avec l'augmentation de la température. Les variations en K₂O et l'augmentation du caractère potassique avec la température sont liées à la déstabilisation des phases micacées (phengite et biotite). Enfin, la diminution des teneurs en Na₂O, K₂O (pour T > 850°C) et Al₂O₃ s'explique par un effet de dilution avec l'augmentation du taux de fusion.

Avec l'**augmentation de la teneur en H₂O (T fixée)**, l'indice de saturation en alumine (A/CNK) diminue quand le degré d'alcalinité (NK/A) augmente pour les expériences de fusion B12a. On observe le comportement inverse pour les expériences de cristallisation B12aG (augmentation du rapport A/CNK et diminution du rapport NK/A avec l'ajout d'eau) – Figure III.19c,d. Pour toutes les expériences, on constate une augmentation du Mg# dans les verres silicatés avec l'augmentation de la teneur en eau (Figure III.20c,d). La teneur en SiO₂ diminue pour les expériences de fusion (B12a) tandis qu'elle augmente pour les expériences de cristallisation (B12aG) avec l'augmentation de la teneur en eau – Figure III.21a,b. Pour les expériences de cristallisation (B12aG), on observe une nette augmentation des teneurs en FeO*, MgO et CaO avec l'ajout d'eau (Figure III.21f,h,l). Les teneurs en alcalins (Na₂O et K₂O) diminuent pour les expériences de cristallisation (B12aG) alors qu'elles augmentent pour les expériences de fusion (B12a) avec l'ajout d'eau (Figure III.21m,n,o,p).

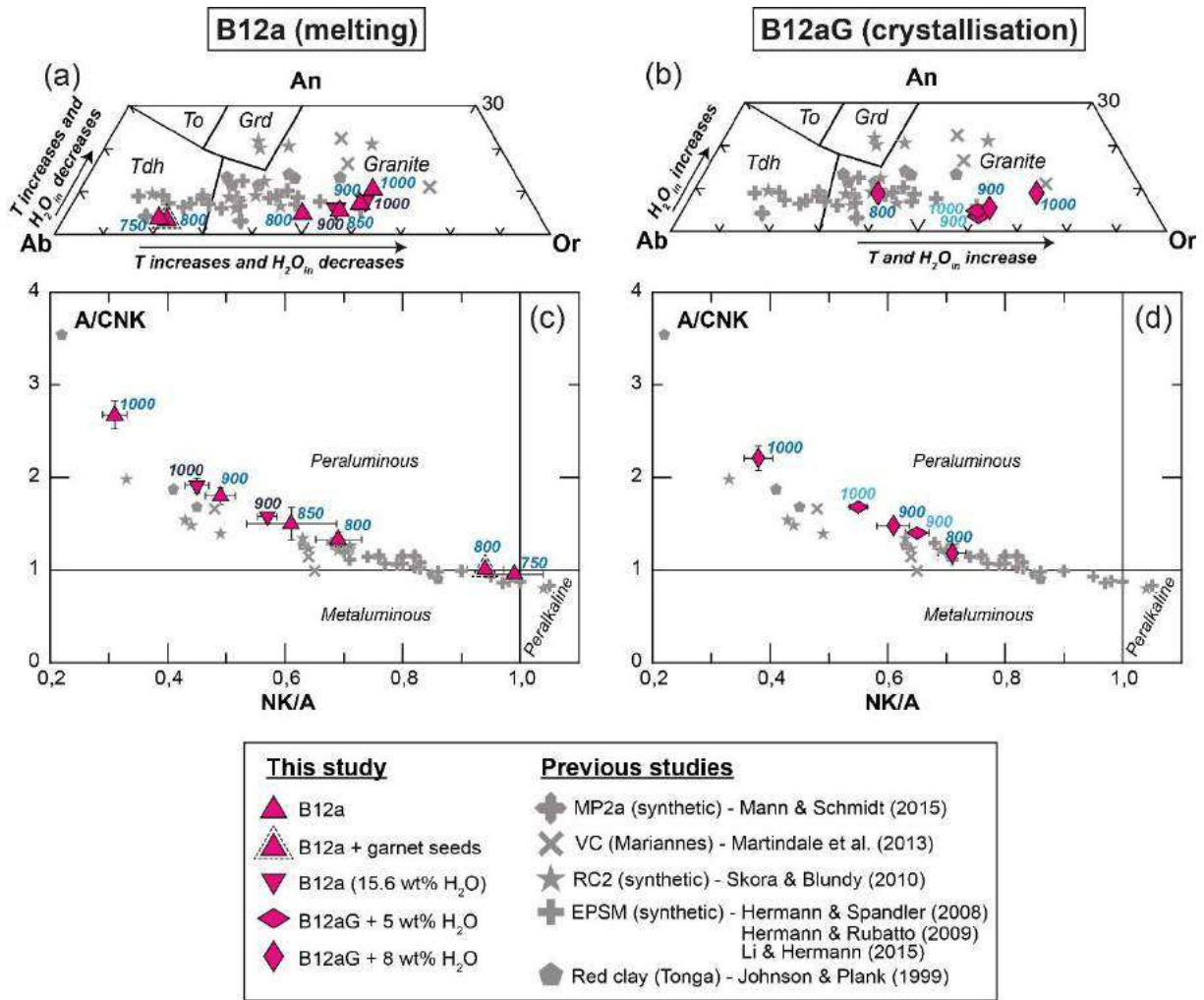


Figure III.19 : Composition en éléments majeurs des verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). (a,b.) triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (c,d) Variations du rapport A/CNK $[Al/(2Ca+Na+K)]$ en fonction du rapport NK/A $[(Na+K)/Al]$ en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhjémite).

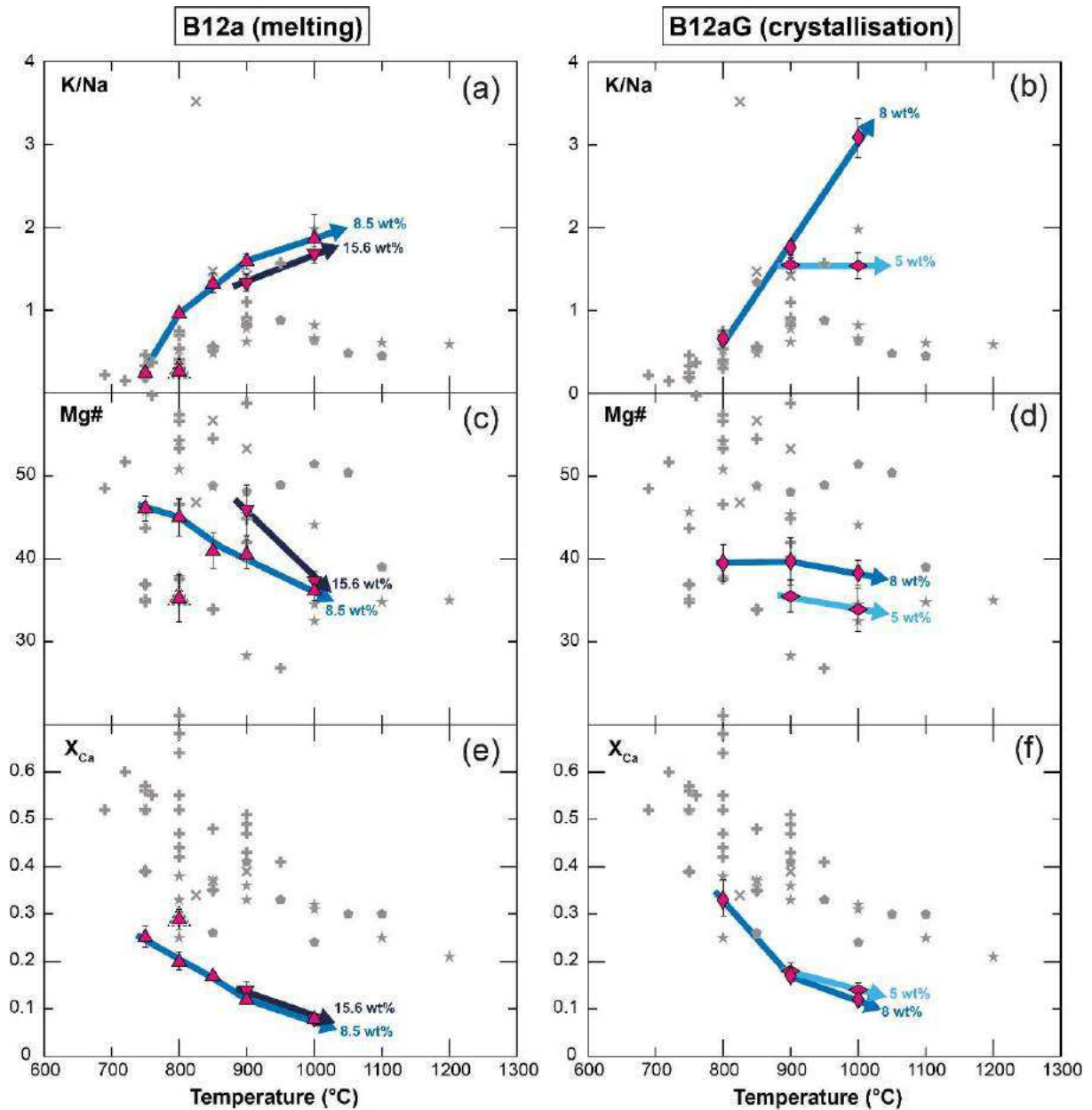


Figure III.20 : Variations des rapports molaires K/Na, Mg# ($[Mg/(Mg+Fe^{tot})] * 100$) et X_{Ca} [$Ca/(Ca+Mg+Fe^{tot})$] en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). Légende comme dans la Figure III.19.

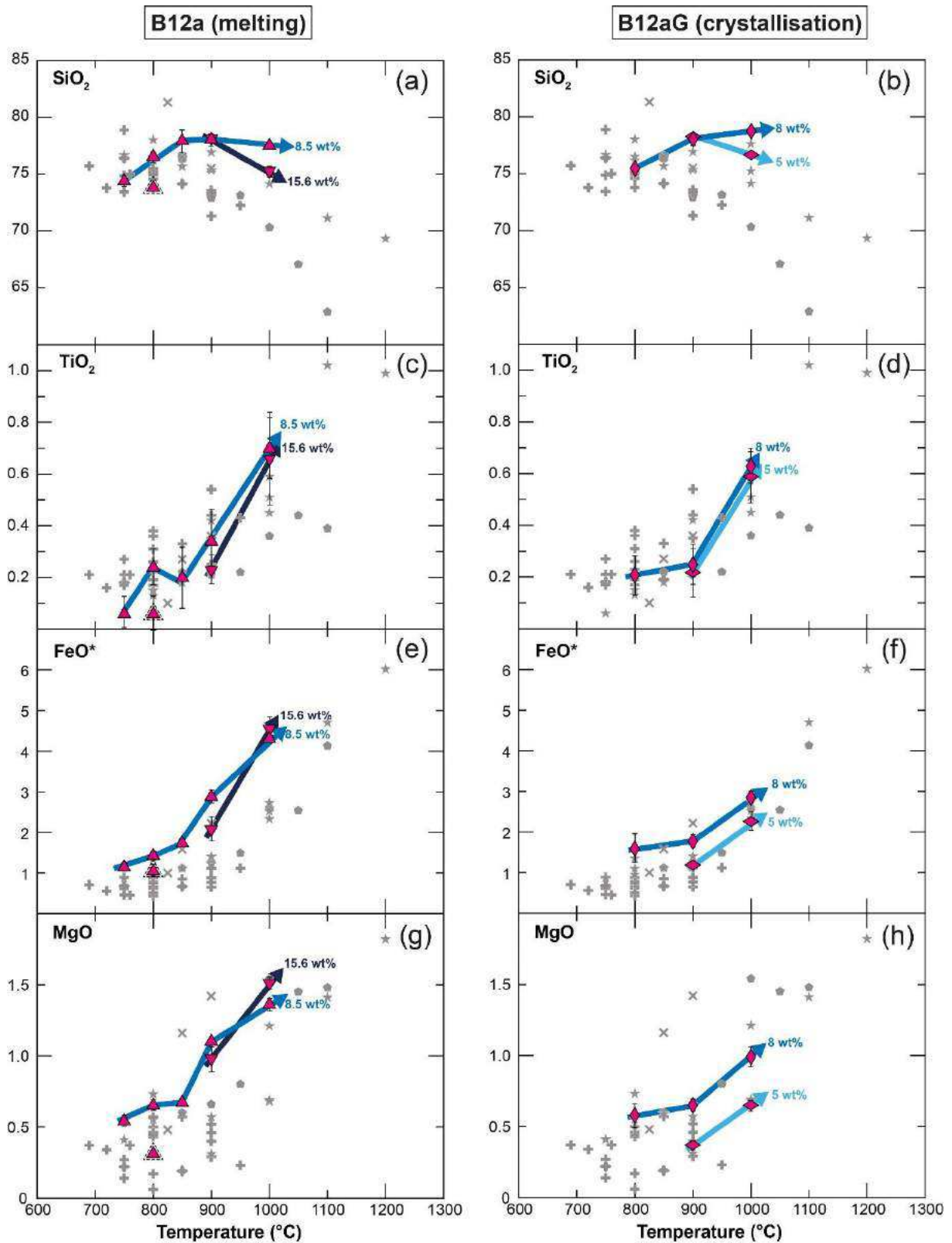


Figure III.21 : Variations des teneurs (wt%) en SiO₂, TiO₂, FeO* et MgO en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). Légende comme dans la Figure III.19.

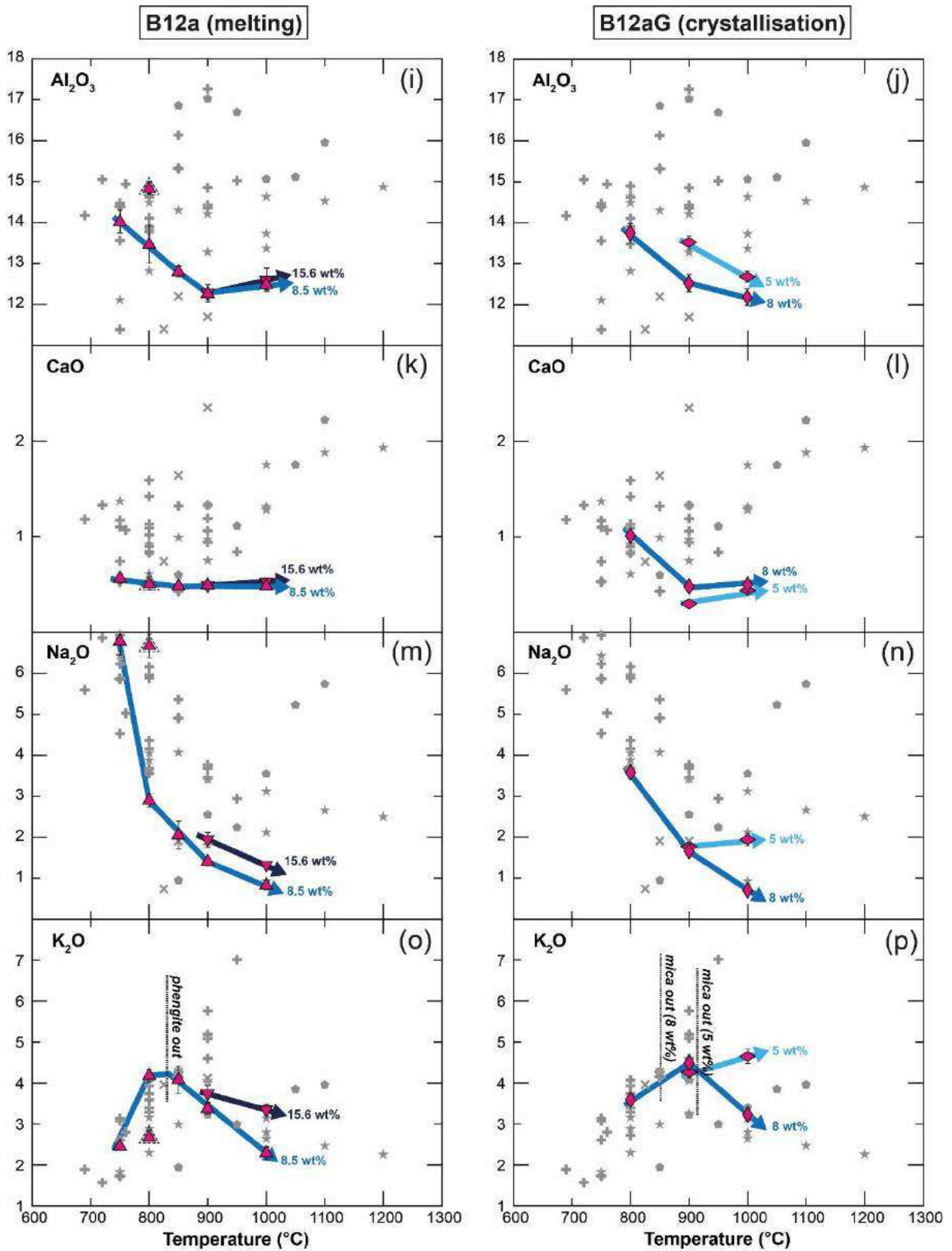


Figure III.21 (suite) : Variations des teneurs (wt%) en Al₂O₃, CaO, Na₂O et K₂O en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). Légende comme dans la Figure III.19.

III.1.2.3 – *Eléments en traces*

Les compositions en éléments en traces des phases expérimentales se trouvent dans les tableaux de l'annexe 2 (fusion B12a) et de l'annexe 4 (cristallisation B12aG - fusion B12a + garnet seeds).

a) Teneurs en éléments en traces des minéraux

La figure III.22 présente les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) des minéraux (grenat, phengite, tourmaline).

Les grenats sont relativement riches en éléments légers (Li, Be, B), actinides (Th, U), Pb, Zr, Hf, MREE, Y et HREE. Ils sont plus appauvris en LILE (Rb, Ba, Sr), LREE et Ti (Figure III.22a,b). Pour les grenats, $(U/Th)_N$ et $(Ta/Nb)_N$ sont supérieurs à 1 (N : rapports normalisés au manteau primitif). On observe une augmentation des teneurs en éléments en traces dans les grenats avec la diminution de la température.

Les phengites sont riches en éléments légers (Li, Be, B), Rb, Ba (jusqu'à 1000 fois plus que dans le manteau primitif pour Rb et Ba), actinides (Th, U), Nb, Ta, K, Pb et Ti. Elles sont appauvries en REE, Sr et Zr (Figure III.22 c,d). La phengite de l'expérience PEL62s (B12a + garnet seeds) est très riche en B (biais dû à la contamination en bore ?). Comme pour les grenats, on observe une légère augmentation des teneurs en éléments en traces dans les phengites avec la diminution de la température.

La tourmaline analysée n'est pas particulièrement riche en éléments en traces excepté B, Pb, LREE, MREE et Ti. Elle est appauvrie en Ba et Zr (Figure III.22e).

b) Teneurs en éléments en traces des verres silicatés

La figure III.23 illustre les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les verres silicatés normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995). Les variations des éléments en traces avec la température sont représentées dans la figure III.24.

Les verres silicatés obtenus pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) partagent des similarités avec les caractéristiques géochimiques des magmas d'arc soit : (1) un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides (Th, U)

et Pb ; (2) des anomalies négatives marquées en HFSE (Nb, Ta, Ti) et ; (3) un enrichissement en LREE par rapport aux HREE.

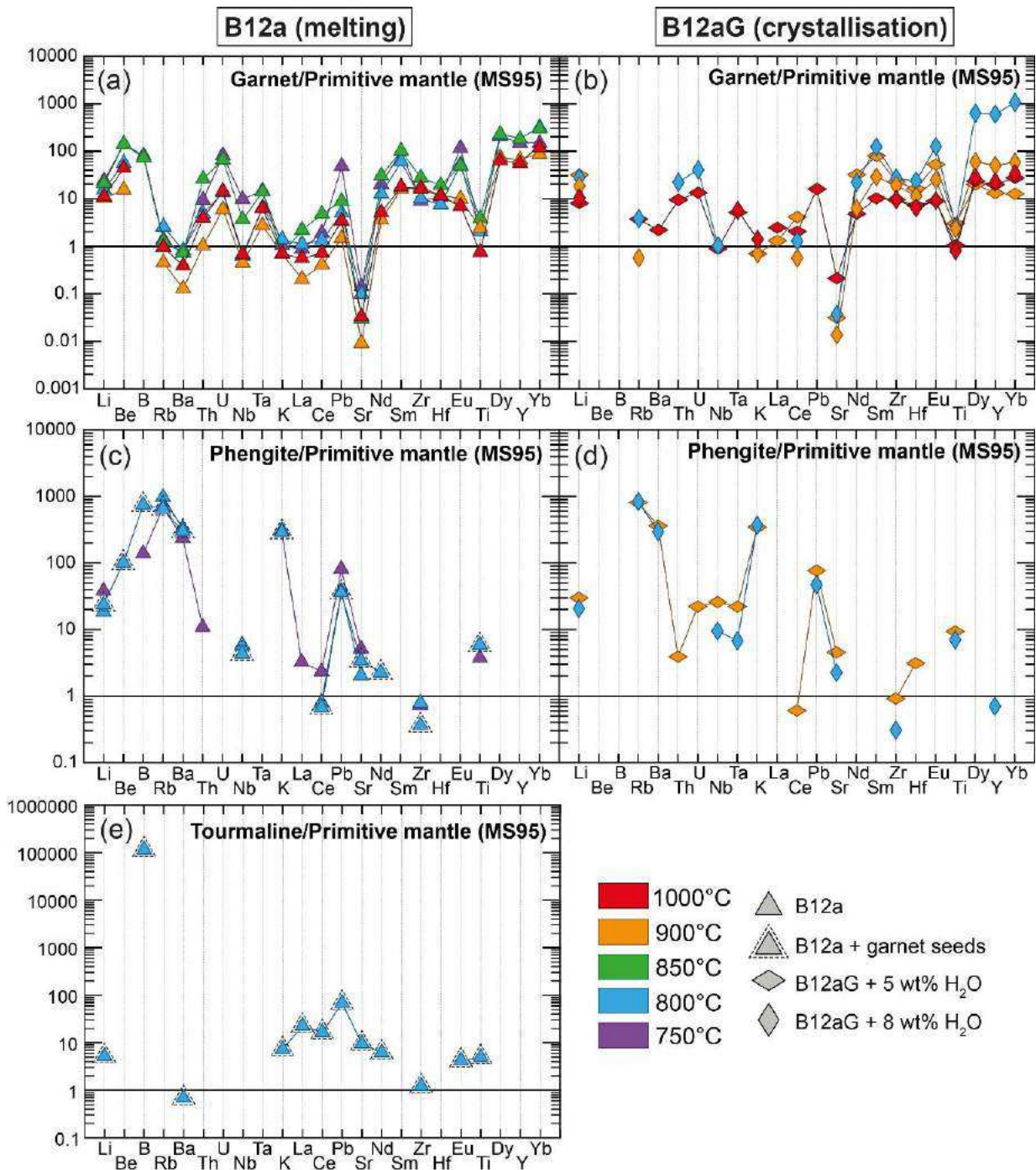


Figure III.22 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG). (a,b) grenat ; (c,d) phengite ; (e) tourmaline.

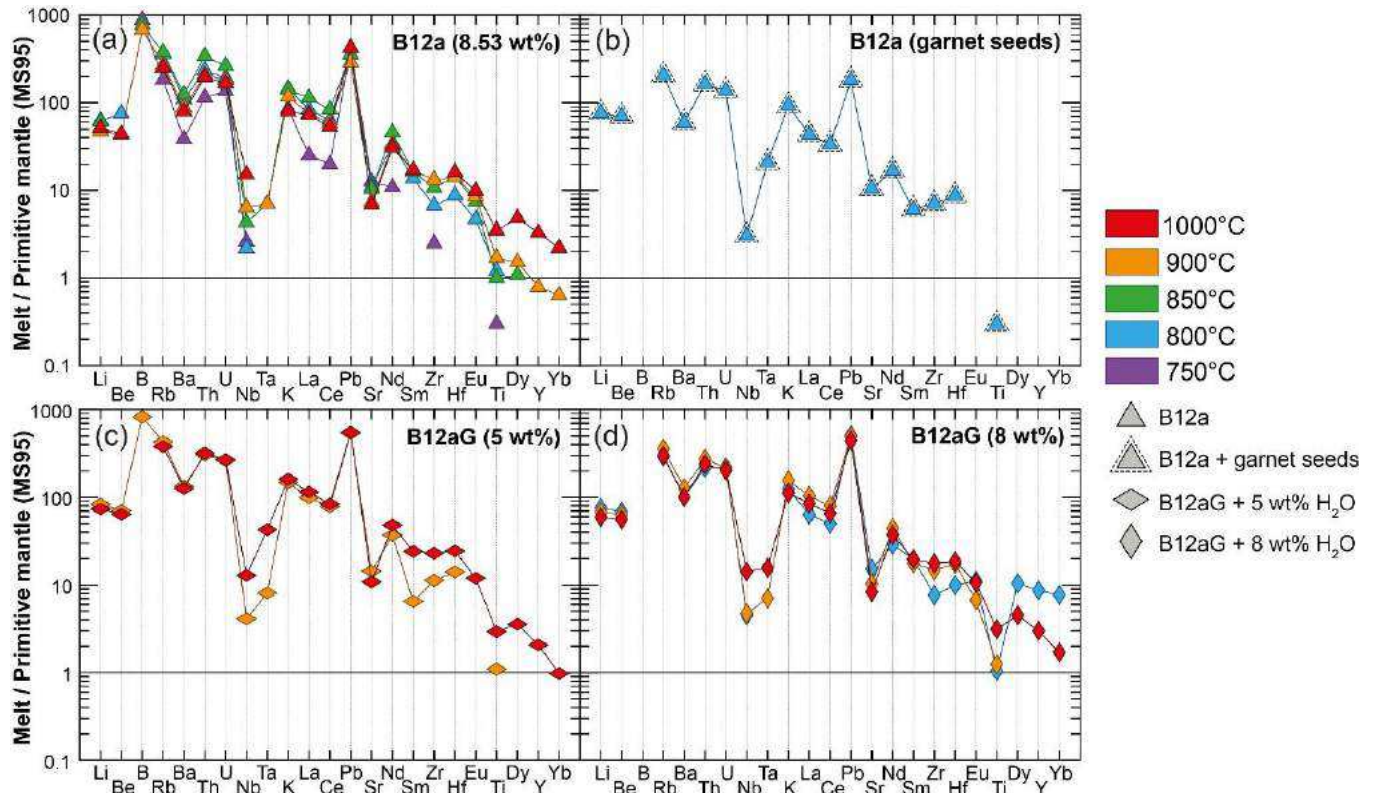


Figure III.23 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

Avec l'augmentation de la température (H_2O fixée), on observe une légère diminution des éléments légers (Li, Be, B ; Figure III.24a,b). Les LILE (Rb, Ba) ont un comportement proche de celui du K_2O (voir section III.1.2.2e), à savoir une augmentation avec un maximum situé autour de 800-850°C (B12a) ou 900°C (B12aG) puis une diminution avec l'augmentation de la température (Figure III.24c,d). Ce comportement est contrôlé par les phases micacées (phengite et biotite). Les teneurs en HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf) augmentent progressivement avec l'augmentation de la température du fait de l'augmentation de la solubilité du rutile et du zircon avec l'augmentation de la température (Figure III.24e,f,g,h). Les teneurs en Sr diminuent progressivement (effet dilution dû à l'augmentation du taux de fusion partielle ; Figure III.24i,j). Les teneurs en Pb restent relativement constantes avec l'augmentation de la température. Enfin, les teneurs en LREE et Th augmentent jusqu'à 800-850°C (B12a) ou 900°C (B12aG) puis diminuent avec l'augmentation de la température. Ce comportement est lié à la présence de monazite dans les expériences à basse température ($T < 850^\circ C$ pour B12a et $T \leq 900^\circ C$ pour B12aG ; Figure III.24k,l,o,p).

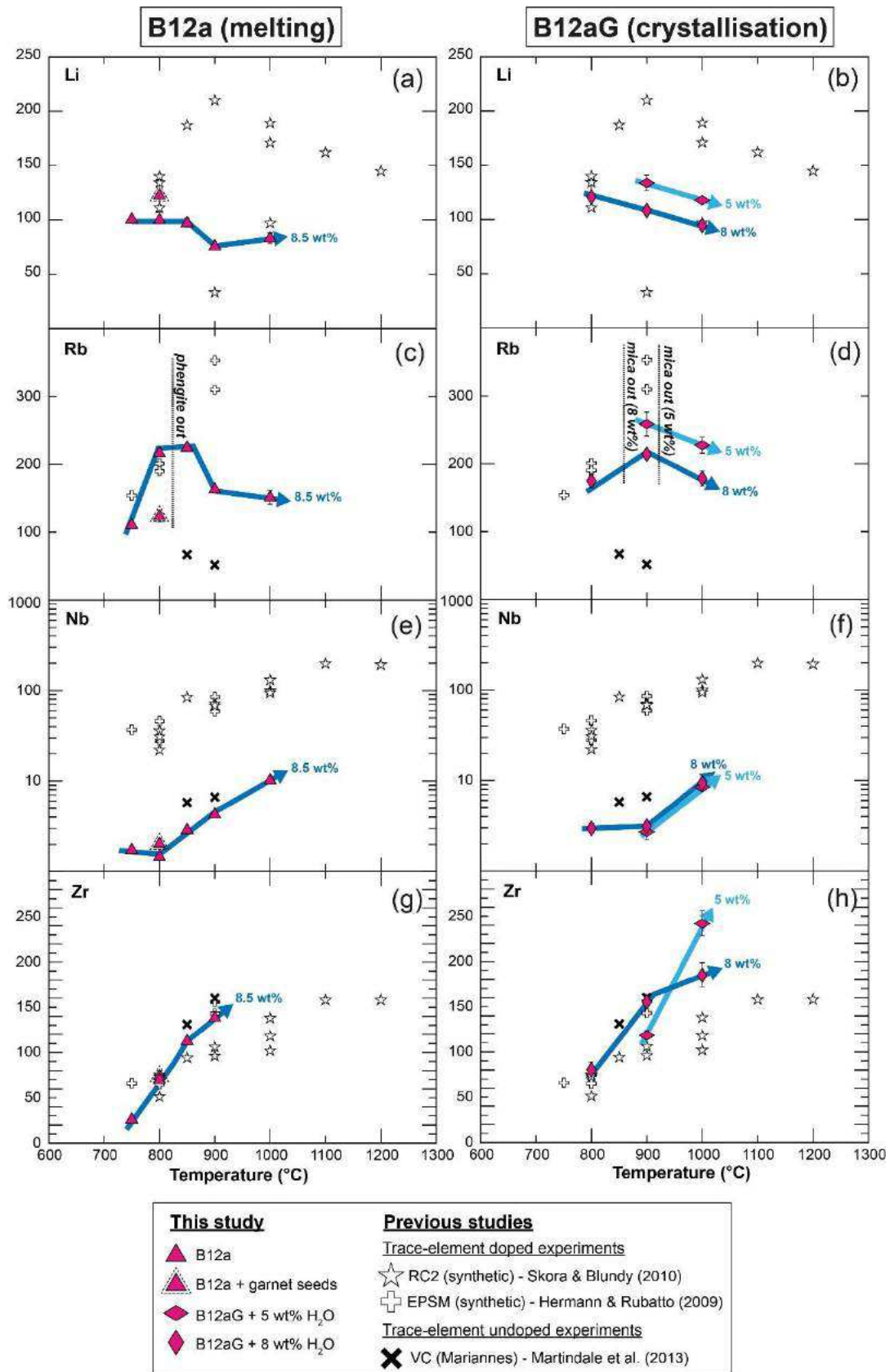


Figure III.24 : Variations des teneurs (ppm) en Li, Rb, Nb, Zr en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

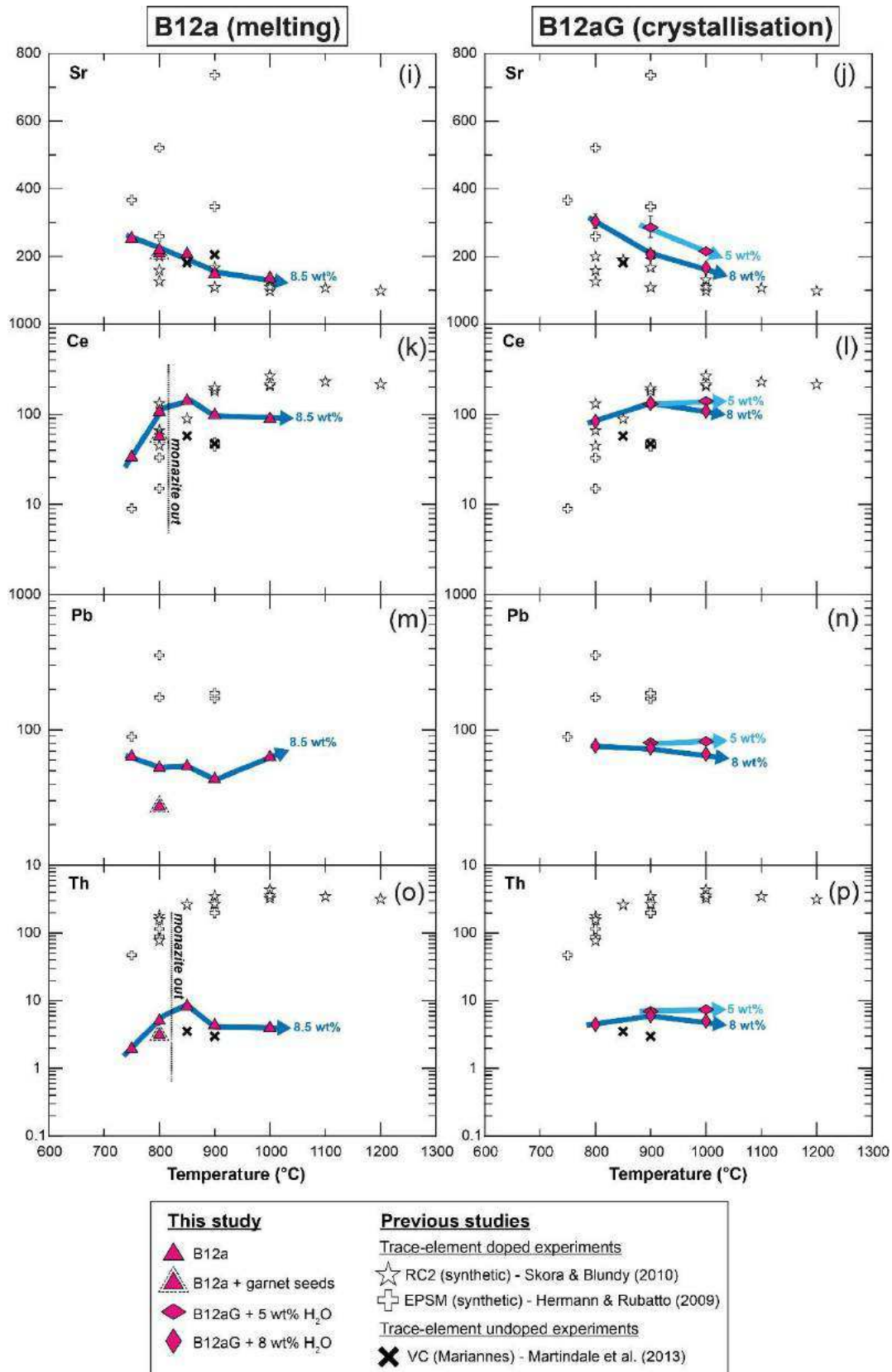


Figure III.24 (suite) : Variations des teneurs (ppm) en Sr, Ce, Pb, Th en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

Avec l'**augmentation de la teneur en H₂O (T fixée)**, on observe globalement un effet de dilution lié à l'augmentation du taux de fusion partielle qui conduit à une diminution des teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés (Figure III.24). La seule exception concerne les teneurs en HFSE qui peuvent être légèrement plus élevés pour les expériences à 8 wt% H₂O que pour les expériences à 5 wt% H₂O (Figure III.24e,f,g,h).

c) Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté

Les figures III.25, III.26 et III.27 représentent le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre les minéraux (respectivement grenat, tourmaline et phengite) et le verre silicaté. Les données de coefficients de partage sont listées dans les tableaux III.04 ($D^{\text{grenat/melt}}$), III.06 ($D^{\text{tourmaline/melt}}$) et III.07 ($D^{\text{phengite/melt}}$) – voir section III.1.3.4c.

Les grenats (Figure III.25) incorporent préférentiellement les HREE (Dy, Yb) et l'Y. Pour les expériences à basse température ($T \leq 900^\circ\text{C}$), les grenats peuvent également incorporer des MREE (Sm, Eu) et du Zr. Les LILE (Rb, Ba, Sr) sont fortement incompatibles. On observe une augmentation des coefficients de partage ($D^{\text{grenat/melt}}$) avec la diminution de la température. Le grenat fractionne certains rapports d'éléments en traces : Zr est plus compatible que Hf ; U est moins incompatible dans le grenat que Th ; Ta est moins incompatible que Nb (Figure III.25).

La tourmaline n'est présente que pour l'échantillon PEL62s (B12a + garnet seeds ; 800°C). La plupart des éléments en traces, excepté B, ne sont pas compatibles avec la tourmaline (Figure III.26). Sr, La, Ce, Pb, Nd sont modérément incompatibles. Ba est très incompatible.

Les phengites (Figure III.27) incorporent préférentiellement Rb, Ba, Nb, Ta et Ti. Les REE sont très incompatibles. Les éléments légers sont faiblement incompatibles excepté Be pour l'expérience B12a + garnet seeds (PEL62s). Comme pour le grenat, on observe une augmentation des coefficients de partage ($D^{\text{phengite/melt}}$) avec la diminution de la température. La phengite est responsable du fractionnement de plusieurs rapports d'éléments en traces : Ba est plus compatible dans la phengite que Rb ; Nb est plus compatible que Ta ; U est moins incompatible que Th ; Hf est moins incompatible que Zr.

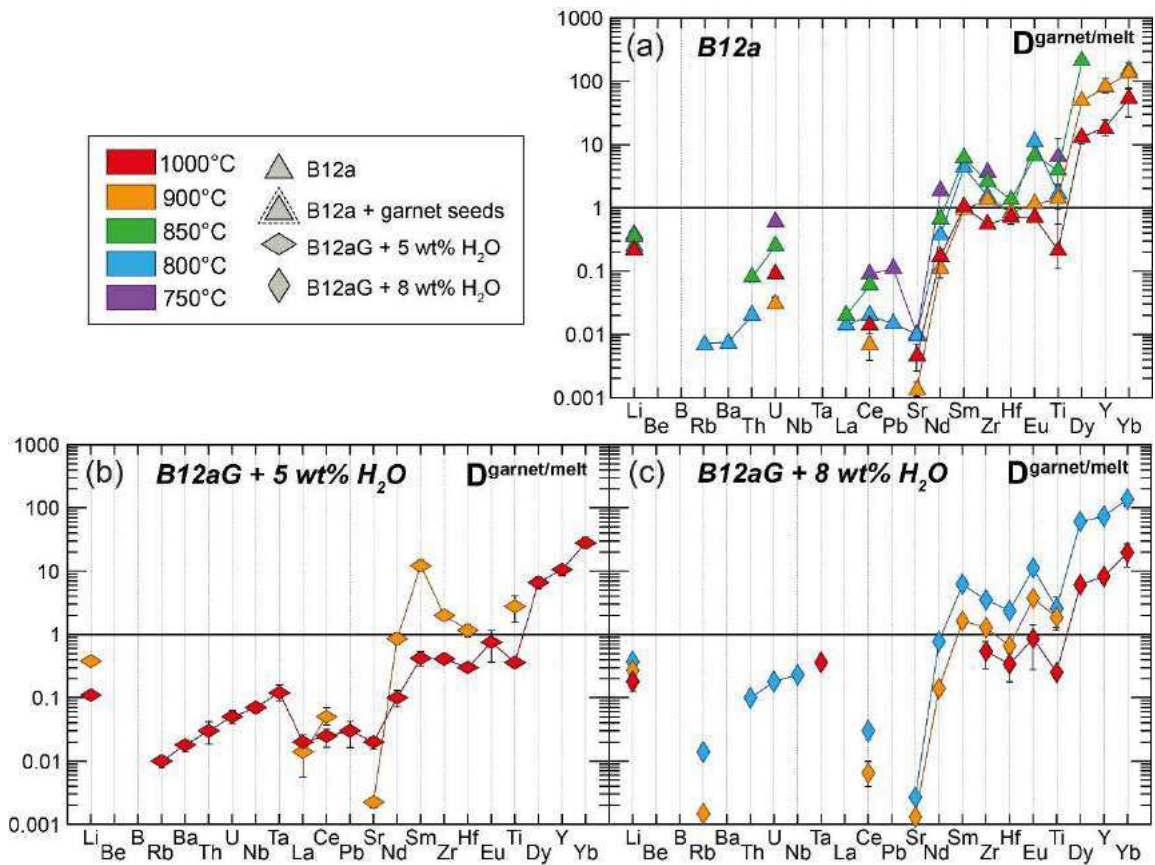


Figure III.25 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté ($D^{\text{garnet/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

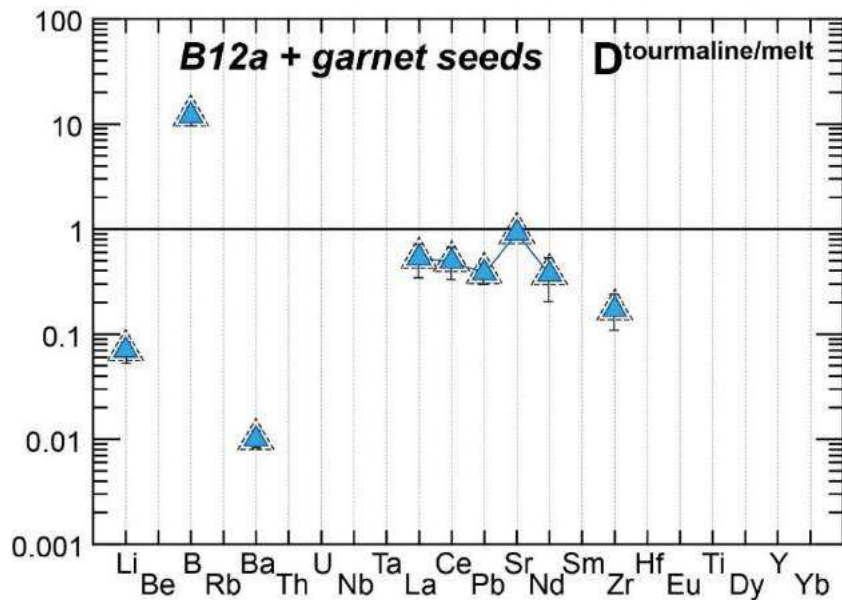


Figure III.26 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la tourmaline et le verre silicaté ($D^{\text{tourmaline/melt}}$) pour les expériences de fusion B12a + garnet seeds.

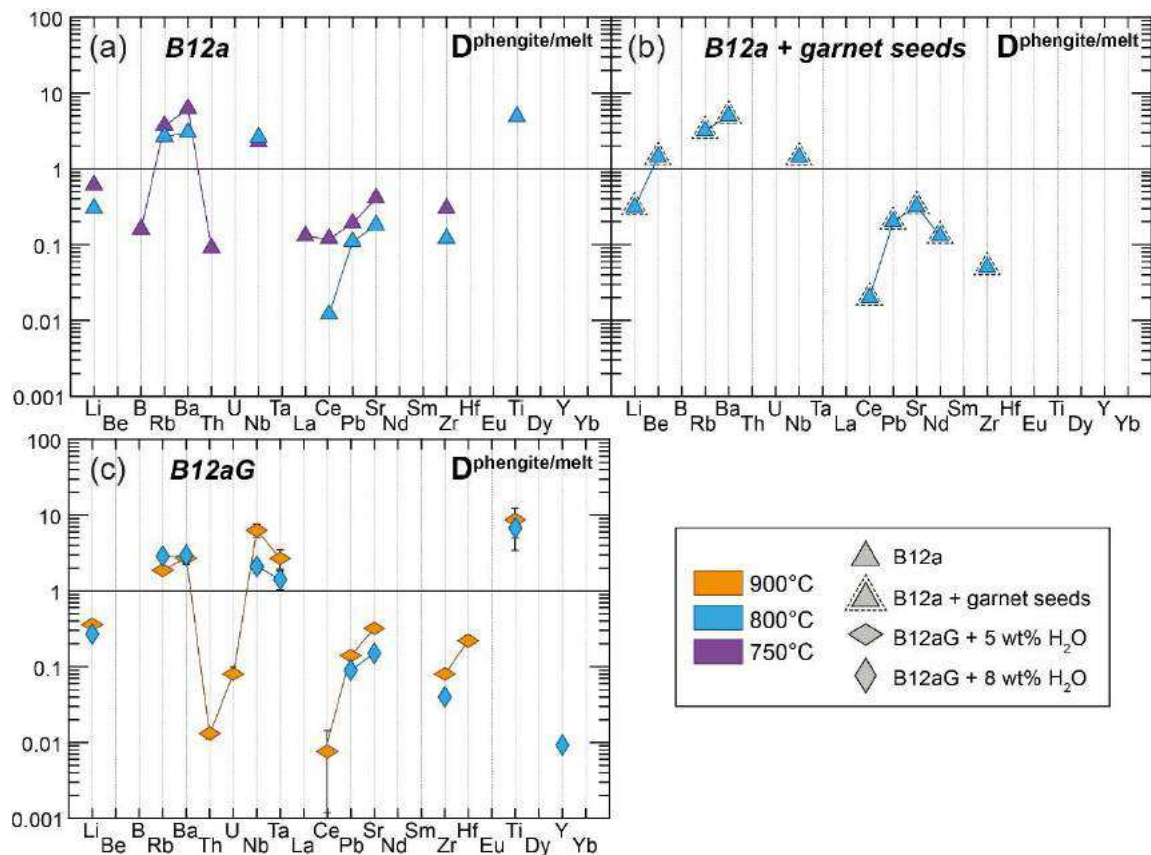


Figure III.27 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la phengite et le verre silicaté ($D^{\text{phengite/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

d) Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ

La figure III.28 représente le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre le verre silicaté et le produit de départ. Globalement, on observe un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides, Pb et LREE dans les verres silicatés par rapport au produit de départ et un appauvrissement en HFSE (Nb, Ta, Ti, Zr, Hf) et HREE dans les verres silicatés par rapport au produit de départ. Les données de partage ($D^{\text{melt/starting bulk}}$) sont répertoriées dans les tableaux III.09 (B12a) et III.10 (B12aG) – voir section III.1.3.4d.

Les coefficients de partage $D^{\text{melt}/\text{starting bulk}}$ diminuent avec la diminution de la température. Pour les expériences à basse température, on observe une accentuation des anomalies négatives en HFSE liée à la présence de rutile (Nb, Ta, Ti), zircon (Zr, Hf) et micas (Nb, Ta, Ti). Les appauvrissements marqués en Ba, Th, La, Ce et Nd pour l'échantillon PEL71 (B12a ; 750°C) sont liés à la présence de phengite (qui incorpore préférentiellement Ba) et de monazite (LREE, Th). L'appauvrissement marqué en HREE dans les verres silicatés est lié à la présence de grenat.

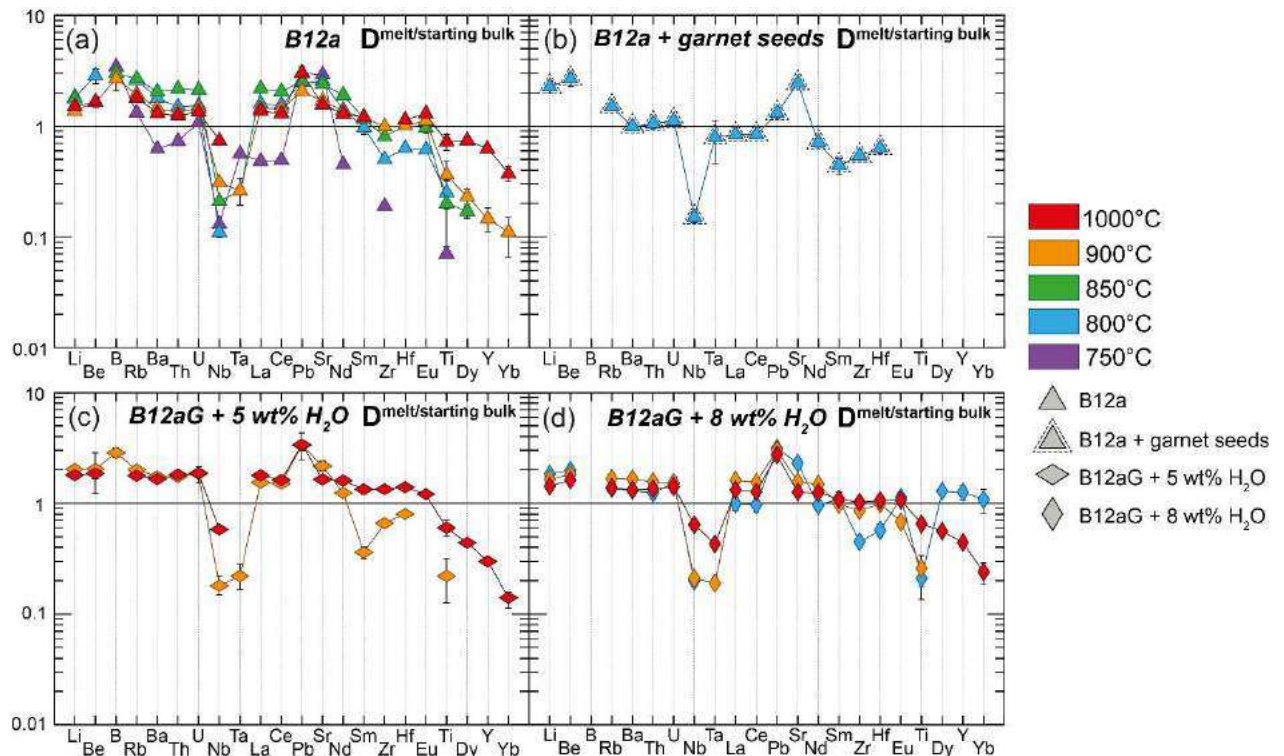


Figure III.28 : Teneurs en éléments en traces des verres silicatés normalisées au produit de départ ($D^{\text{melt}/\text{starting bulk}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG).

III.1.3 - Résultats obtenus pour les expériences dopées en soufre

Cette partie s'axe sur l'effet du soufre lors des expériences de fusion et de cristallisation à partir de la composition pélitique. Les expériences non dopées en soufre (symboles colorés en rose sur les figures) présentées précédemment servent de référence.

Les résultats obtenus pour les expériences de fusion de la pélite (B12a + S / B12a + H₂SO₄ – 900°C) font l'objet d'un article en préparation pour la revue *Journal of Petrology*. Les tableaux de composition des phases pour ces expériences sont regroupés dans l'annexe 2. Les tableaux de composition pour les autres expériences (expériences de fusion + garnet seeds, expériences de cristallisation) sont reportés dans l'annexe 3.

III.1.3.1 – Effet du soufre sur les assemblages de phases

a) Expériences de fusion B12a + S

L'effet du soufre pour les expériences de fusion (B12a – 8.53 wt% H₂O) est illustré dans les figures III.29, III.30 et III.31 et dans la figure III.32 pour les expériences B12a + garnet seeds. L'ajout de soufre élémentaire a un effet majeur sur les relations de phases.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe l'apparition de baguettes de biotite (absente dans le système non dopé en soufre) à 750 et 800°C (Figure III.29b,c). La proportion massique de biotite augmente avec l'ajout de soufre alors que la proportion massique de phengite diminue (Figure III.30 et III.32). La phengite est totalement absente pour les expériences de fusion (B12a 8.53 wt% H₂O) dopées en soufre à 800°C (Figures III.30 et III.31). L'ajout de soufre conduit à une forte diminution de la proportion de grenat mais à une légère augmentation de leur taille (Figures III.30 et III.32). Le grenat disparaît totalement pour les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} à 900 et 1000°C (échantillons **PEL14** et **PEL37** ; Figures III.29e,f, III.30 et III.31). Il n'est présent qu'en très faible quantité pour les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} dans les autres expériences (Tableaux III.01 et III.02). L'orthopyroxène (minéraux automorphes prismatiques) apparaît dans les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} à 850 et 900°C (échantillons **PEL79** et **PEL14** ; Figures III.29d,e, III.30 et III.31). La proportion massique de disthène augmente progressivement avec l'ajout de soufre (Figures III.30 et III.32). L'ajout de soufre semble favoriser la cristallisation du disthène car un large cristal de disthène est visible dans l'expérience **PEL73** (750°C – 2.1 wt% S_{in} ; Figure III.29a) alors que les échantillons de la même série (PEL71 et PEL72) ne présentaient que de la staurotite comme phase aluminosilicatée. L'effet du soufre sur le taux de fusion partielle (i.e. la proportion massique de verre silicaté) n'est pas clair pour les expériences à basse température. A 750°C, la proportion de liquide saturé en phengite augmente avec l'ajout de soufre. On observe un effet inverse à 800°C, dans le domaine de stabilité de la biotite (Figure III.30). En revanche, à haute température (T > 850°C), l'ajout de soufre favorise la production de liquide silicaté (Figure III.30). Le verre silicaté présente une densité de vésicules légèrement plus importante pour les expériences dopées en soufre que pour les expériences non dopées. La proportion massique de sulfures (pyrrhotite) augmente avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée. Il faut noter que les expériences à 800 et 1000°C ont été réalisées dans des conditions plus réduites ($f_{O_2} \sim \text{FMQ-NNO}$). La proportion de pyrrhotites pour ces expériences est donc naturellement plus élevée. De même, il est possible que la proportion de biotite soit

excessive (par rapport à la phengite) pour l'expérience à 800°C par rapport à ce qu'elle aurait pu être si elle avait été réalisée dans des conditions plus oxydantes (i.e. $fO_2 \sim NNO-NNO+1$).

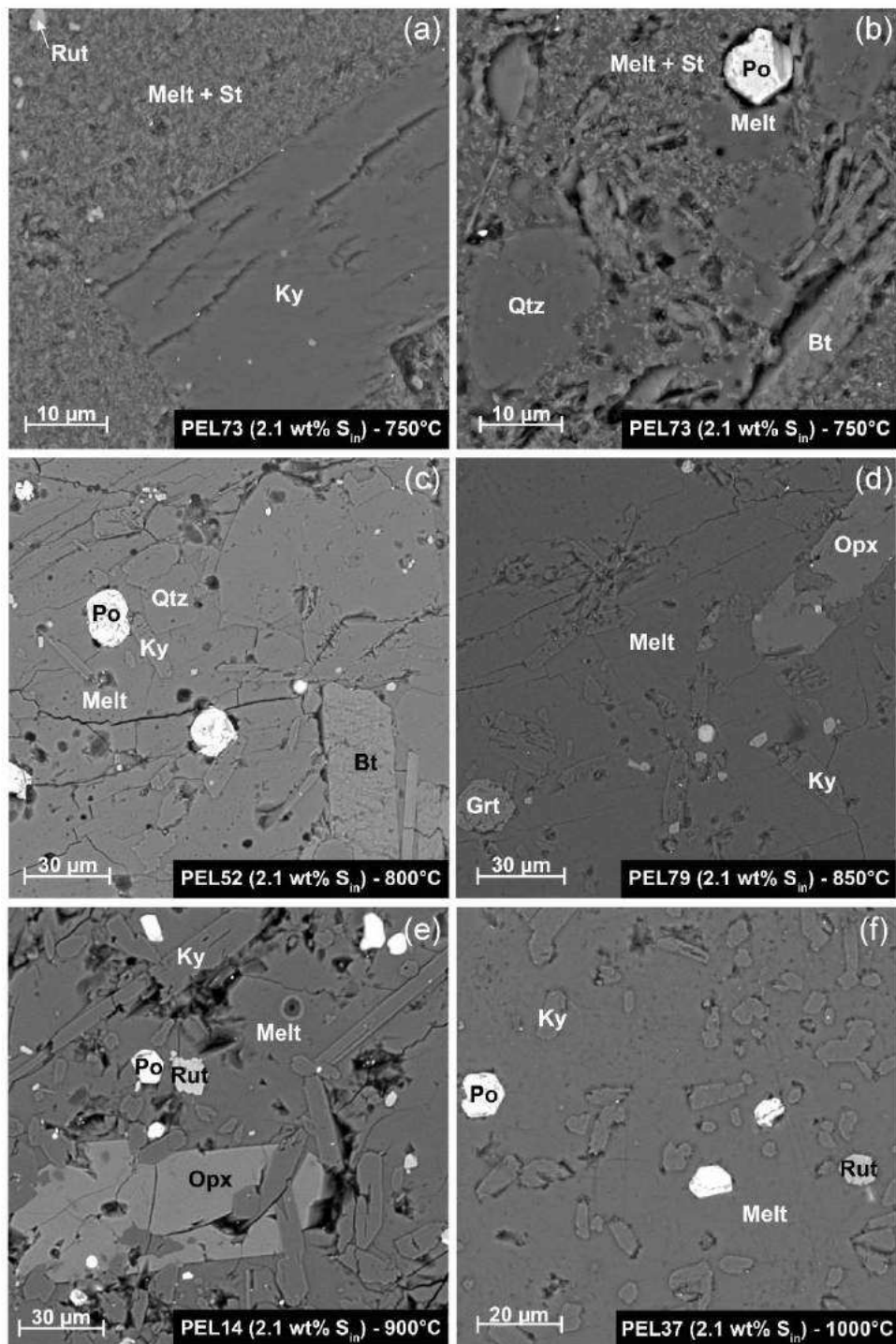


Figure III.29 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites lors de la fusion du sédiment pélitique B12a dopé à 2.1 wt% S élémentaire (a,b) 750°C, (c) 800°C, (d) 850°C, (e) 900°C et (f) 1000°C. Abréviations : Melt (liquide silicaté), St (staurotide), Qtz (quartz), Grt (grenat), Rut (rutile), Ky (disthène), Bt (biotite), Po (pyrrhotite), Opx (orthopyroxène).

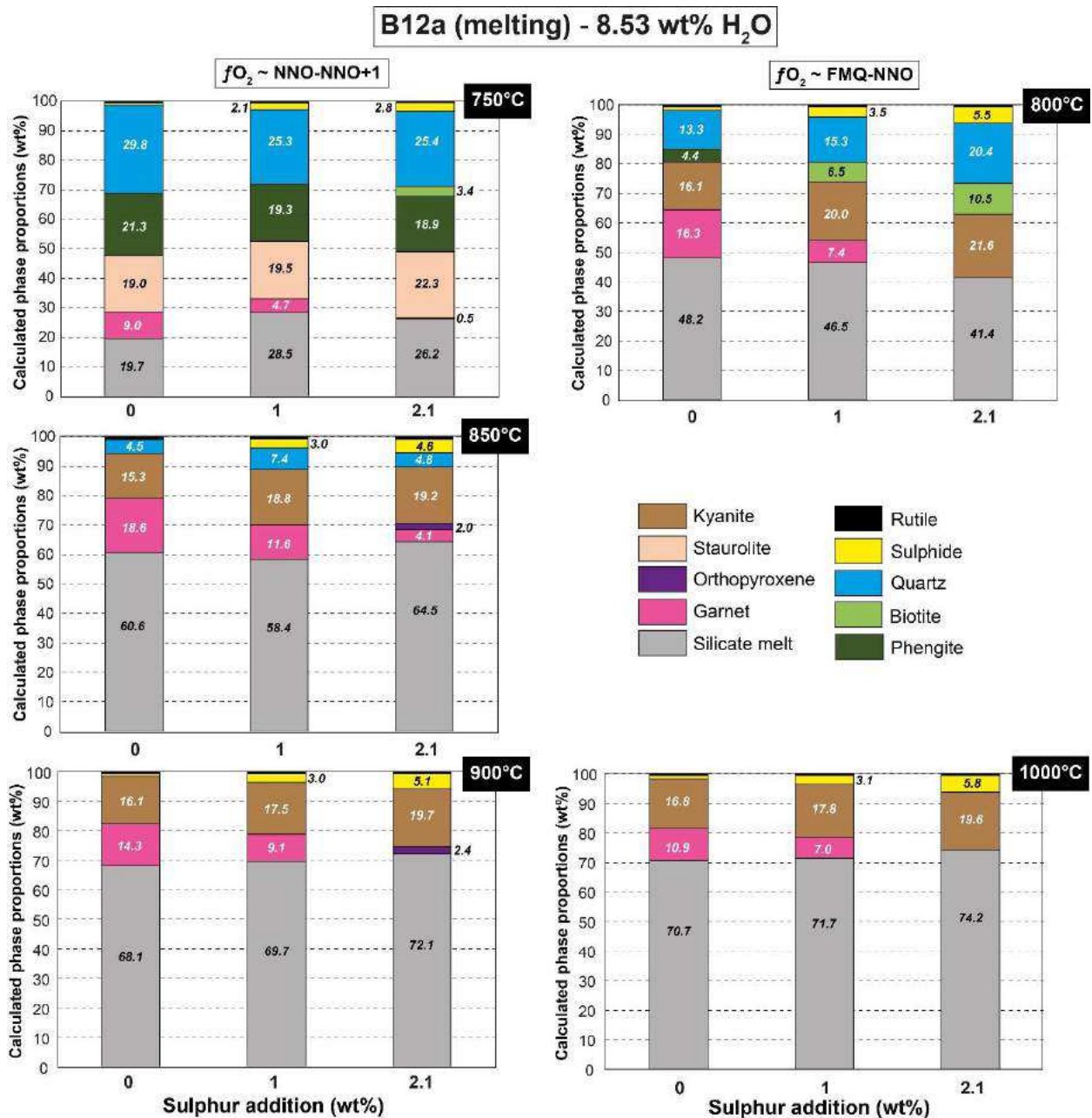


Figure III.30 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de fusion B12a + S montrant l'effet de l'ajout de soufre sur la nature et la proportion des phases. Pour les séries d'expériences réalisées à 750, 850 et 900°C, les capsules ont été tassées avec de la poudre de MgO (conditions relativement oxydantes autour de NNO-NNO+1). Pour les séries d'expériences réalisées à 800 et 1000°C, les capsules ont été tassées avec de la poudre de BN (conditions peu oxydantes autour de FMQ-NNO).

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, la proportion massique de micas diminue. Pour les expériences de fusion dopées en soufre, la phengite disparaît entre 750 et 800°C au profit de la biotite (Figure III.30 et III.31). La biotite disparaît entre 800 et 850°C. La proportion de grenat augmente entre 750 et 850°C puis diminue avec l'augmentation de la

température (Figure III.30). Pour les expériences dopées à 2.1 wt% S, le grenat disparaît entre 850 et 900°C (Figures III.30 et III.31). L'orthopyroxène apparaît entre 800 et 850°C pour les expériences dopées à 2.1 wt% S. Le pourcentage massique calculé par bilan de masses pour l'orthopyroxène (Figure III.30) donne une proportion d'orthopyroxène plus importante à 900°C qu'à 850°C. Visuellement, c'est l'inverse que l'on observe : la proportion d'orthopyroxène est deux fois plus importante à 850°C qu'à 900°C. L'orthopyroxène disparaît entre 900 et 1000°C (Figures III.30 et III.31). La proportion massique de disthène diminue légèrement entre 800 et 850°C mais reste relativement stable ensuite avec l'augmentation de la température (Figure III.30). La proportion de liquide silicaté augmente tandis que la proportion de quartz diminue avec l'augmentation de la température. Le quartz disparaît entre 900 et 1000°C (Figure III.31). La proportion de rutile reste relativement stable puis diminue fortement entre 900 et 1000°C (Figure III.30). A f_{O_2} équivalente, la proportion de pyrrhotite augmente légèrement avec l'augmentation de la température (Figure III.30). La monazite disparaît entre 800 et 850°C. Les carbonates et les phases riches en Cl ne sont présents qu'à partir de 850°C.

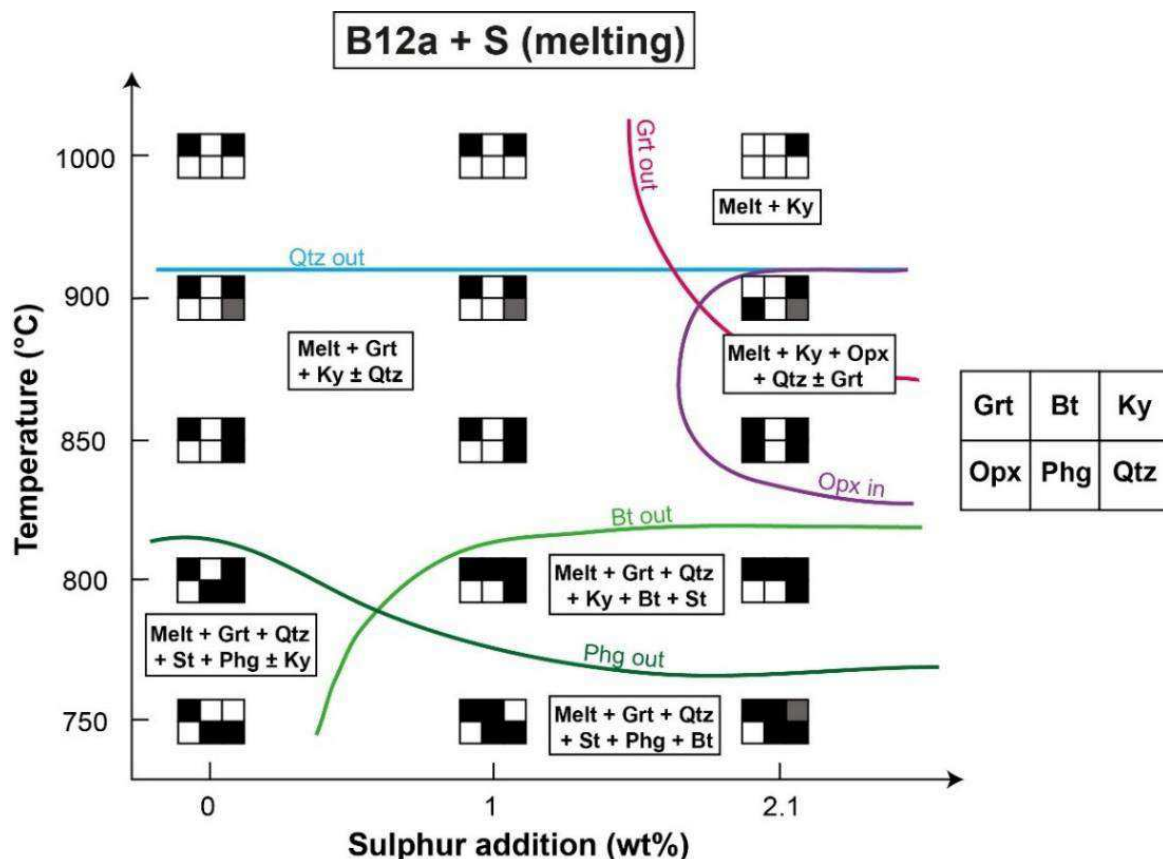


Figure III.31 : Relations de phases pour les expériences de fusion B12a + S élémentaire en fonction de la température (de 750 à 1000°C) et de la teneur en soufre ajoutée (de 0 à 2.1 wt%). Abréviations comme dans la Figure III.29.

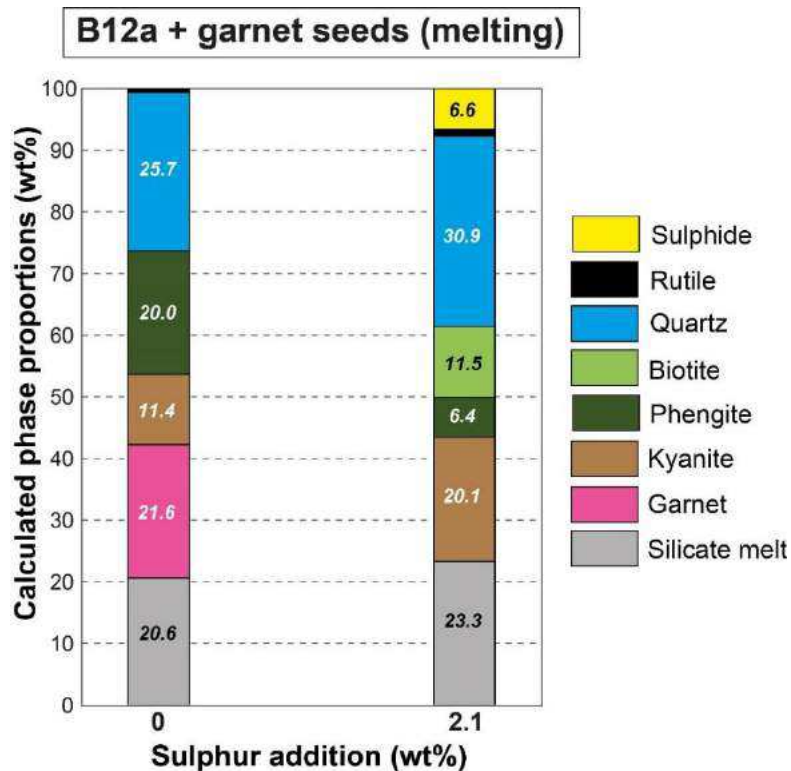


Figure III.32 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de fusion dopées en garnet seeds (B12a + garnet seeds) montrant l'effet de l'ajout de soufre sur la nature et la proportion des phases.

b) Expériences de fusion B12a + H₂SO₄

Note : Le dopage en soufre par l'intermédiaire d'acide sulfurique (H₂SO₄) augmente aussi les conditions de f_{O_2} . Plus le système est dopé, plus les conditions sont oxydantes.

Les expériences dopées en soufre à 900°C sont illustrées dans les figures III.33 et III.34. Les expériences dopées en soufre à 1000°C sont illustrées dans les figures III.35 et III.36. Les assemblages sont constitués principalement de verre silicaté + disthène ± grenat ± quartz ± rutile ± Ti-magnétite ± pyrrhotite. Les expériences à 900°C (**PEL69h** et **PEL70h**) présentent une très forte ségrégation de phases avec une accumulation de quartz + disthène et/ou staurotide + Ti-magnétite + pyrrhotite en base de capsule (Figure III.33d et III.34). Cette ségrégation est d'autant plus importante que l'échantillon est dopé en soufre.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T = 900°C)**, la proportion de verre silicaté diminue quand la proportion de quartz augmente. Le verre silicaté est très vésiculé (Figures III.33 et III.34b) et contient des microcristaux denses (Figure III.33b). Ces microcristaux n'ont pas été clairement identifiés du fait de leur petite taille (< 1 µm) mais des

analyses semi-quantitatives (EDS) indiquent qu'ils sont enrichis en SiO_2 et FeO^* et dans une moindre mesure en aluminium, alcalins et calcium. La proportion de disthène augmente mais leur taille diminue (Figures III.33a et III.34b). La proportion massique de grenat diminue mais les cristaux de grenat sont plus larges ($\sim 30 \mu\text{m}$; Figure III.33a) que pour l'expérience non dopée ($10\text{-}15 \mu\text{m}$ pour PEL68h ; Figure III.11). Le grenat semble absent pour l'expérience dopée à 2 wt% S (précaution : il manque la partie supérieure de la capsule ; Figure III.34a). La Ti-magnétite se substitue au rutile. Le rutile n'est d'ailleurs présent qu'en inclusion au sein des oxydes (Figure III.33c). La taille et la proportion massique de Ti-magnétite augmentent avec l'ajout de soufre dans le système (Figures III.34c et II.34c,d).

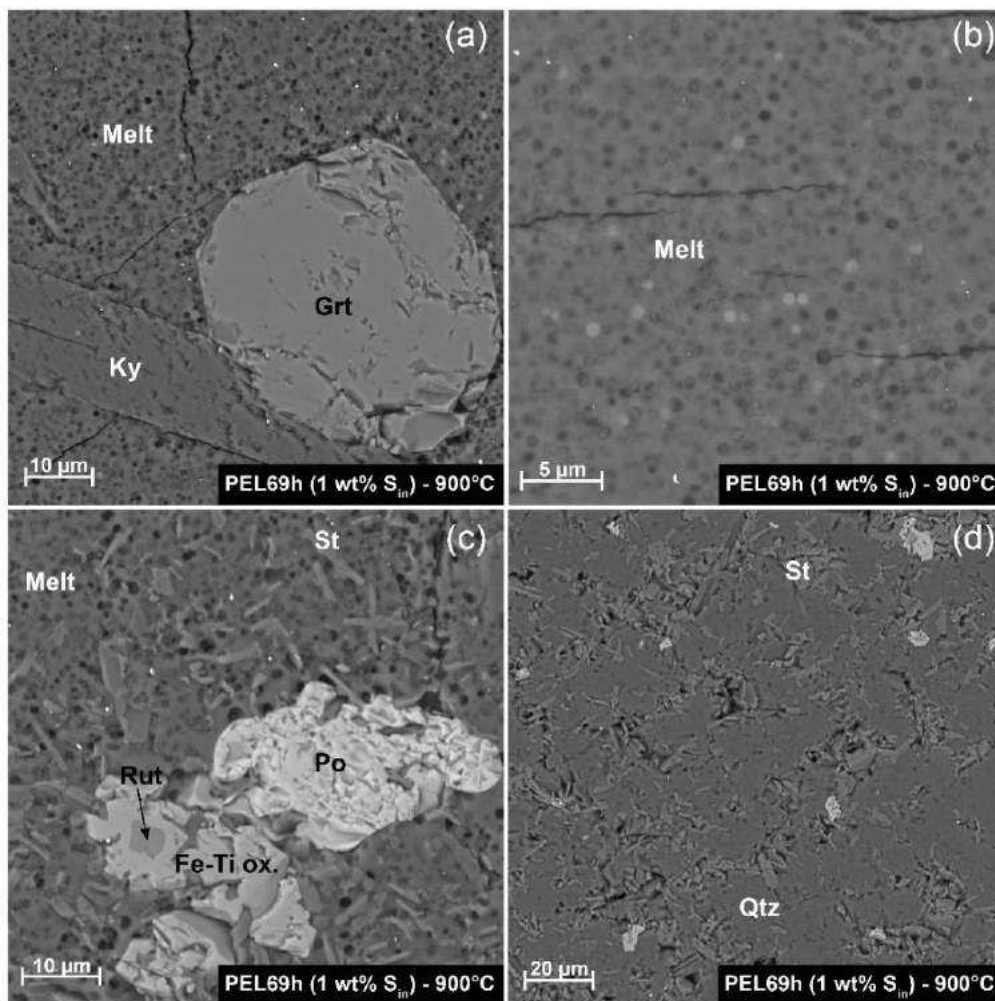


Figure III.33 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'expérience PEL69h ($\text{B12a} + \text{H}_2\text{SO}_4$; 1 wt% S_{in} – 900°C). Abréviations comme dans la Figure III.29 + Fe-Ti ox. (oxyde ferro-titané).

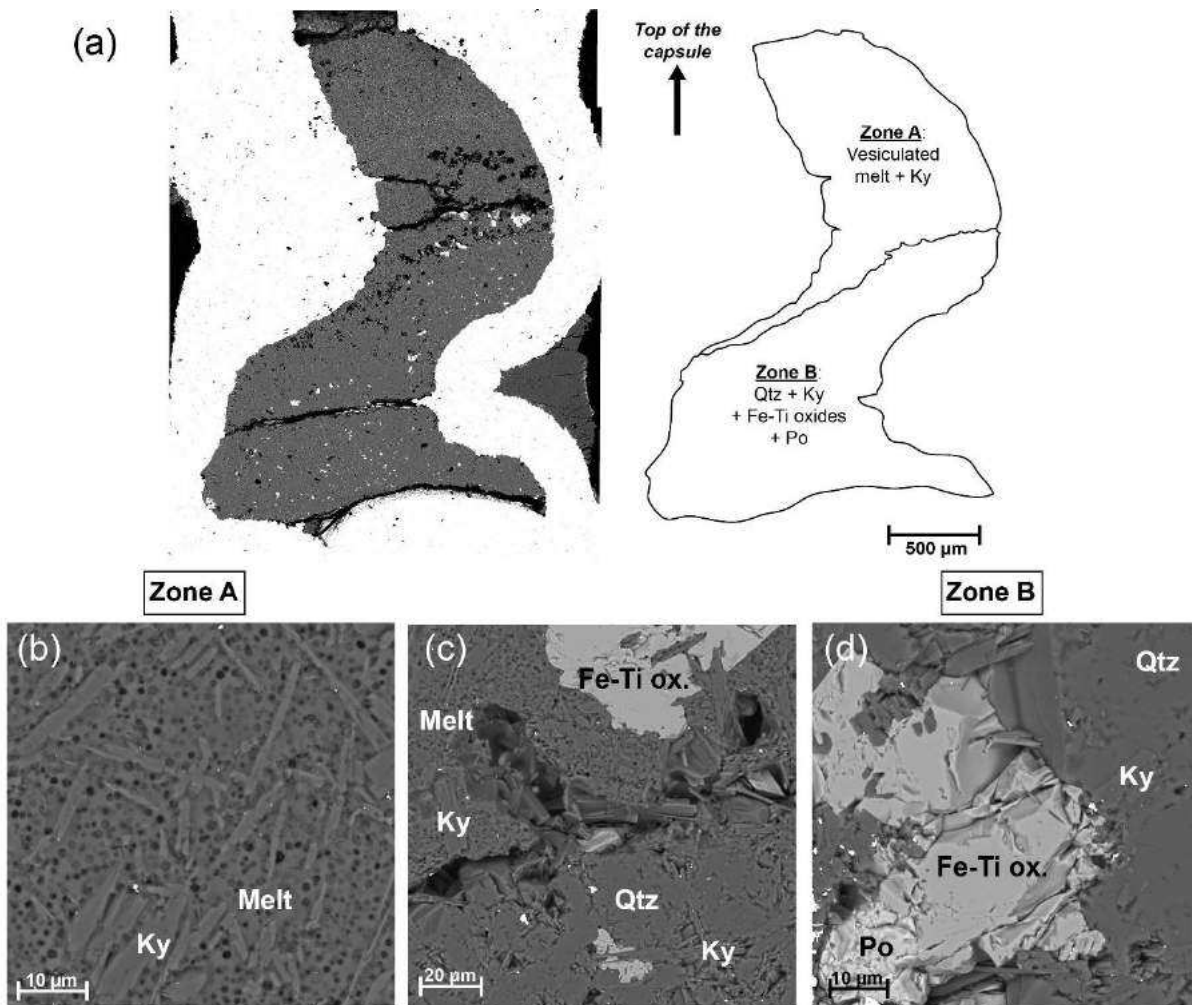


Figure III.34 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'expérience PEL70h (B12a + H₂SO₄ ; 2 wt% S_{in} – 900°C). (a) Schéma simplifié de la capsule entière. (b) Image représentative du haut de la capsule (zone A) ; (c) Image représentative de l'interface entre le haut et le bas de la capsule ; (d) Image représentative de la base de la capsule (zone B). Abréviations comme dans la Figure III.33.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T = 1000°C)**, la proportion de verre silicaté augmente de 0 à 1 wt% S_{in} mais semble diminuer entre 1 et 2 wt% S_{in}. Une immiscibilité est présente pour l'expérience dopée à 2 wt% S (**PEL67h**) : une phase riche en fer (~ 60 wt%) mais pauvre en soufre se distingue du verre silicaté (Figures III.35b et III.36). Cette phase riche en fer se répartit sous la forme de bandes horizontales. La proportion massique de grenat diminue avec l'ajout de soufre. Aucun grenat n'a été repéré dans les expériences dopées en soufre. La proportion massique de disthène augmente avec l'ajout de soufre. La proportion de pyrrhotite augmente avec l'ajout de soufre. La taille des rutilles augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.35a,c). Les cristaux de pyrrhotite sont de grande taille (jusque 40 µm de long ; Figure III.35a) dans l'échantillon **PEL66h** (1 wt% S_{in}) mais de petite taille dans

l'échantillon dopé à 2 wt% S (PEL67h). De l'anhydrite semble présente pour l'expérience dopée à 2 wt% S (PEL67h) si l'on se fie aux cartographies chimiques réalisées pour l'échantillon (Figure III.36).

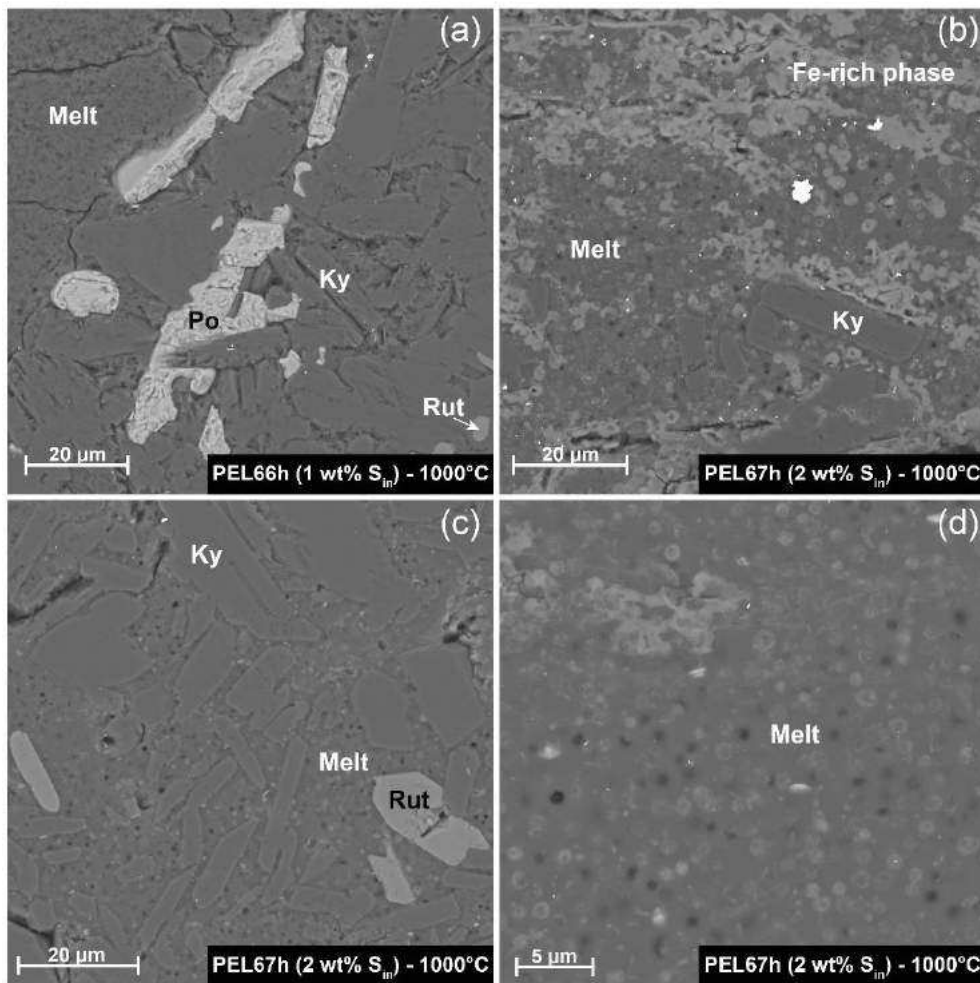


Figure III.35 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites lors de la fusion du sédiment pélitique B12a dopé avec de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à $1000^\circ C$. Abréviations comme dans la Figure III.29.

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, la proportion massique de grenat diminue. La proportion de disthène diminue également. Les oxydes ferro-titanés (Ti-magnétite) sont remplacés par du rutile pour les expériences dopées en soufre avec l'augmentation de la température. La proportion de verre silicaté augmente avec la température. Le quartz disparaît entre 900 et $1000^\circ C$. La proportion massique de pyrrhotite augmente avec l'augmentation de la température.

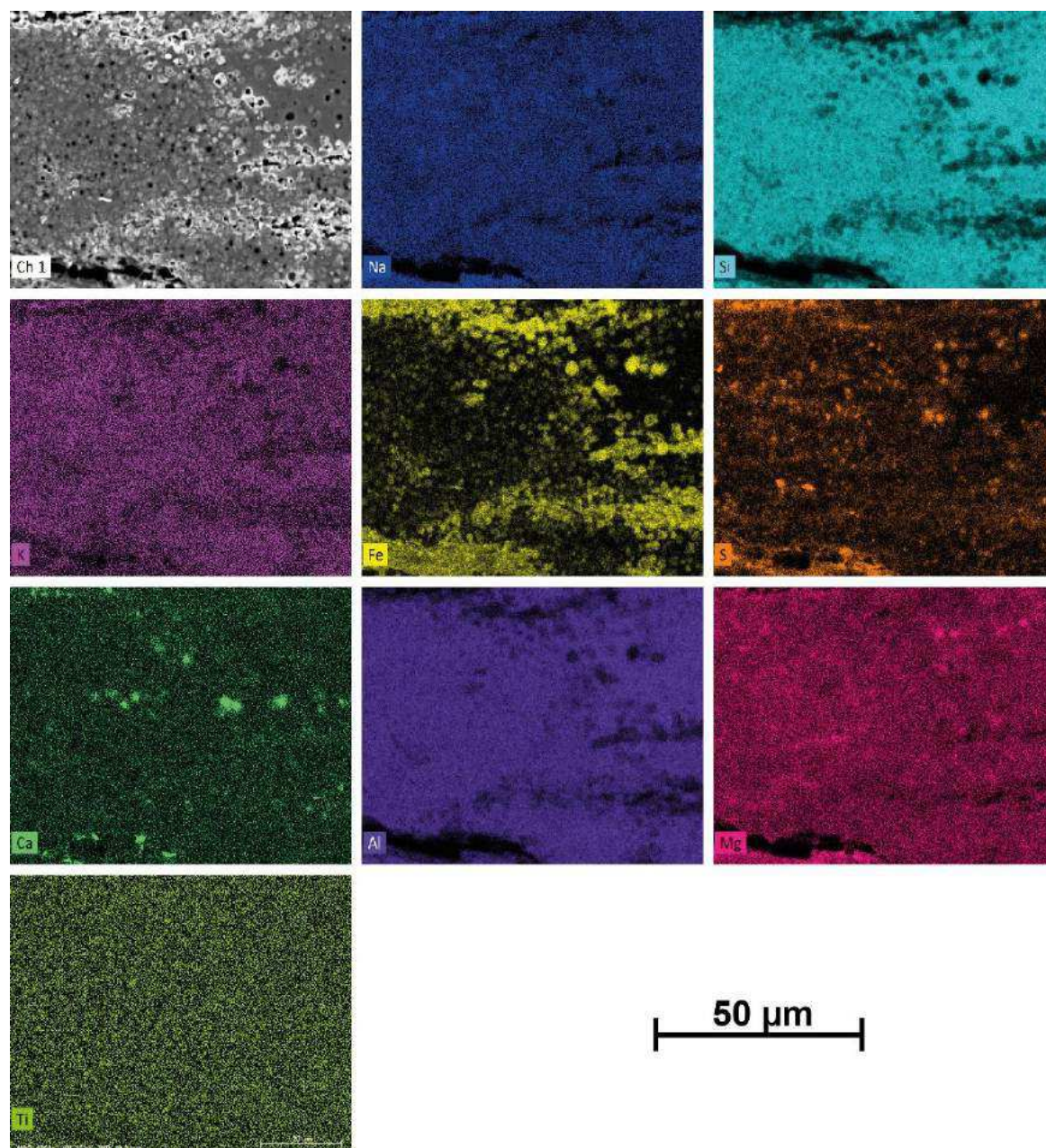


Figure III.36 : Cartographies chimiques (Na, Si, K, Fe, S, Ca, Al, Mg, Ti) de l'échantillon PEL67h (B12a + H₂SO₄ ; 2 wt% S_{in} – 1000°C).

c) Expériences de cristallisation B12aG + S

L'effet du soufre pour les expériences B12aG + 5 wt% H₂O dopées en soufre est illustré dans les figures III.37a,b et III.38. L'effet du soufre pour les expériences B12aG + 8 wt% H₂O est illustré dans les figures III.37c,d,e, III.39 et III.40.

Comme pour les expériences non dopées en soufre (voir section III.1.2.1), les charges expérimentales réalisées à 800°C (B12aG + 8 wt% H₂O : PEL53, PEL55) et à 900°C (B12aG + 5 wt% H₂O : PEL56 et PEL58) présentent de fortes ségrégations de phases avec une accumulation de quartz + micas (phengite, biotite) + staurotide en base de capsule. Les échantillons PEL54 (B12aG + 8 wt% H₂O ; 1 wt% S_{in} – 800°C) et PEL57 (B12aG + 5 wt% H₂O ; 1 wt% S_{in} – 900°C) ont été écartés car ils sont anormalement cristallisés.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée ; H₂O = 5 wt%)**, la proportion de biotite (T = 900°C) augmente alors que la phengite disparaît pour l'expérience dopée à 2.1 wt% S (**PEL58** ; Figure III.38). Le grenat est présent dans toutes les expériences mais sa proportion diminue avec l'ajout de soufre. L'orthopyroxène fait son apparition dans l'expérience dopée dans l'expérience dopée à 2.1 wt% S à 900°C (PEL58 ; Figure III.37a et III.38). La proportion de disthène augmente (Tableau III.03). Des sulfures (pyrrhotite) apparaissent dans les expériences dopées en soufre (Figure III.37a,b) et leur proportion augmente avec l'ajout de soufre. A 1000°C, la proportion de verre silicaté augmente quand la proportion de quartz diminue (Tableau III.03). Il n'y a pas de vésicules dans le verre silicaté.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée ; H₂O = 8 wt%)**, la proportion de biotite (T = 800°C) reste constante entre l'expérience non dopée (PEL53) et l'expérience dopée à 2.1 wt% S_{in} (**PEL55**) alors que la proportion de phengite augmente (Figure III.39 et III.40). Ce comportement est l'inverse de ce qui est observé dans les expériences de fusion (B12a ; section III.1.3.1a). La proportion de grenat diminue avec l'ajout de soufre (Figure III.39). Il est totalement absent pour les expériences dopées en soufre à 800°C (Figure III.40). L'orthopyroxène apparaît pour l'expérience dopée à 2.1 wt% S à 900°C (PEL46 ; Figure III.37e et III.40). La proportion de disthène augmente avec l'ajout de soufre. Comme pour les expériences de fusion (section III.1.3.1a), l'ajout de soufre semble favoriser la cristallisation de disthène car de rares cristaux de disthène sont présents dans l'expérience PEL55 (2.1 wt% S_{in} – 800°C ; Figure III.37c) alors que les expériences de la même série (PEL53, PEL54) sont dépourvues de disthène et ne contiennent que de la staurotide. De fines vésicules (< 1 µm)

apparaissent dans le verre silicaté pour l'expérience dopée en soufre (2.1 wt% S_{in} ; PEL55) à 800°C. L'effet du soufre n'est pas clair sur les proportions de verre silicaté et de quartz à basse température (T ≤ 900°C) mais à 1000°C, l'ajout de soufre conduit à une augmentation de la proportion de verre silicaté. Elles ne sont pas présentes pour les autres expériences dopées en soufre à 900 et 1000°C. Des sulfures (pyrrhotite) apparaissent pour les expériences dopées en soufre au sein du verre silicaté ou en inclusion dans le grenat (Figure III.37c,d,e,f et III.39). La proportion de sulfures augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.39).

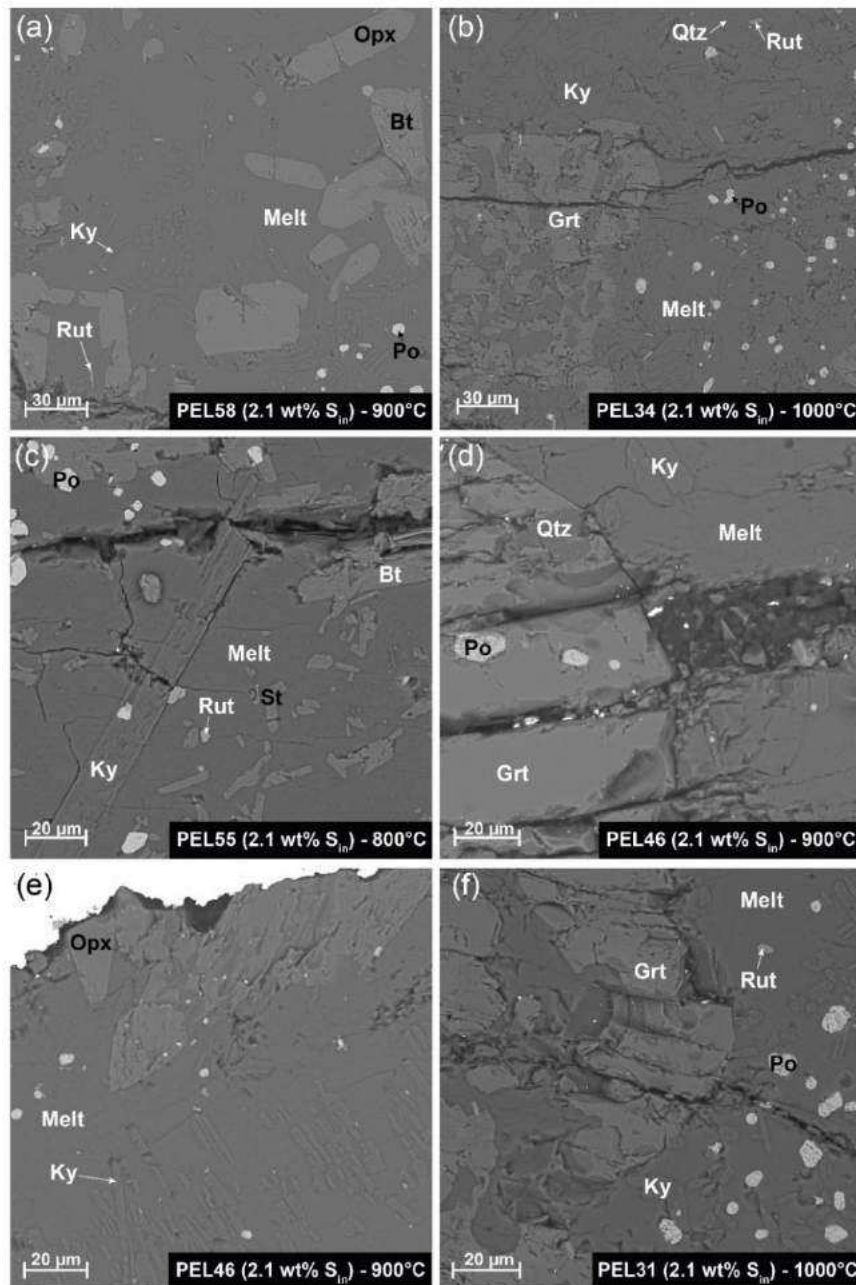


Figure III.37 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites lors de la cristallisation du verre péltique B12aG dopé à 2.1 wt% S élémentaire (a,b) B12aG + 5 wt% H₂O ; (c,d,e) B12aG + 8 wt% H₂O. Abréviations comme dans la Figure III.29.

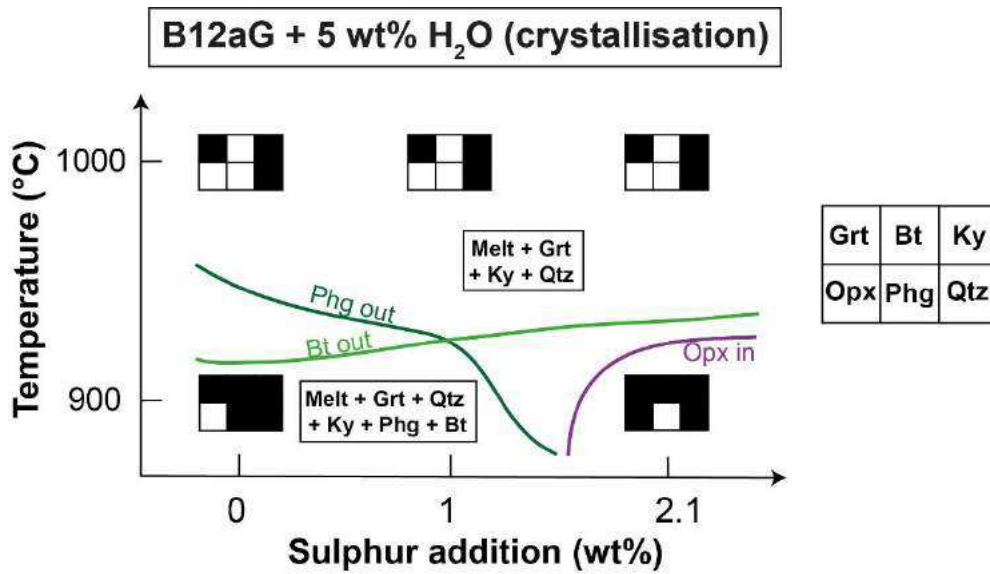


Figure III.38 : Relations de phases pour les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O dopées avec du soufre élémentaire en fonction de la température (900 et 1000°C) et de la teneur en soufre ajoutée (de 0 à 2.1 wt% S_{in}). Abréviations comme dans la Figure III.29.

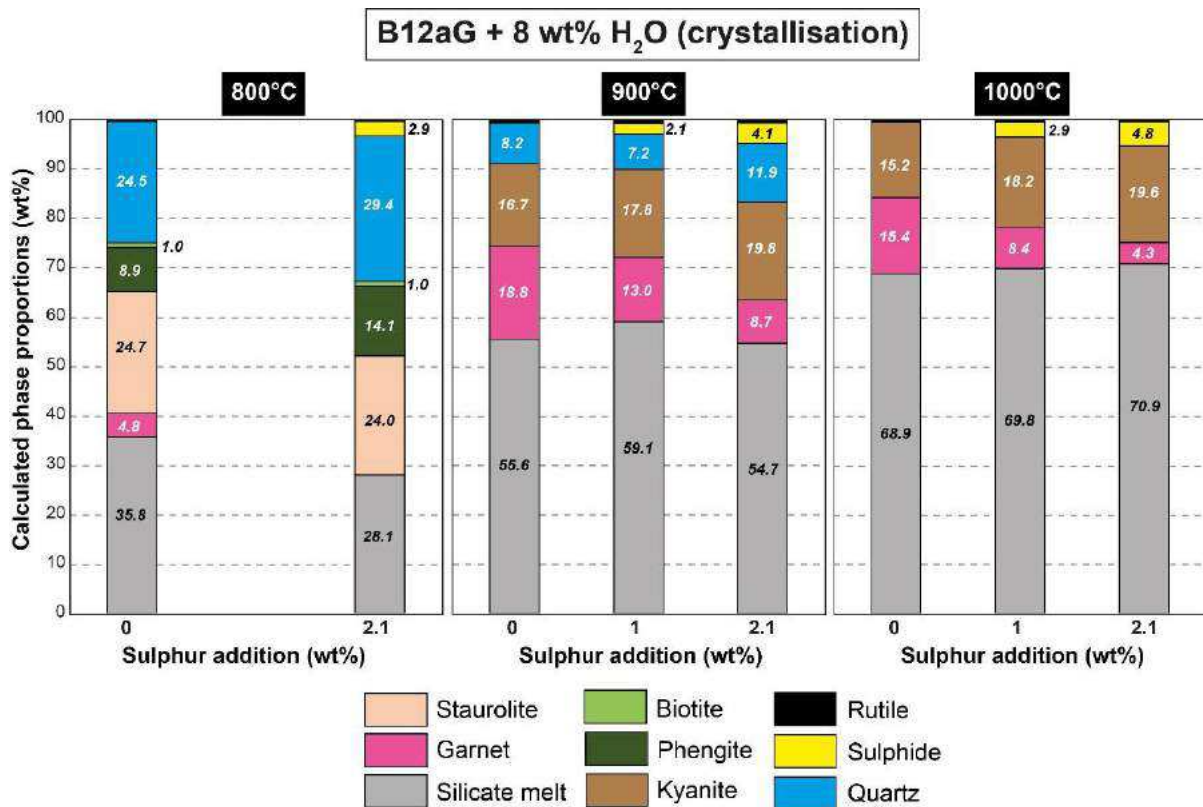


Figure III.39 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O montrant l'effet de l'ajout de soufre sur la nature et la proportion des phases.

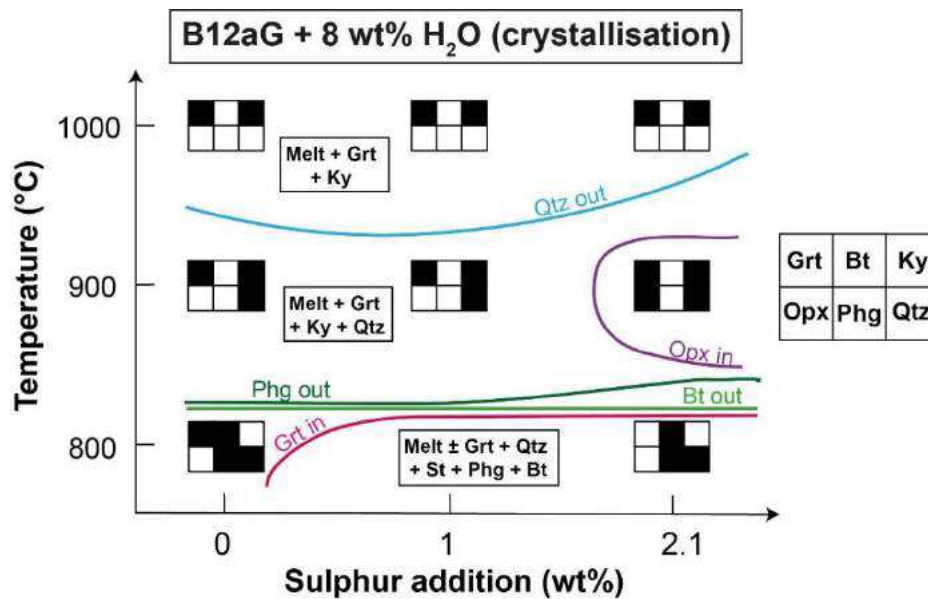


Figure III.40 : Relations de phases pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O dopées avec du soufre élémentaire en fonction de la température (800, 900 et 1000°C) et de la teneur en soufre ajoutée (de 0 à 2.1 wt% S_{in}). Abréviations comme dans la Figure III.29.

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} et H₂O_{in} fixées)**, les micas disparaissent entre 900 et 1000°C (5 wt% H₂O) ou 800 et 900°C (8 wt% H₂O) – Figures III.38, III.39 et III.40. La proportion massique de grenat augmente de 800°C à 900°C puis diminue de 900 à 1000°C. La proportion massique de disthène reste relativement stable avec l'augmentation de la température (Figure III.39 et tableau III.03). La proportion de verre silicaté augmente alors que la proportion de quartz diminue. Pour les expériences B12aG + 8 wt% H₂O, le quartz disparaît au sein du verre silicaté à 1000°C mais reste présent en traces au sein de certains grenats. La proportion massique et la taille des cristaux de pyrrhotite augmentent avec la température (Figure III.37e,f et III.39). La proportion massique de rutile augmente (de 800 à 900°C) puis diminue (de 900 à 1000°C ; Tableau III.03). La monazite n'est présente que pour les expériences à basse température (800°C pour B12aG + 8 wt% H₂O et 900°C pour B12aG + 5 wt% H₂O).

Avec l'**augmentation de la teneur en H₂O (T et S_{in} fixées)**, les micas (phengite, biotite) se déstabilisent. La proportion massique de grenat diminue (densité de grenat plus importante mais cristaux moins larges à 5 wt% H₂O qu'à 8 wt% H₂O ; Figure III.37b,f). La taille des cristaux de disthène augmente avec l'ajout d'eau mais leur proportion massique diminue (Figure III.37 et Tableau III.03). La proportion d'orthopyroxène diminue avec l'ajout d'eau. Le pourcentage massique de verre silicaté augmente quand celui du quartz diminue.

III.1.3.2 – Composition en éléments majeurs

La composition des phases se trouve dans les tableaux de l'annexe 2 et 3.

a) Grenat

Les grenats sont présents dans toutes les expériences excepté dans les échantillons PEL14, PEL37, PEL70h, PEL66h, PEL67h et PEL55. Seules les compositions des bordures (considérées en équilibre avec le verre silicaté) sont prises en compte.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation de la composante pyrope (Mg) et une diminution de la composante almandin (Fe) – Figures III.41a,b,e,f et III.42a,b,e,f,i,j,m,n. On observe également une légère augmentation de la composante spessartine (Mn) – Figure III.42c,d,k,l. Le Mg# des grenats augmente avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée (Figure III.41c,d,g,h). Pour les expériences de fusion B12a + S et pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O, on observe une légère augmentation des teneurs en Ca (pfu) avec l'ajout de soufre (Figure III.42g,p). Pour les expériences de fusion B12a + H₂SO₄ et pour les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O, les teneurs en Ca (pfu) diminuent avec l'ajout de soufre (Figure III.42h,o).

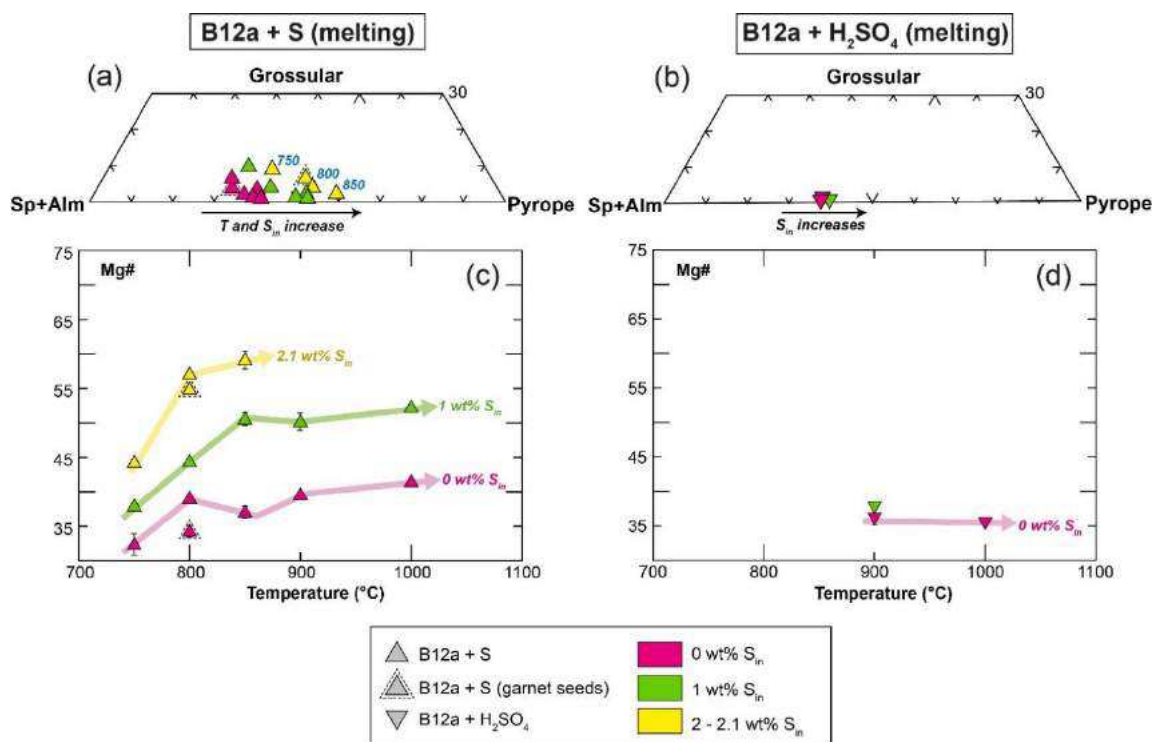


Figure III.41 : Composition en éléments majeurs des grenats produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et avec de l'acide sulfurique. (a,b) diagramme ternaire représentant les proportions molaires de spessartine (Mn) + almandin (Fe), grossulaire (Ca) et pyrope (Mg) ; (c,d) variation du Mg# en fonction de la température

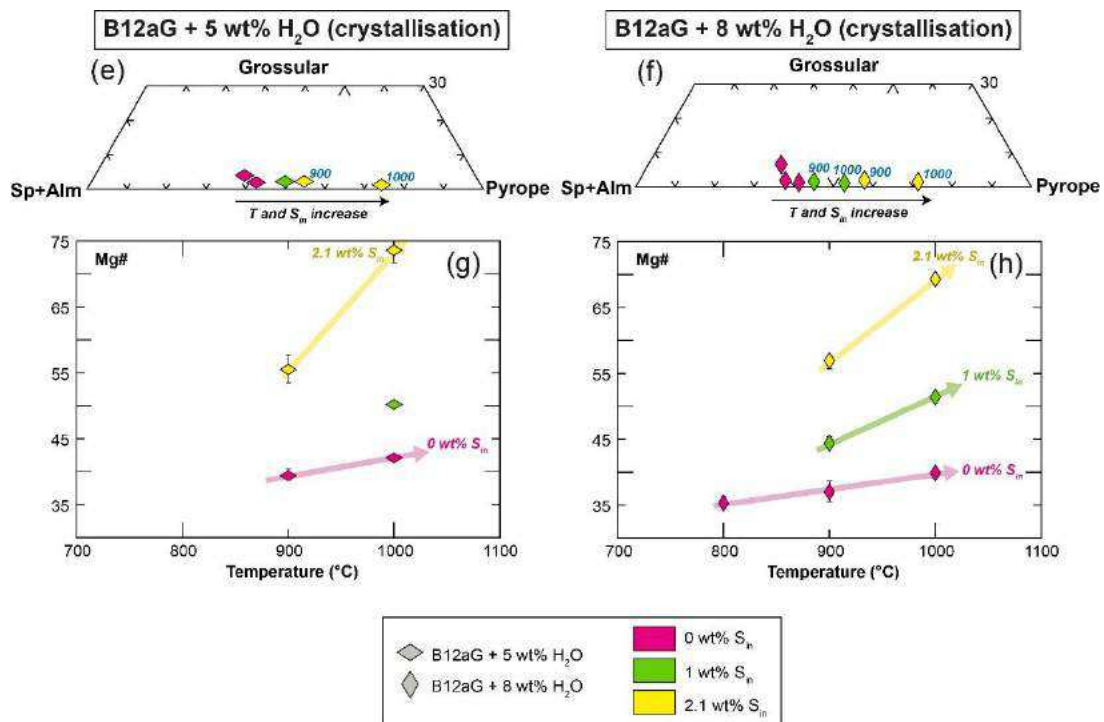


Figure III.41 (suite) : Composition en éléments majeurs des grenats produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. (e,f) diagramme ternaire représentant les proportions molaires de spessartine (Mn) + almandin (Fe), grossulaire (Ca) et pyrope (Mg) ; (g,h) variation du Mg# en fonction de la température

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, la composante pyrope (Mg) augmente dans les grenats et ce d'autant plus que l'échantillon est dopé en soufre (Figure III.41a,e,f et III.42e,m,n). La composante almandin (Fe) diminue (Figure III.41a,e,f et III.42a,i,j). Par conséquent le Mg# dans les grenats augmente et ce d'autant plus que l'échantillon est dopé en soufre (Figure III.41c,g,h). La teneur en Ca (pfu) diminue avec la température surtout pour les expériences de fusion (B12a) – Figure III.42g,h,o,p.

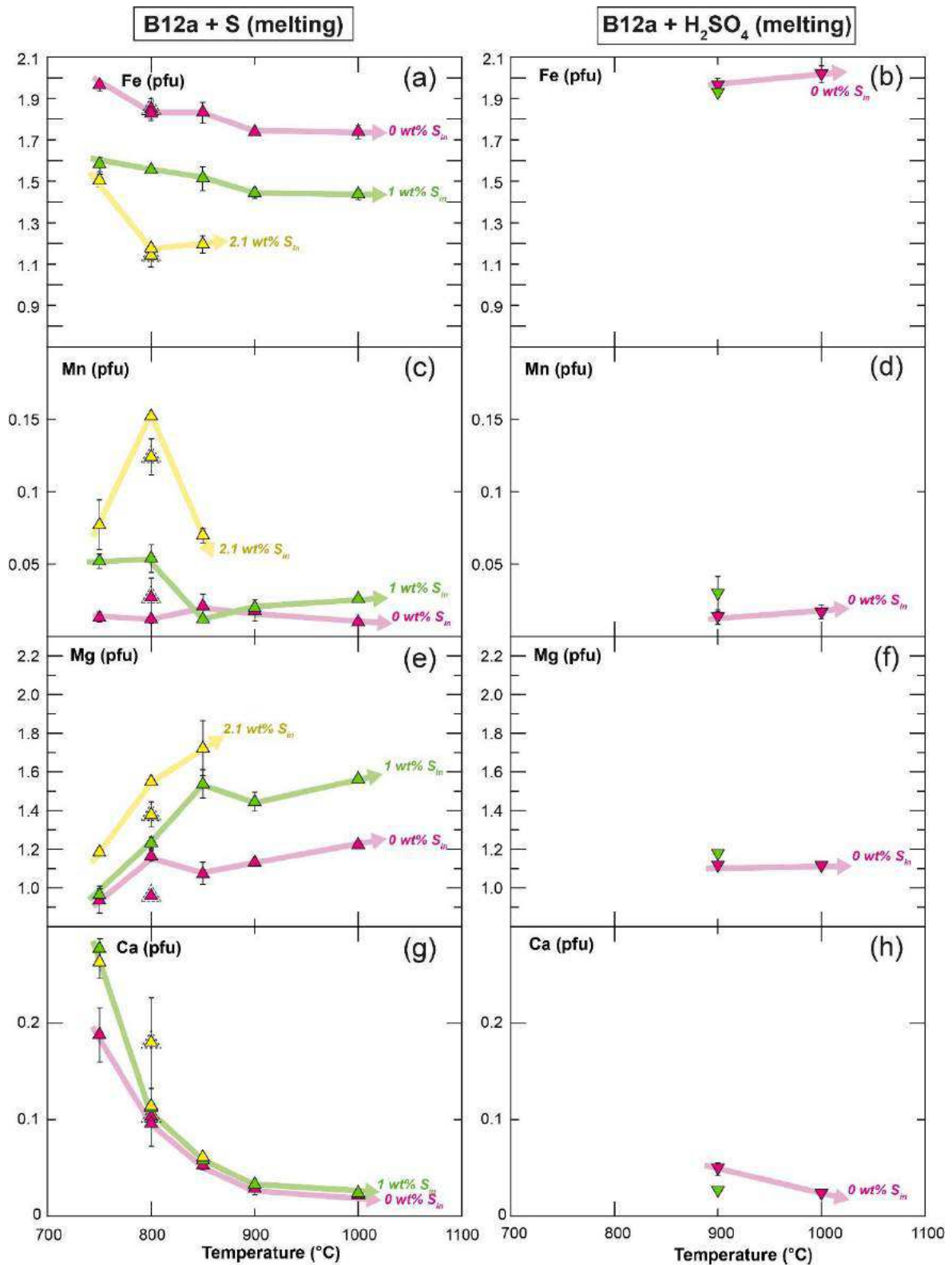


Figure III.42 : Variations des teneurs en Fe, Mn, Mg, Ca (p.f.u, normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température des grenats produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et de l'acide sulfurique. Légende comme dans la Figure III.41.

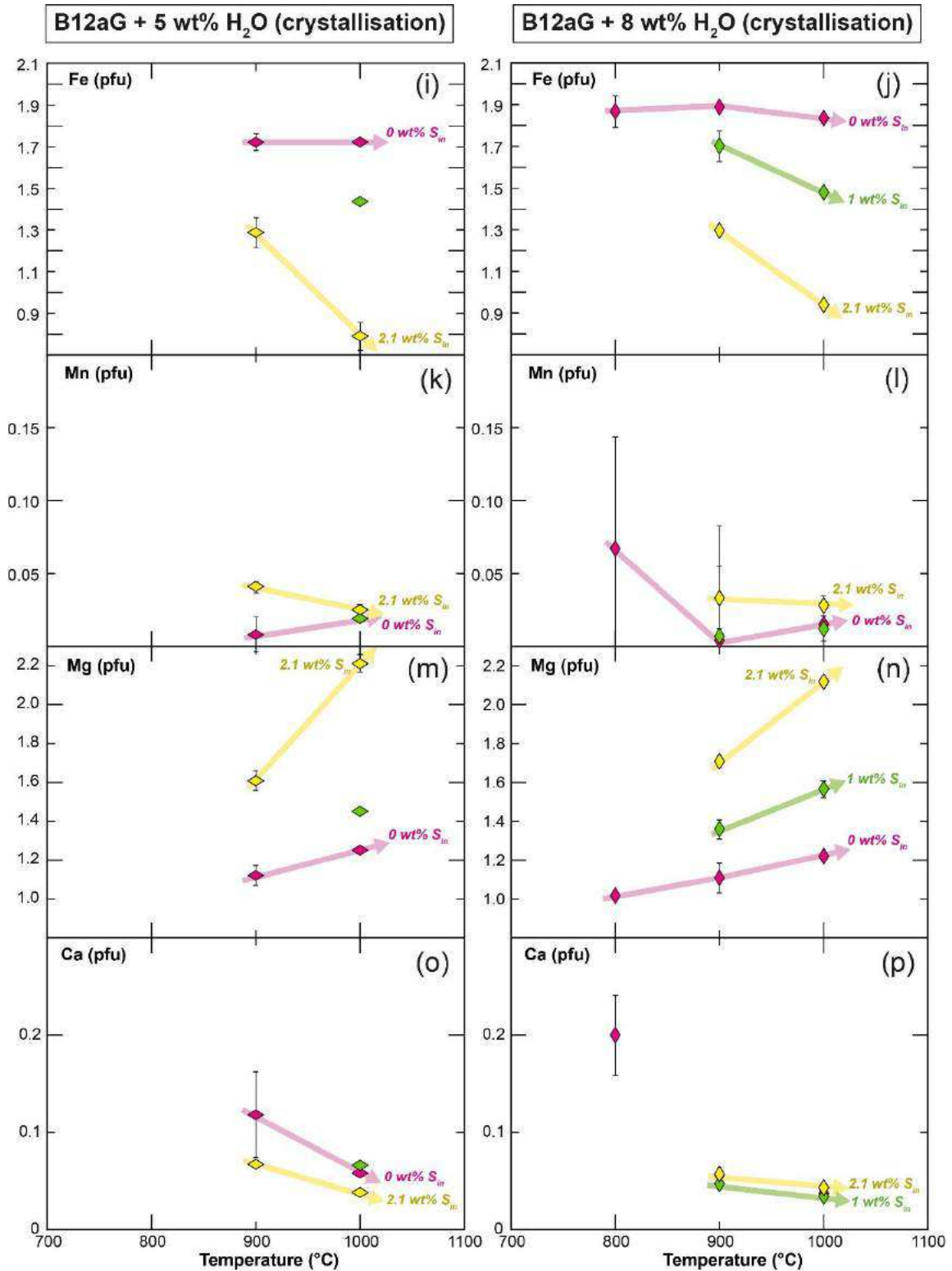


Figure III.42 (suite) : Variations des teneurs en Fe, Mn, Mg, Ca (p.f.u, normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température des grenats produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.41.

b) Orthopyroxène

L'orthopyroxène n'est présent que dans les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} à 850 et 900°C (échantillons PEL79, PEL14, PEL58 et PEL46). Pour les expériences de fusion, les orthopyroxènes ont une composition riche en enstatite (En₇₆). Ils sont riches en aluminium (Al₂O₃ = 8.33 – 9.23 wt%).

Pour les expériences de cristallisation, avec l'**augmentation de la teneur en H₂O (T fixée)**, on observe une augmentation du pôle enstatite (de En₇₅ à En₇₉). Les orthopyroxènes sont riches en aluminium (Al₂O₃ ~ 8 wt%).

c) Tourmaline

La tourmaline n'est présente que dans les expériences B12a + garnet seeds (PEL62s et PEL64s). Sa présence est due à une contamination en bore (voir section II.1.4.3).

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation du Mg# (de 53 à 66). La tourmaline voit sa composante dravite augmenter (de 42 à 60) quand les composantes schorl et elbaite diminuent. La teneur en Ti (pfu) diminue avec l'ajout de soufre (de 0.123 à 0.066).

d) Phengite et biotite

Les micas sont présents pour les expériences à T < 850°C (B12a et B12aG + 8 wt% H₂O) et à 900°C pour B12aG + 5 wt% H₂O.

Pour les **expériences de fusion (B12a + S)**, avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en Si (pfu) et Mg (pfu) et une diminution de la teneur en Al (pfu) dans la phengite (Figure III.43a). Le Mg# dans la phengite augmente globalement avec l'ajout de soufre (Figure III.43c). Pour la biotite, la teneur en Mg (pfu) quand la teneur en Fe (pfu) diminue avec l'ajout de soufre. Le Mg# augmente d'autant plus dans la biotite que le système est dopé en soufre (Figure III.43e).

Pour les **expériences de cristallisation (B12aG + S)**, avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en Si (pfu) et Al (pfu) et une diminution de la teneur en Fe (pfu) dans la phengite avec l'ajout de soufre (Figure III.43b). La teneur en Mg reste stable. Le Mg # augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.43d). Pour la biotite, on observe une augmentation des teneurs en Si (pfu) et Mg (pfu) et une diminution

des teneurs en Ti (pfu), Fe (pfu) et Na (pfu) avec l'ajout de soufre (Figure III.43b). Le Mg# augmente dans la biotite avec l'ajout de soufre (Figure III.43f).

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en Ti (pfu) et Mg (pfu) et une diminution des teneurs en Fe (pfu) et Na (pfu) dans la biotite. L'augmentation du Mg# dans la biotite est d'autant plus importante que l'échantillon est dopé en soufre (Figure III.43e)

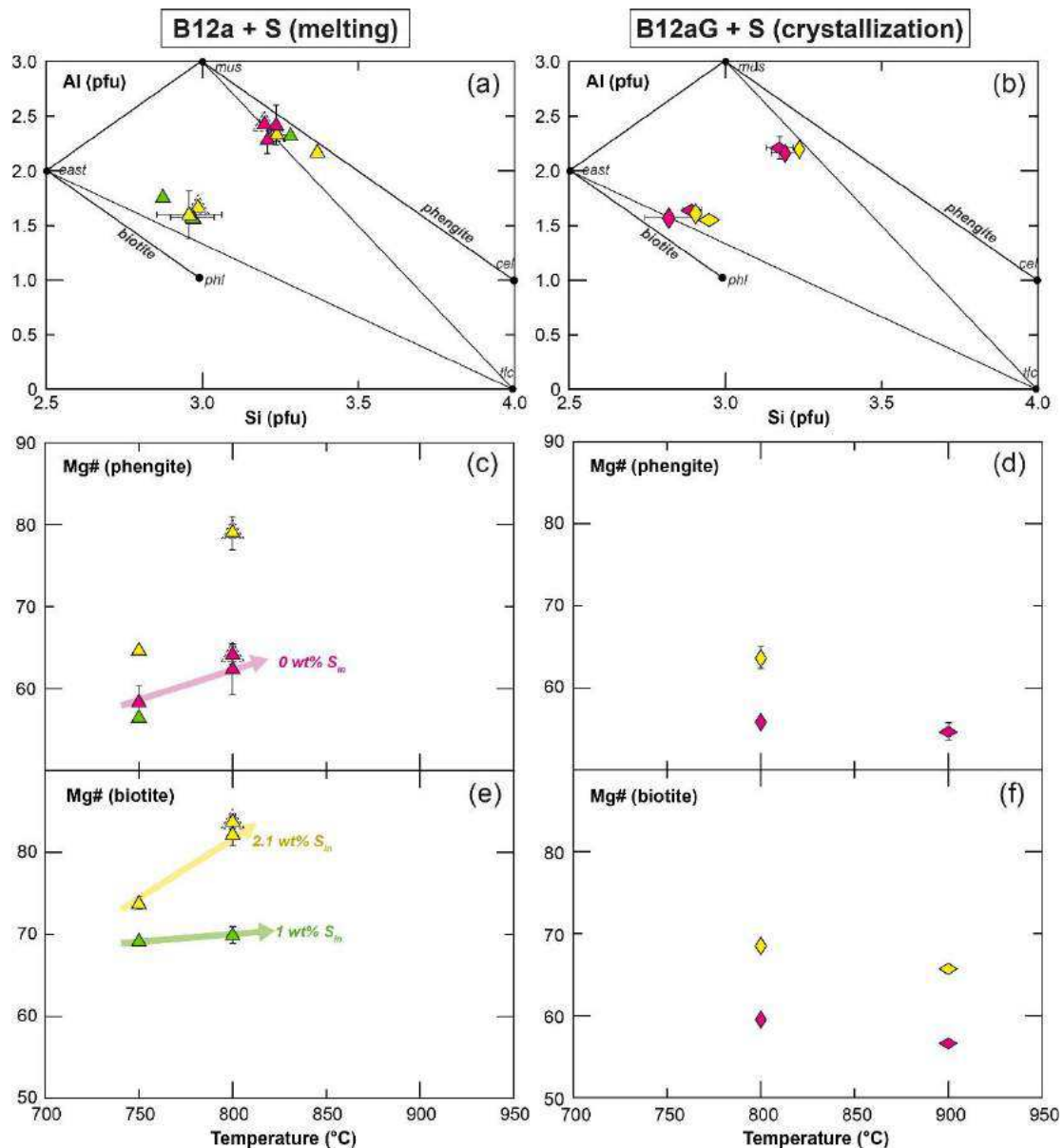


Figure III.43 : Compositions en éléments majeurs des phengites et des biotites produites lors des expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b) Teneurs en Al en fonction du Si (p.f.u ; normalisation à 11 oxygènes) – figure d'après Thomsen & Schmidt (2008b). (c,d,e) Variations du Mg# dans les phengites et les biotites en fonction de la température. Légende comme dans la Figure III.41.

e) Autres phases

Comme pour les expériences non dopées (section III.1.2.2e), les staurotides sont riches en FeO* (11 – 17 wt%). Avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée), on observe une augmentation du Mg# dans les staurotides pour les expériences de cristallisation (de 30 à 41 ; B12aG + 8 wt% H₂O).

Les pyrrhotites ont des teneurs en FeO* comprise entre 57 et 58 wt% et des teneurs en S comprises entre 40.5-41.7 wt% (voir tableau Annexe 2 ; SD1).

On note que dans les systèmes dopés, le soufre peut s'incorporer au sein de la monazite. Plusieurs études ont montré que lorsque la monazite est associée avec des minéraux ou est en présence de fluides riches en S, celle-ci peut elle aussi s'enrichir en soufre jusqu'à près de 15 wt% SO₃ (Chakhmouradian and Mitchell, 1999; Enkhbayar *et al.*, 2016; Krenn *et al.*, 2011; Laurent *et al.*, 2016). La substitution proposée pour expliquer l'enrichissement en soufre est de type « anhydrite-celestine » et se réalise de la manière suivante : $REE^{3+} + P^{5+} = S^{6+} + (Ca, Sr)^{2+}$ (Chakhmouradian and Mitchell, 1999). Des cartographies chimiques réalisées pour l'échantillon PEL52 (B12a ; 800°C - 2.1 wt% S_{in}) montrent bien un léger enrichissement en CaO et S compatibles avec l'hypothèse d'une substitution (voir Annexe 2 ; SD3). Des analyses semi-quantitatives (EDS) sur les échantillons PEL53 et PEL55 (B12aG + 8 wt% H₂O ; 800°C) indiquent une augmentation des teneurs en CaO (de 0.2 et 23 wt%) et SO₃ (jusque 35 wt%) et une diminution des teneurs en LREE (La, Ce, Nd) et P₂O₅ (de 27 à 13 wt%) dans la monazite avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée. Les teneurs en Th n'évoluent pas avec l'augmentation de la teneur en soufre.

Nous avons évoqué à plusieurs reprises que des carbonates pouvaient être présents dans les **expériences de fusion (B12a)** à haute température (T > 850°C). La figure III.44 présente des analyses de spectroscopie Raman effectuées dans le verre silicaté de l'échantillon PEL37 (B12a – 1000°C ; 2.1 wt% S_{in}). L'un des deux spectres (spectre bleu ; Figure III.44a) met en évidence un pic principal autour de 1085-1090 cm⁻¹ et un pic moins marqué autour de 1073 cm⁻¹. Ces pics représentent le mode d'élongation du CO₃²⁻ (carbonate). Les pics très fins (forme lorentzienne) indiquent que les carbonates sont présents sous forme solide (et non dissoute) au sein du verre silicaté. La distribution hétérogène des cristaux de carbonates explique pourquoi la signature spectrale du CO₃²⁻ n'est pas visible pour l'autre spectre acquis dans une autre zone de l'échantillon (spectre vert ; Figure III.44a). L'imagerie MEB montre que des microcristaux

(< 1 μm ; Figure III.44b) denses sont effectivement présents dans les verres silicatés à haute température ($T \geq 850^\circ\text{C}$). La gamme spectrale des carbonates d'alcalins et d'alcalino-terreux est comprise entre 1050 et 1090 cm^{-1} (e.g. Verweij *et al.*, 1977). Des analyses Raman supplémentaires seront nécessaires pour déterminer la nature exacte de ces phases.

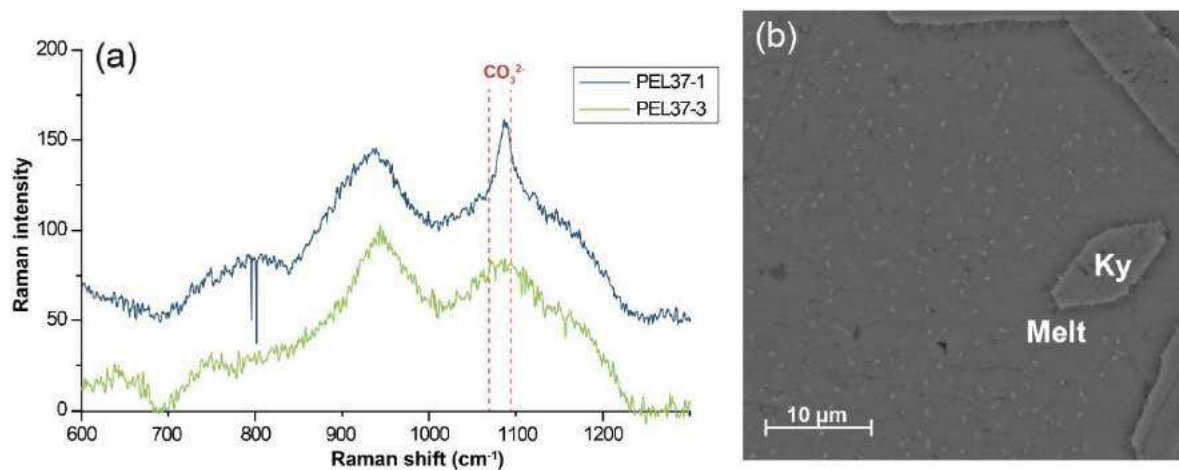


Figure III.44 : (a) Spectres obtenus par spectroscopie Raman des verres silicatés (centré sur le massif d'élongation du réseau silicaté) pour l'échantillon PEL37 (B12a – 1000°C ; 2.1 wt% S_{in}). Le spectre bleu met en évidence une bande spectrale comprise entre 1070 et 1090 cm^{-1} représentative du mode d'élongation du CO_3^{2-} . (b) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon PEL37 (B12a – 1000°C ; 2.1 wt% S_{in}) mettant en évidence la présence de microcristaux (< 1 μm) denses au sein du verre silicaté.

Nous avons également déjà évoqué la présence de phases riches en Cl (sels ?) dans les expériences de fusion (B12a) à haute température ($T > 850^\circ\text{C}$). Ces phases sont très difficiles à repérer car elles sont généralement de petite taille (< 5 μm) et elles peuvent être perdues lors du polissage des échantillons (dissolution avec l'eau). Cependant, on peut les repérer en réalisant des cartographies chimiques (Figure III.45).

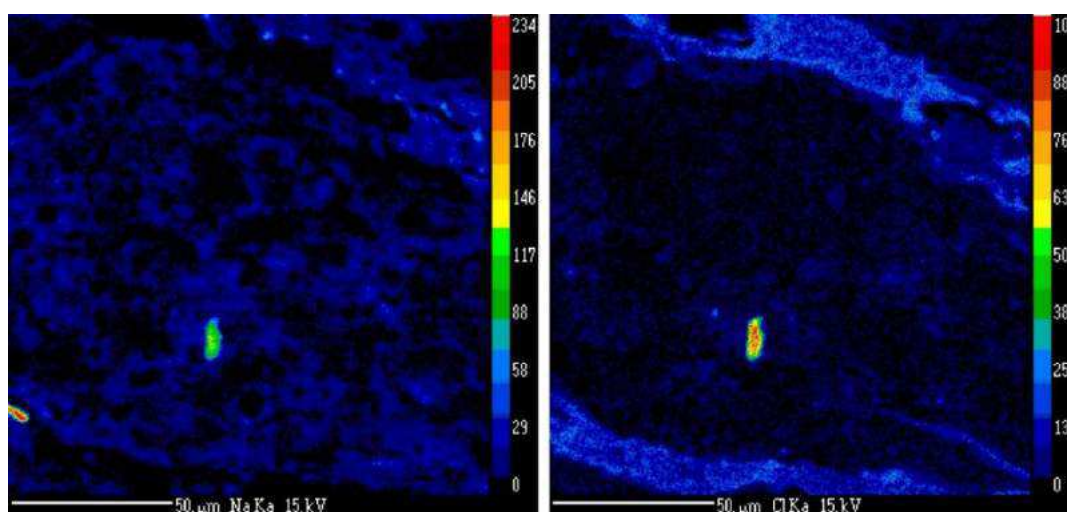


Figure III.45 : Cartographies chimiques (Na, Cl) de l'échantillon PEL13 (B12a – 900°C ; 1 wt% S_{in}) mettant en évidence la présence d'une phase riche en chlore.

f) Verres silicatés

Comme pour les expériences non dopées en soufre (section III.1.2.2e), les verres silicatés sont majoritairement de composition granitique et hyperalumineux. La composition du verre silicaté obtenu pour l'expérience PEL67h (B12a + H₂SO₄ ; 1000°C – 2 wt S_{in}) est anormalement riche en fer (Figure III.48d). Il est probablement pollué par les phases riches en fer (phase immiscible dans le verre silicaté ; voir section III.3.1b) et doit être interprété avec précaution.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en Al₂O₃, MgO et CaO et une diminution de la teneur en FeO* pour les expériences de fusion B12a + S et de cristallisation B12aG (Figure III.48). Pour les expériences de fusion B12a + H₂SO₄, la teneur en FeO* augmente avec l'ajout de soufre alors que la teneur en CaO diminue (Figure III.48d,h). Pour les expériences de fusion B12a + S et les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O, on observe une diminution des teneurs en alcalins (K₂O, Na₂O) avec l'ajout de soufre (Figure III.48i,k,u,w). On observe le comportement inverse pour les expériences de fusion B12a + H₂SO₄ et les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O (Figure III.48j,l,v,x). La composante anorthite (An) augmente avec l'ajout de soufre pour les verres silicatés des expériences de fusion B12a + S et de cristallisation B12aG (Figure III.46a,e,f). En revanche, la teneur en An diminue avec l'ajout de soufre pour les expériences B12a + H₂SO₄ (Figure III.46b) probablement du fait d'une saturation en anhydrite. Pour les expériences de fusion (B12a + S), on observe une augmentation du caractère potassique (K/Na) d'autant plus importante que le système est dopé en soufre (Figure III.47a). On observe l'inverse pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O (Figure III.47h). Avec l'ajout de soufre, on observe une augmentation de l'indice de saturation en alumine (A/CNK) et une diminution du degré d'alcalinité (NK/A) pour les expériences de fusion B12a + S (Figure III.46c) et pour les expériences B12aG + 5 wt% H₂O à 1000°C (Figure III.46g). Le Mg# des verres silicatés augmente avec l'ajout de soufre élémentaire et ce d'autant plus que l'échantillon est dopé (Figure III.47c,i,j). Lorsque l'échantillon est dopé avec le l'acide sulfurique (H₂SO₄), on observe une augmentation du Mg# de 0 à 1 wt% S_{in} puis une diminution du Mg# de 1 à 2 wt% S_{in} (Figure III.47d). L'indice molaire X_{Ca} augmente avec l'ajout de soufre pour les expériences B12a + S (Figure III.47e) mais diminue pour les expériences B12a + H₂SO₄ et les expériences de cristallisation (Figure III.47f,k,l). L'augmentation du Mg# dans les verres

silicatés avec l'ajout de soufre est lié à la précipitation de pyrrhotites qui incorporent préférentiellement le fer présent dans le système.

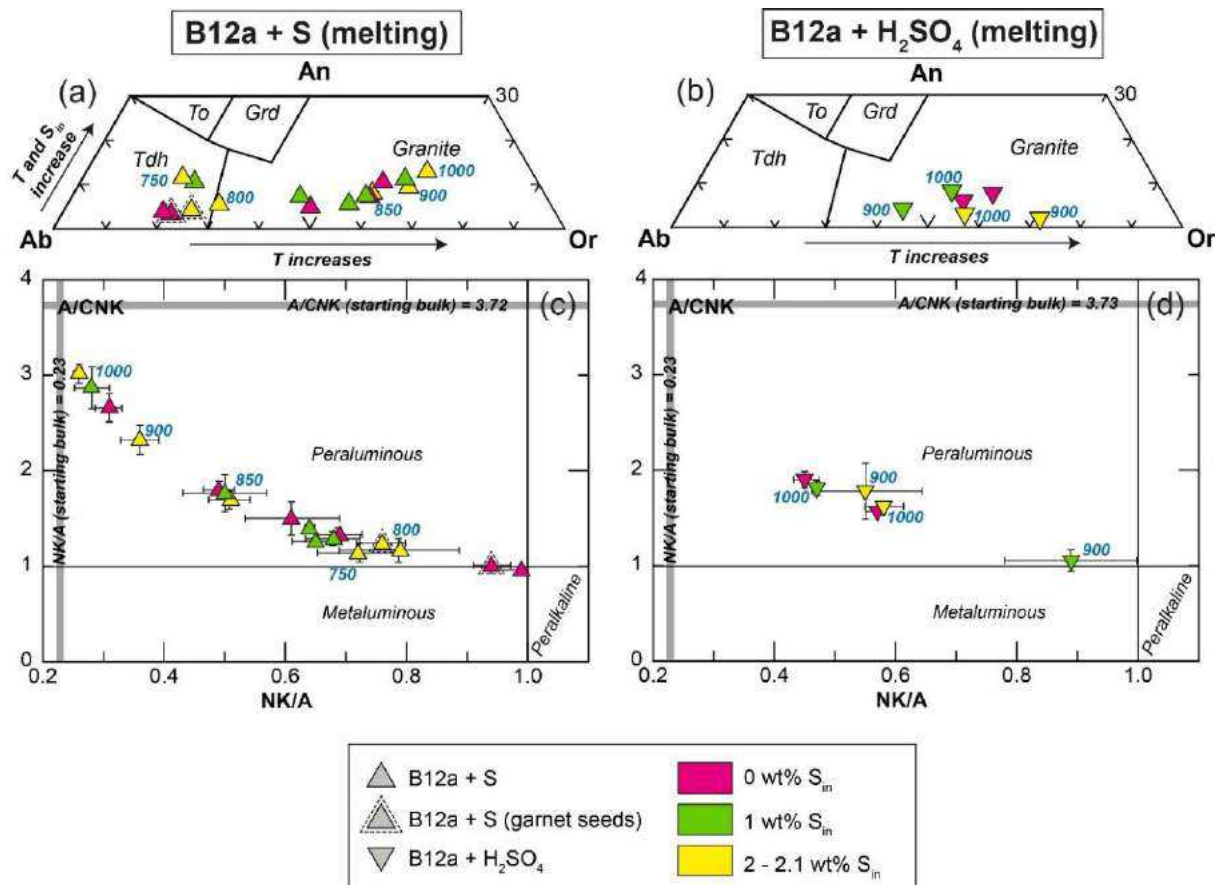


Figure III.46 : Composition en éléments majeurs des verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et de l'acide sulfurique. (a,b) triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (c,d) Variations du rapport A/CNK [Al/(2Ca+Na+K)] en fonction du rapport NK/A [(Na+K)/Al] en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhjemite).

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en FeO*, MgO et une diminution des teneurs en Al₂O₃ et Na₂O dans les verres silicatés (Figure III.48). La teneur en CaO et X_{Ca} diminuent avec la température pour les expériences B12a + S mais restent relativement stables pour les autres expériences (Figure III.47e,f,k,l et III.48g,h,s,t). La teneur en K₂O augmente avec un maximum à 850°C (fusion B12a + S) et à 900°C (cristallisation B12aG + S) puis diminue avec l'augmentation de la température (Figure III.48k,l,w,x). Comme pour les expériences non dopées en soufre, on explique ce comportement par la présence de micas (phengite, biotite) à basse température puis par un processus de dilution à haute température avec l'augmentation du taux de fusion partielle. Le caractère potassique (K/Na) des verres silicatés augmente avec la température (Figure III.47a,g,h) excepté pour les expériences B12a + H₂SO₄ dopées à 2 wt% S (Figure III.47b). Le composant (K) augmente

avec la température (Figure III.46a,b,e,f). Le Mg# diminue légèrement ou reste stable pour les expériences non dopées et dopées à 1 wt% S mais augmente pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.47c,i,j). Pour les expériences de fusion B12a + H₂SO₄, en revanche, le Mg# dans les verres silicatés diminue avec la température (Figure III.47d).

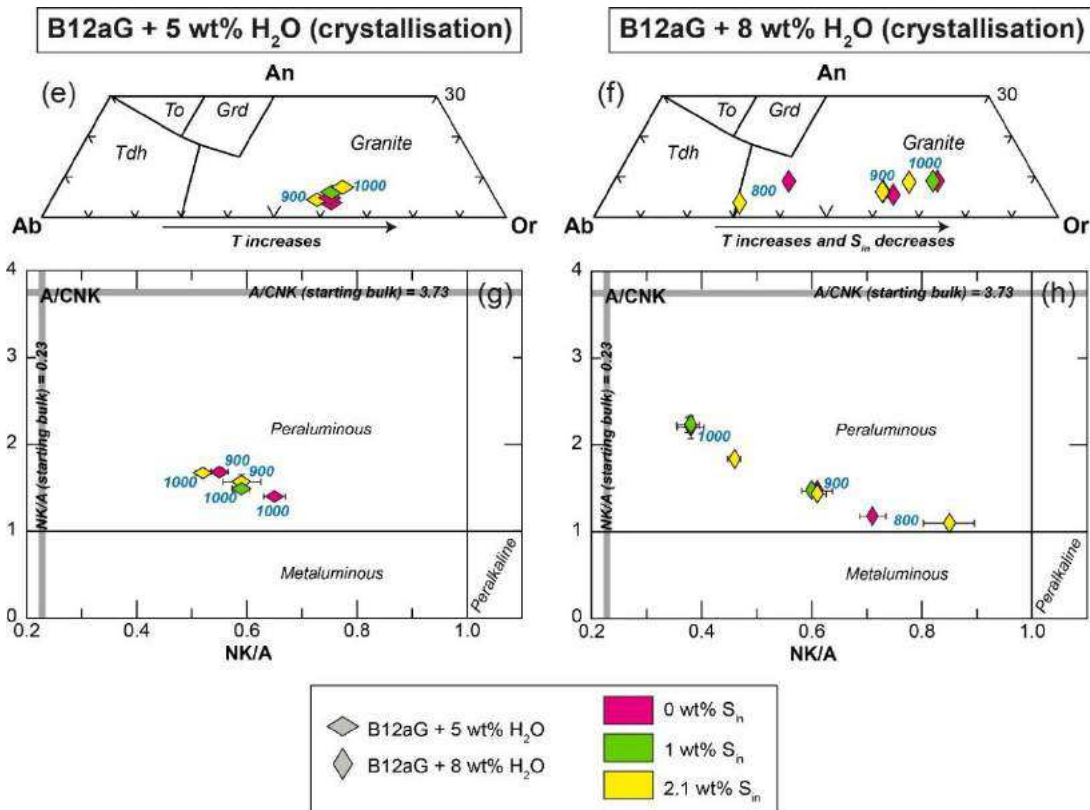


Figure III.46 (suite) : Composition en éléments majeurs des verres silicatés produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b) triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (c,d) Variations du rapport A/CNK [Al/(2Ca+Na+K)] en fonction du rapport NK/A [(Na+K)/Al] en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhjémite).

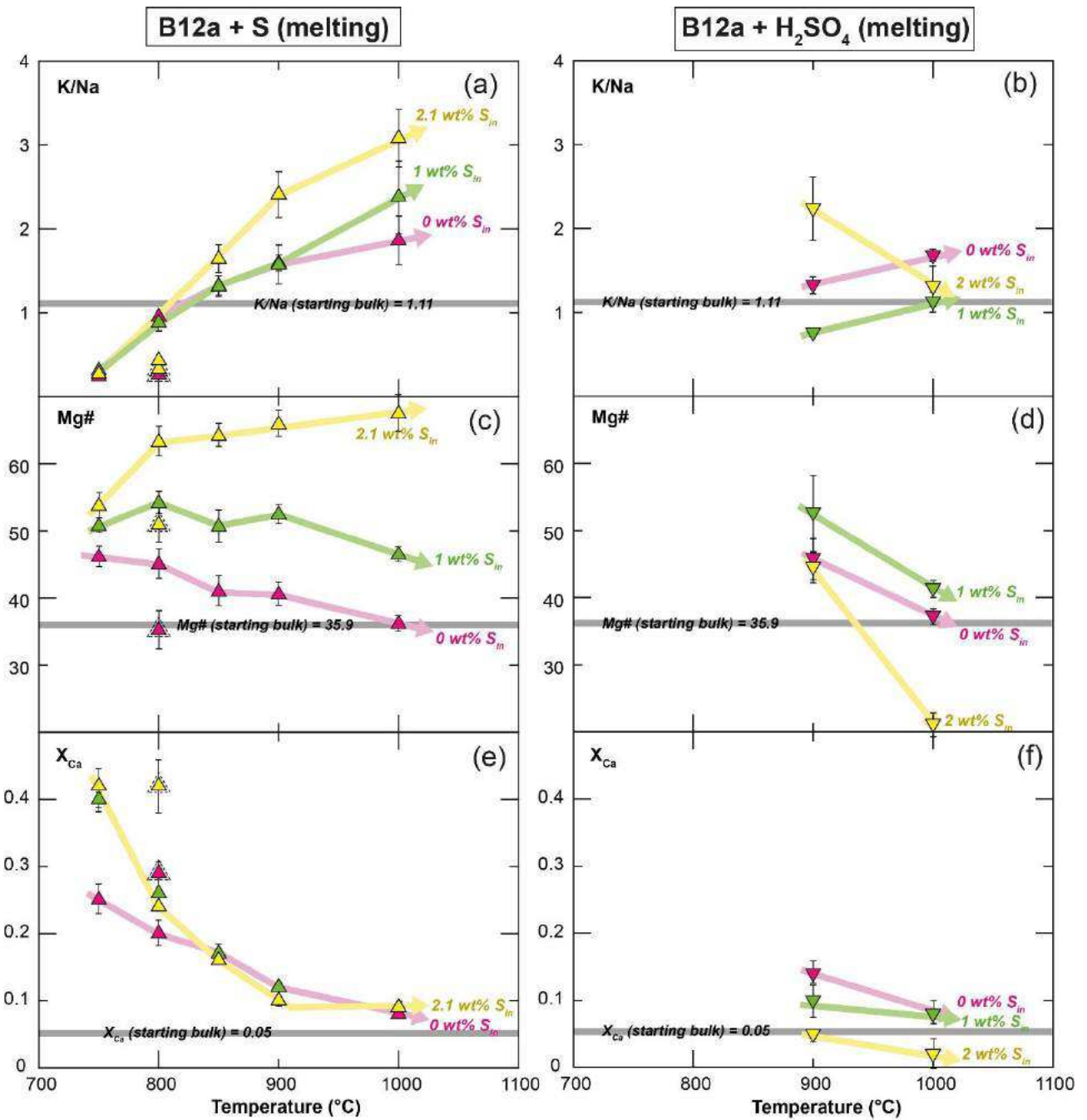


Figure III.47 : Variations des rapports molaires K/Na, Mg# ($[Mg/(Mg+Fe^{tot})] * 100$) et X_{Ca} [$Ca/(Ca+Mg+Fe^{tot})$] en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et de l'acide sulfurique. Légende comme dans la Figure III.46.

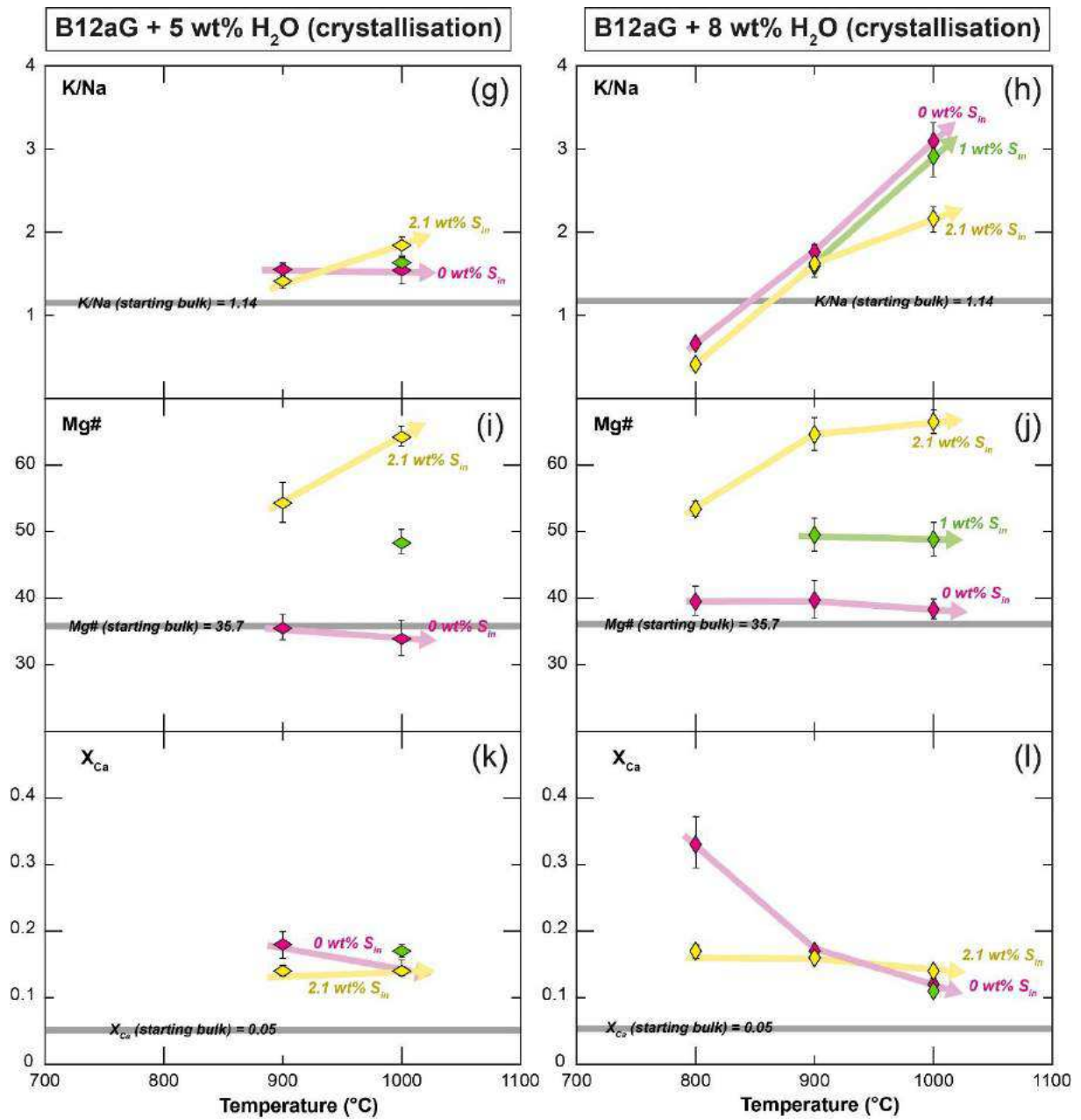


Figure III.47 (suite) : Variations des rapports molaires K/Na, Mg# ($[\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{tot}})] * 100$) et X_{Ca} [$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{tot}})$] en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.46.

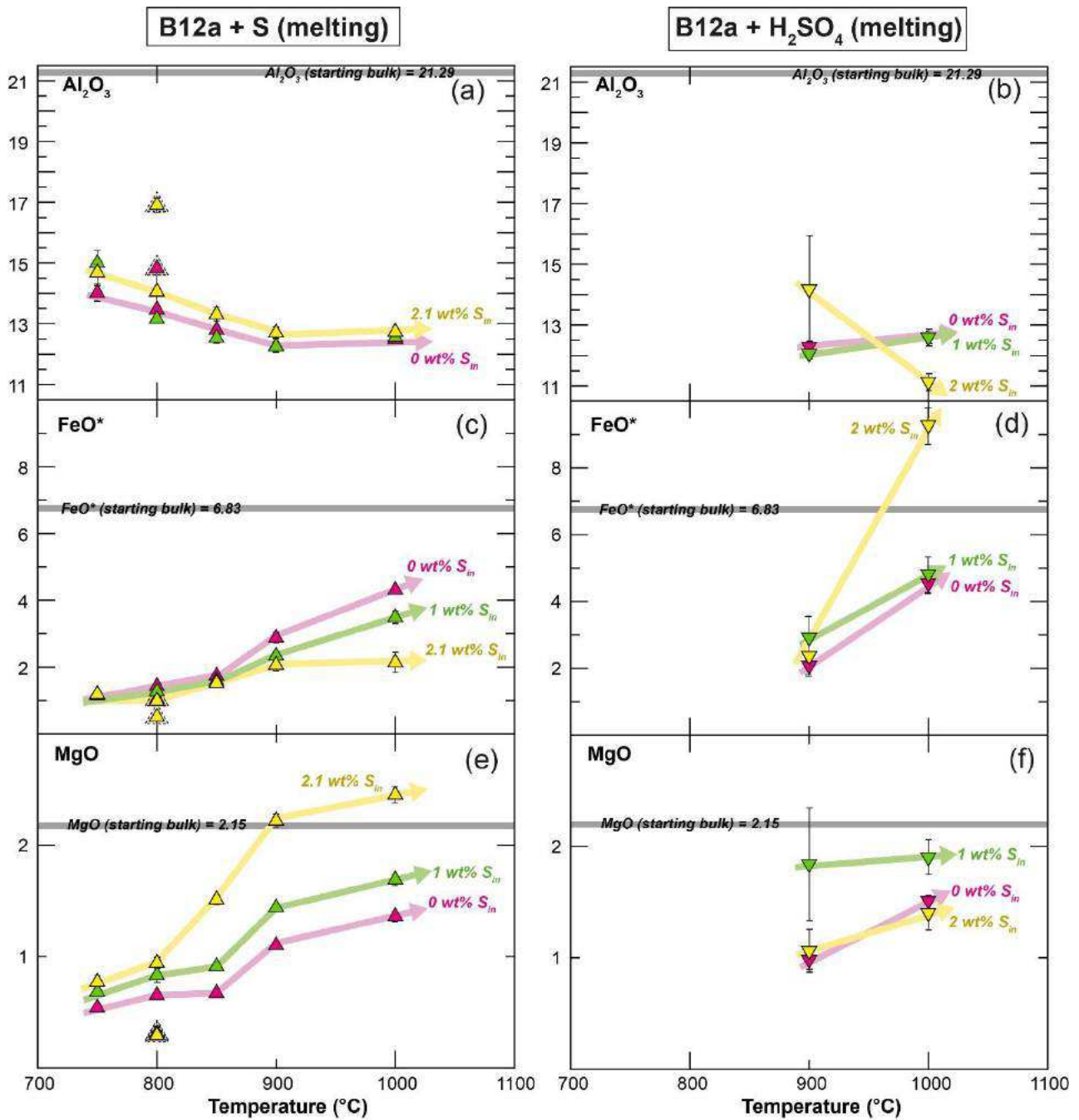


Figure III.48 : Variations des teneurs (wt%) en Al_2O_3 , FeO^* et MgO en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et de l'acide sulfurique. Légende comme dans la Figure III.46.

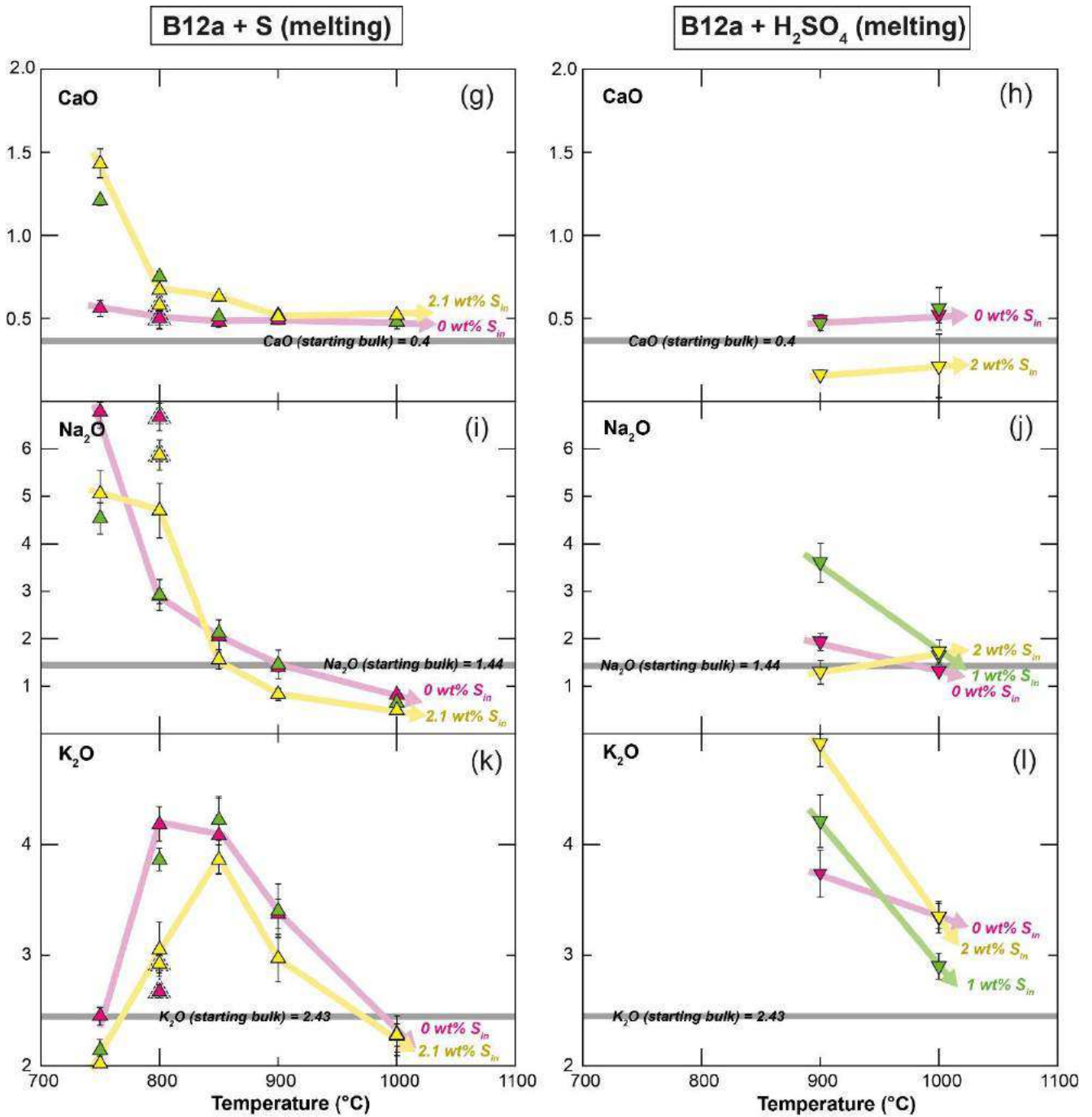


Figure III.48 (suite) : Variations des teneurs (wt%) en CaO, Na₂O et K₂O en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire et de l'acide sulfurique. Légende comme dans la Figure III.46.

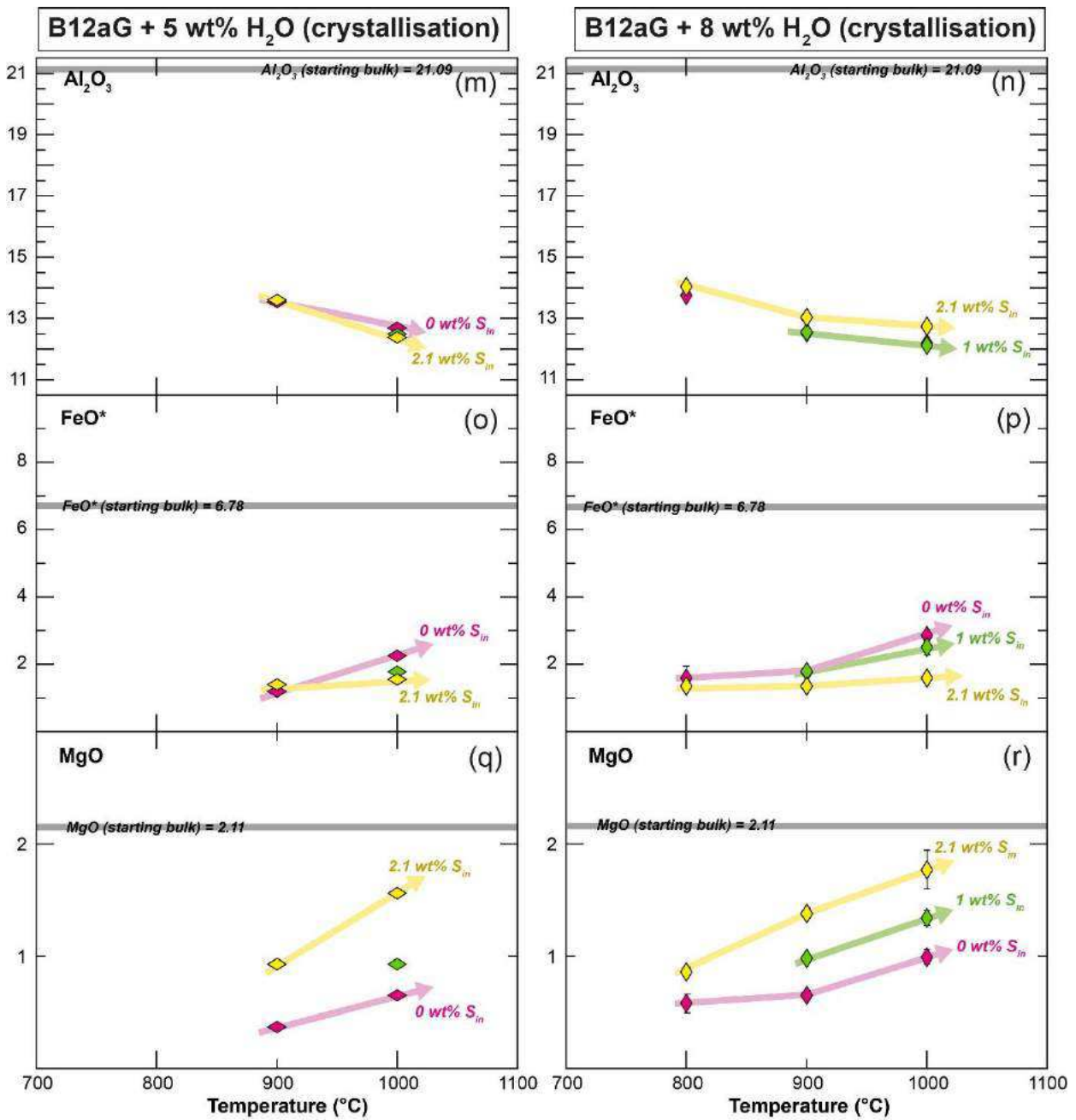


Figure III.48 (suite) : Variations des teneurs (wt%) en Al₂O₃, FeO* et MgO en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.46.

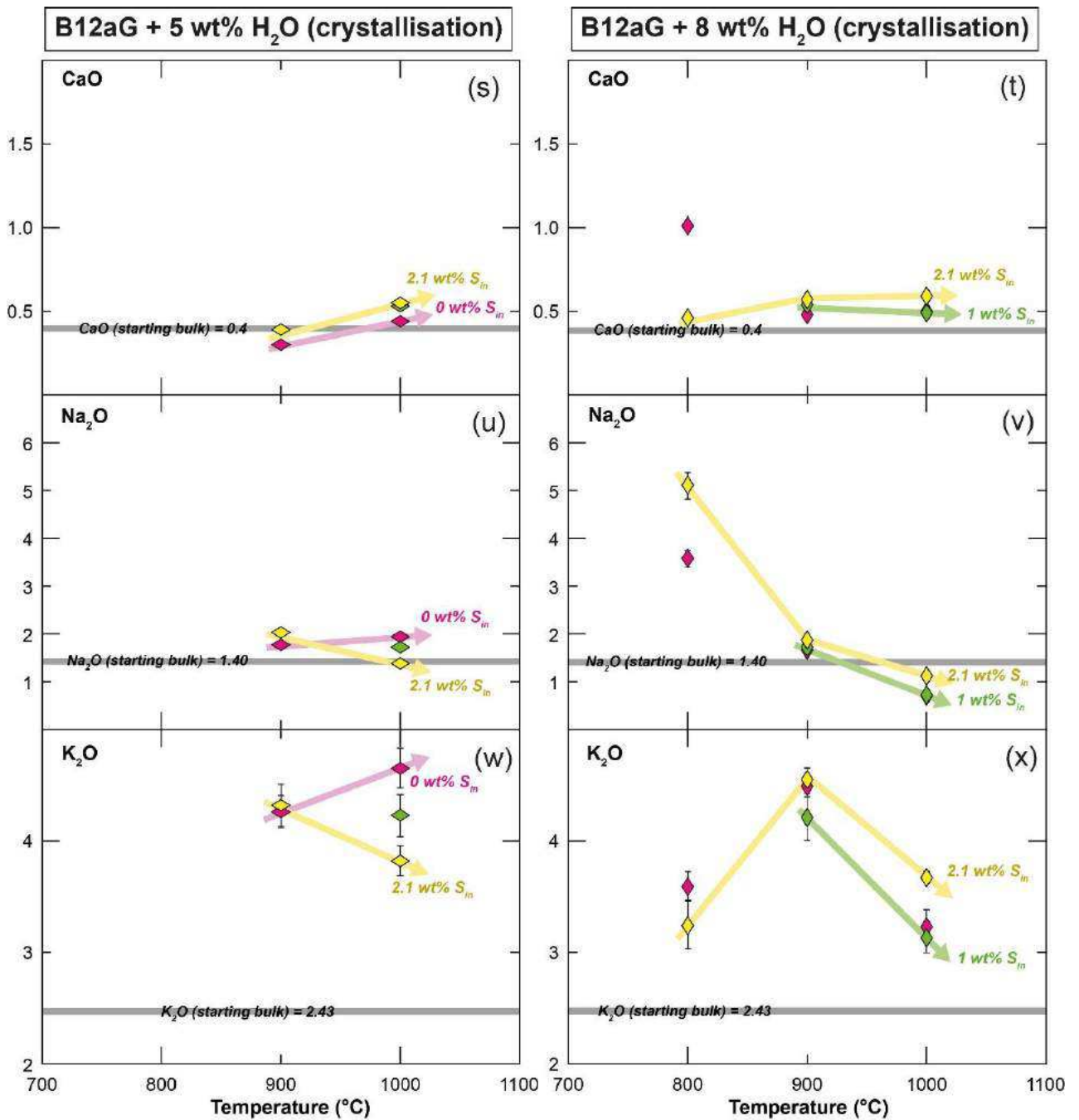


Figure III.48 (suite) : Variations des teneurs (wt%) en CaO, Na₂O et K₂O en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.46.

III.1.3.3 - Teneur en soufre dans les verres silicatés

Les teneurs en soufre dans les verres silicatés pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) sont représentées sur la figure III.49.

Pour les **expériences de fusion B12a + S** (Figure III.49a), les teneurs en soufre sont comprises entre 70 et 1040 ppm. Il est important de noter que les expériences réalisées à 750, 850 et 900°C ont été réalisées dans des conditions de fO_2 autour de NNO-NNO+1 quand les expériences réalisées à 800 et 1000°C ont été réalisées dans des conditions de fO_2 plus réduites (FMQ-NNO). Les expériences à 800 et à 1000°C ont donc des teneurs en soufre relativement basses (< 300 ppm) car les conditions plus réduites ont favorisé la précipitation de sulfures. Globalement, la teneur en soufre dans les verres silicatés augmente avec la teneur en soufre ajoutée dans le système (T fixée). Pour des conditions de fugacité en oxygène équivalente et à S_{in} fixée, les teneurs en soufre dans le verre silicaté n'augmentent que très légèrement avec la température.

Les teneurs en soufre dans les verres silicatés obtenus pour les **expériences de fusion B12a + H₂SO₄** sont relativement élevées (700 – 4500 ppm S) - Figure III.49c. Les teneurs en soufre dans les verres silicatés sont hétérogènes au sein d'un même échantillon. Ces fortes teneurs en soufre dans les verres silicatés s'expliquent par les très faibles proportions de sulfures (\pm anhydrite) comparativement aux proportions calculées pour les expériences B12a + S. Les conditions de fugacité en oxygènes sont, en effet, largement plus oxydantes pour les expériences B12a + H₂SO₄ (\geq NNO+1). Un déficit en soufre (~ 50 %) subsiste néanmoins pour ces expériences (présence d'une phase fluide ?).

Pour les **expériences de cristallisation (B12aG)**, les teneurs en soufre au sein des verres silicatés est comprise entre 70 et 2700 ppm (Figure III.49b,d). Pour ces expériences, les conditions de fugacité en oxygène sont supposées se situer autour de NNO. Avec l'augmentation de la teneur en soufre (T fixée), on observe une augmentation de la teneur en soufre (ppm) dans le verre silicaté d'autant plus grande que la température est faible (Figure III.49b,d). Avec l'augmentation de la température (S_{in} fixée), on observe une diminution de la teneur en soufre (ppm) dans les verres silicatés pour les expériences dopées avec un minimum à T = 1000°C.

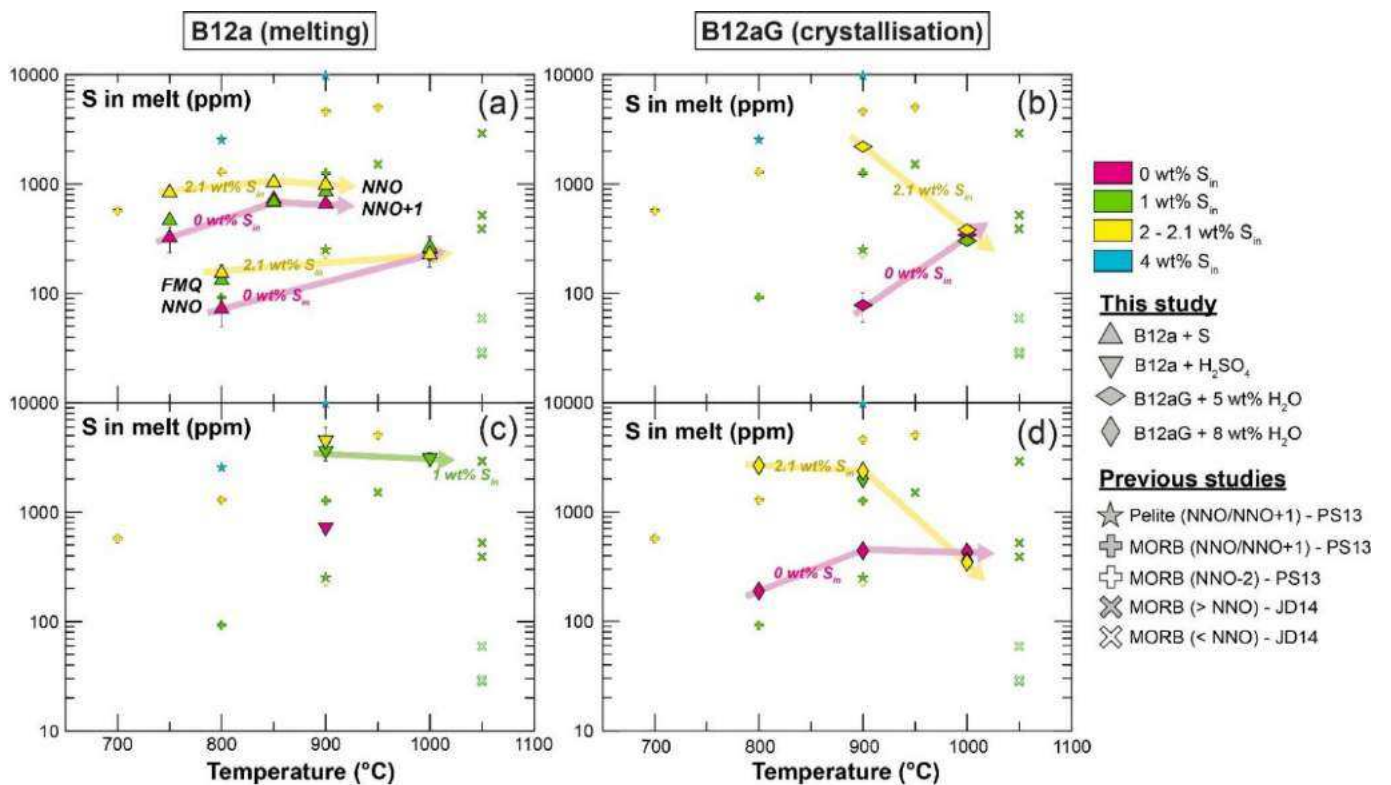


Figure III.49 : Teneurs en soufre (ppm) dans les verres silicatés en fonction de la température pour les expériences de fusion (a,c) et les expériences de cristallisation (b,d). Les données obtenues pour cette étude sont comparées avec les teneurs en soufre mesurées dans des verres silicatés obtenus lors de la fusion d'un sédiment pélitique (PS13 : Prouteau & Scaillet, 2013) et lors de la fusion d'un MORB (PS13 : Prouteau & Scaillet, 2013 ; JD14 : Jégo & Dasgupta, 2014).

Quelques analyses ont été réalisées en spectroscopie Raman sur les verres silicatés des expériences de fusion (B12a) dans l'objectif de déterminer la spéciation du soufre. En raison des limites de détection, cette spéciation n'a pu être déterminée que pour les échantillons dont la teneur en soufre était la plus élevée dans les verres silicatés ($S > 800$ ppm). La gamme spectrale étudiée s'étend de 600 à 3600 cm^{-1} . Des résultats préliminaires obtenus sur l'échantillon PEL79 (B12a + S ; 850°C ; $f\text{O}_2 \sim \text{NNO-NNO}+1$) montrent la présence d'un pic de faible intensité autour de 1000 cm^{-1} au sein du massif d'élongation du réseau silicaté (Figure III.50). Ce pic peut être associé à la signature vibrationnelle du SO_4^{2-} (soufre oxydé : S^{6+}) - Klimm and Botcharnikov (2010). Aucun pic n'a été détecté autour de 2574 cm^{-1} (pic du soufre réduit S^{2-} : HS⁻).

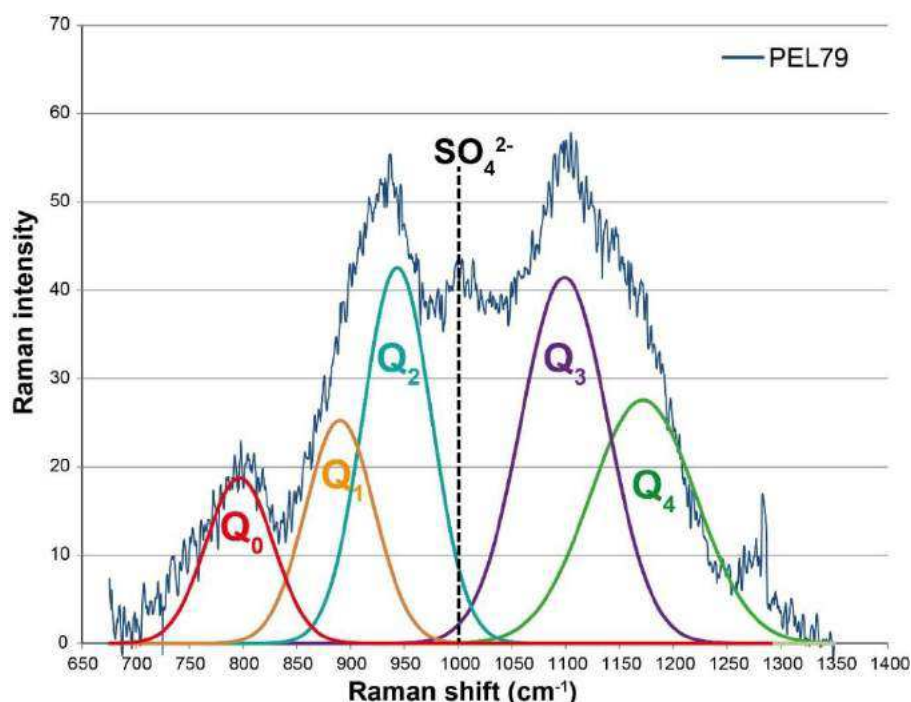


Figure III.50 : Spectre obtenu par spectroscopie Raman du verre silicaté (centré sur la massif d'élongation du réseau silicaté) pour l'échantillon PEL79 (B12a – 850°C ; 2.1 wt% S_m). Le massif est décomposé en bandes gaussiennes représentant les différentes configurations Q_n du réseau silicaté. Une bande centrée autour de 1000 cm⁻¹ est attribuée à du SO₄²⁻ dissous dans le verre silicaté.

III.1.3.4 – Distribution des éléments en traces

Les compositions en éléments en traces des phases expérimentales se trouvent dans les tableaux de l'annexe 2 (fusion B12a) et de l'annexe 4 (cristallisation B12aG - fusion B12a + garnet seeds).

a) Teneurs en éléments en traces dans les minéraux

Les figures III.51 et III.52 représentent les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les minéraux (grenat, orthopyroxène, phengite, biotite et tourmaline) normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) respectivement pour les expériences de fusion (B12a) et les expériences de cristallisation (B12aG).

Comme pour les expériences non dopées en soufre, les grenats sont relativement riches en éléments légers (Li, Be, B), actinides (Th, U), Pb, Zr, Hf, MREE, Y et HREE. Ils sont plus appauvris en LILE (Rb, Ba, Sr), LREE et Ti (Figures III.51a et III.52a,b). Ils sont enrichis en U par rapport au Th et en Ta par rapport au Nb. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation de la teneur en Li (à basse température),

une diminution des teneurs en LREE et MREE (La, Ce, Nd, Sm, Eu) et des teneurs en Zr, Hf et une augmentation des teneurs en Y et HREE (Dy, Yb) pour les expériences de fusion B12a + S et de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O (Figures III.51a et III.52a). Pour les expériences de cristallisation B12aG + 8 wt% H₂O, on observe peu d'effet avec l'ajout de soufre si ce n'est une légère augmentation des teneurs en Li et des teneurs en Zr et Hf (Figure III.52b). Comme pour les expériences non dopées, on observe une augmentation des teneurs en éléments en traces avec la diminution de la température.

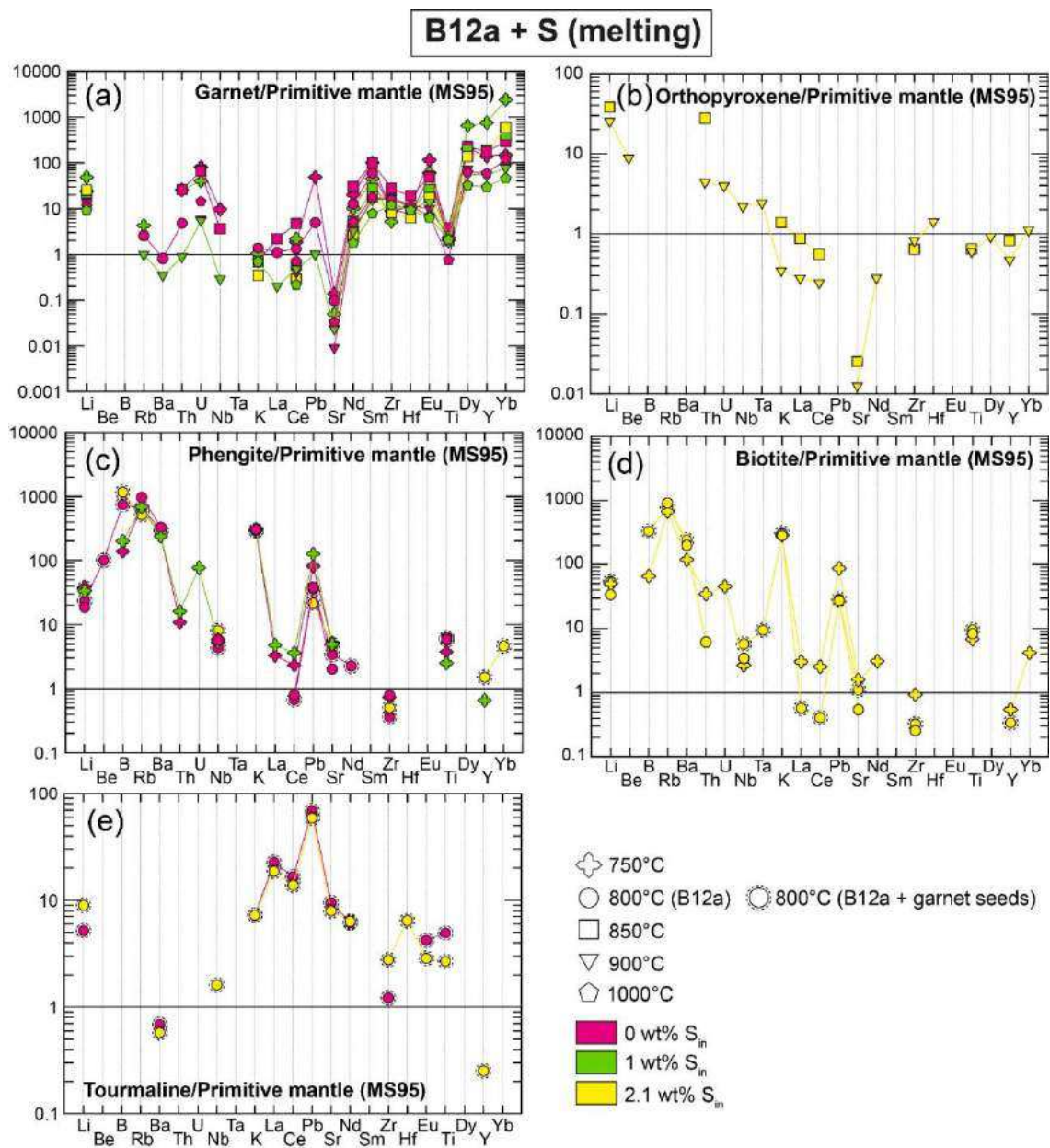


Figure III.51 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire (a) grenat ; (b) orthopyroxène ; (c) phengite ; (d) biotite ; (e) tourmaline.

L'orthopyroxène est relativement pauvre en éléments en traces à l'exception des éléments légers (Li, Be), des actinides (Th, U), et des HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf) dans une moindre mesure (Figures III.51b et III.52c). Pour l'expérience de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O (PEL58), l'orthopyroxène est également relativement riche en Y et HREE (Yb, Dy) – Figure III.52c. On observe une augmentation des teneurs en éléments en traces avec la diminution de la température (Figure III.51b).

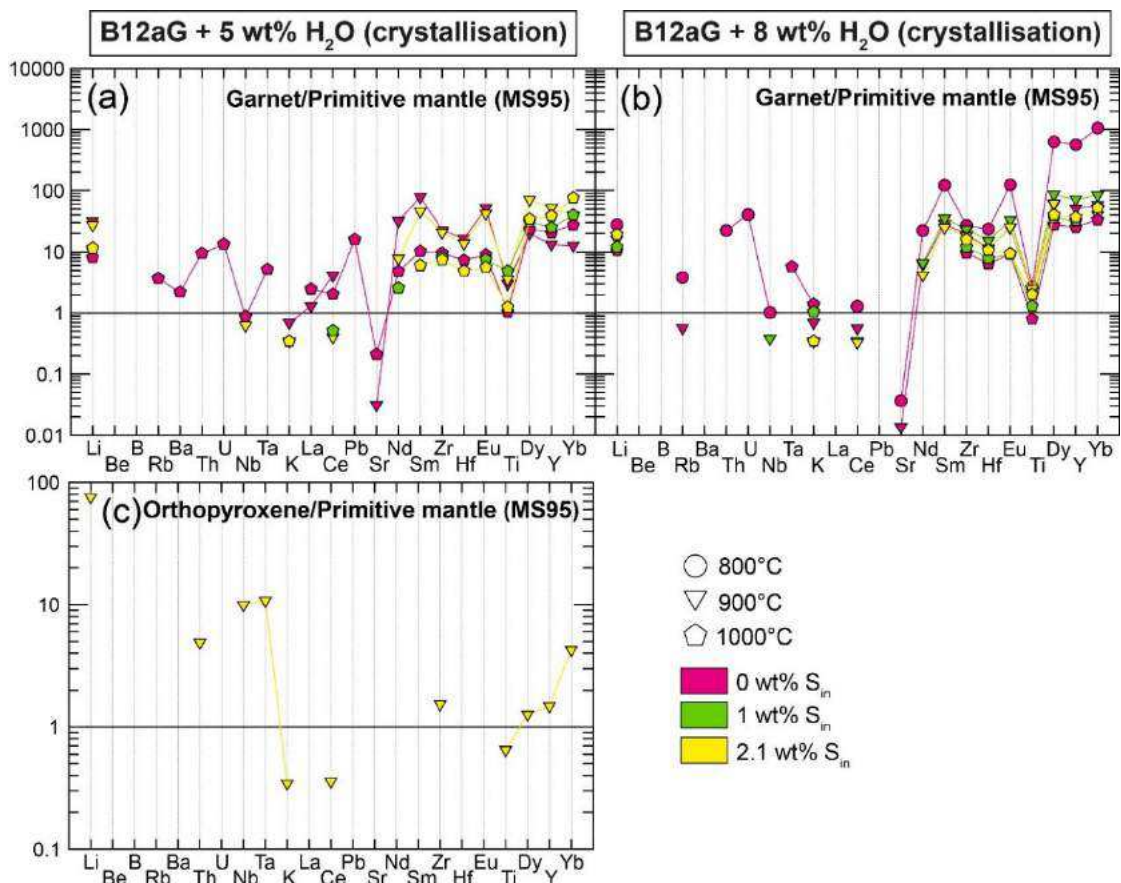


Figure III.52 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b) grenat ; (c) orthopyroxène.

Comme pour les expériences non dopées, les phengites sont riches en éléments légers (Li, Be, B), Rb, Ba, actinides (Th, U), Nb, Ta, K, Pb et Ti. Elles sont appauvries en REE, Sr et Zr (Figure III.51c et III.52d,e). Elles sont appauvries en REE, Sr et Zr (Figure III.22 c,d). Pour les expériences B12a + garnet seeds (PEL62s et PEL64s), elles sont très riches en B (biais dû à la contamination en bore ?). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation du Li (B12a + garnet seeds), une augmentation des teneurs en Th, Nb, Ta, Zr, La et Ce et une légère diminution des LILE (Rb, Ba) – Figures III.51c et

III.52d,e. Les teneurs en éléments en traces dans la phengite augmentent avec la diminution de la température.

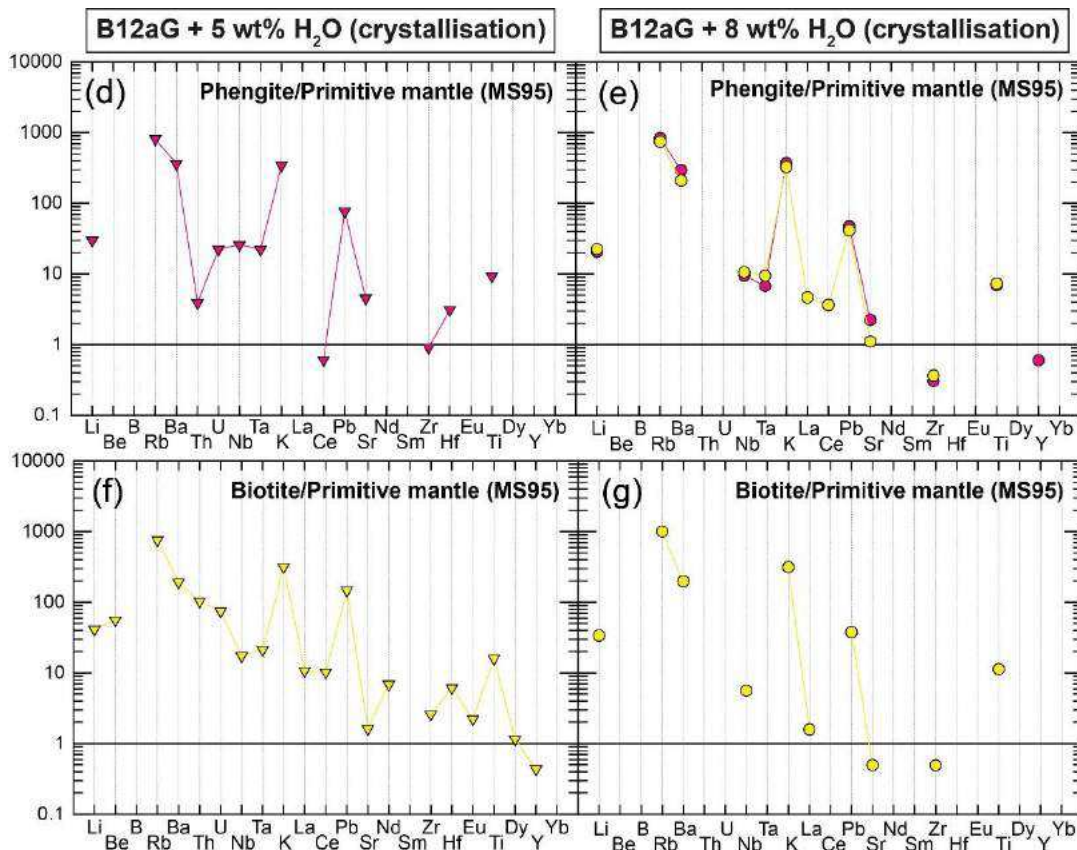


Figure III.52 (suite) : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. (d,e) phengite ; (f,g) biotite.

La biotite présente des caractéristiques en éléments en traces proches de celles de la phengite à savoir un léger enrichissement en éléments légers (Li, Be), actinides (Th, U) et HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) ; un enrichissement marqué en LILE (Rb, Ba, K) et en Pb et ; un appauvrissement en Sr et REE (Figures III.51d et III.52f,g). La biotite de l'échantillon PEL64s (B12a + garnet seeds ; 2.1 wt% S_{in}) est particulièrement riche en B (biais dû à la contamination ?). Les teneurs en éléments en traces augmentent avec la diminution de la température (Figure III.51d).

La tourmaline analysée n'est pas particulièrement riche en éléments en traces excepté B, Pb, LREE, MREE et Ti. Elle est appauvrie en Ba et Zr (Figure III.51e). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation des teneurs en Li et Zr mais une diminution des teneurs pour tous les autres éléments (Figure III.51e).

b) Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés

Les figures III.53 et III.54 illustrent les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les verres silicatés normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) respectivement pour les expériences de fusion (B12a + S) et les expériences de cristallisation (B12aG + S). Les variations des éléments en traces avec la température sont représentées dans la figure III.55.

Comme pour les expériences non dopées, les verres silicatés obtenus pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) partagent des similarités avec les caractéristiques géochimiques des magmas d'arc soit : (1) un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides (Th, U) et Pb ; (2) des anomalies négatives marquées en HFSE (Nb, Ta, Ti) et ; (3) un enrichissement en LREE par rapport aux HREE.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une diminution des teneurs en éléments légers (Li, Be ; Figures III.53, III.54 et III.55a,b,c), LILE (Rb, Ba ; Figure III.55d,e,f) et Sr (Figure III.55g,h,i). Les teneurs en LREE (La, Ce, Nd) diminuent avec l'ajout de soufre (Figure III.55p,q,r) sauf pour les expériences de fusion (B12a + S) à basse température ($T \leq 800^\circ\text{C}$; Figures III.53 et III.55p). Les teneurs en HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) augmentent avec l'ajout de soufre (Figures III.53, III.54 et III.55j,k,l,m,n,o). Enfin, les teneurs en MREE (Sm, Eu), Y et HREE (Dy, Yb) augmentent dans les verres silicatés avec l'ajout de soufre dans le système (Figures III.53, III.54 et III.55s,t,u,v,w,x).

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une diminution des teneurs en éléments légers (Li, Be, B) et Sr (Figure III.55a,b,c,g,h,i) dû à un phénomène de dilution avec l'augmentation de la proportion de verre silicatée. Les teneurs en LILE (Rb, Ba) ont un comportement similaire à celui du K_2O (section III.1.3.2f) avec une augmentation des teneurs jusqu'à 850°C (B12a + S) ou 900°C (B12aG + S) puis une diminution avec l'augmentation de la température (dilution) – Figure III.55d,e,f. L'augmentation des LILE à basse température est causée par la diminution de la proportion massique de micas. Les teneurs en HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) augmentent avec la température (Figure III.55j,k,l,m,n,o) du fait de l'augmentation de la solubilité du zircon et du rutile avec la température. Pour les expériences de fusion (B12a + S) et de cristallisation B12aG + 8 wt% H_2O , les teneurs en LREE (La, Ce, Nd) augmentent jusqu'à 850°C (fusion) ou 900°C (cristallisation) puis diminuent avec l'augmentation de la température (Figure III.55p,r). Ce comportement est lié à la diminution de

la proportion de monazite (stable jusque 800°C) puis à un phénomène de dilution dû à l'augmentation du taux de fusion partielle. Pour les expériences de fusion (B12a + S), les teneurs en MREE (Sm, Eu), Y et HREE (Dy, Yb) augmentent légèrement pour les expériences à 0 et 1 wt% S_{in} et diminuent pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.55s,v).

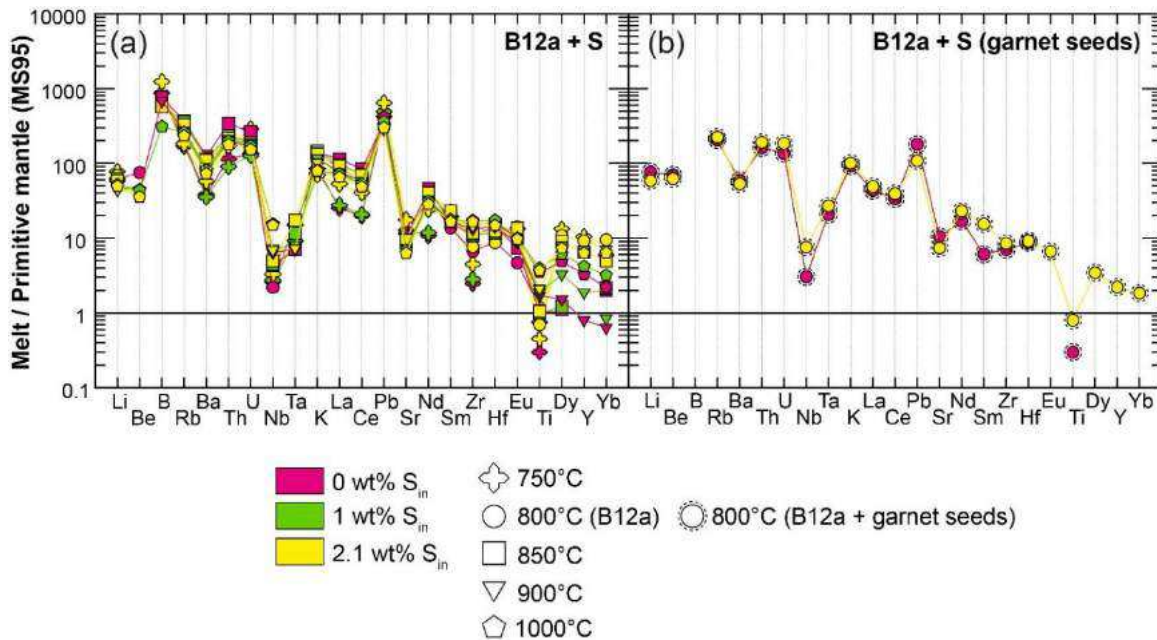


Figure III.53 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les verres silicatés des expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire.

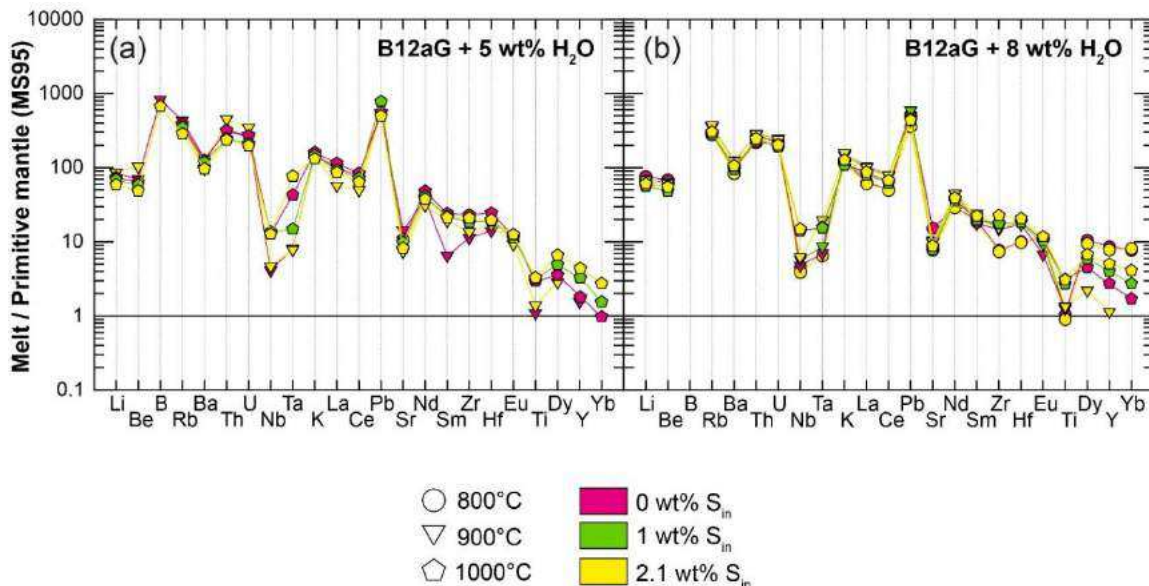


Figure III.54 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les verres silicatés des expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

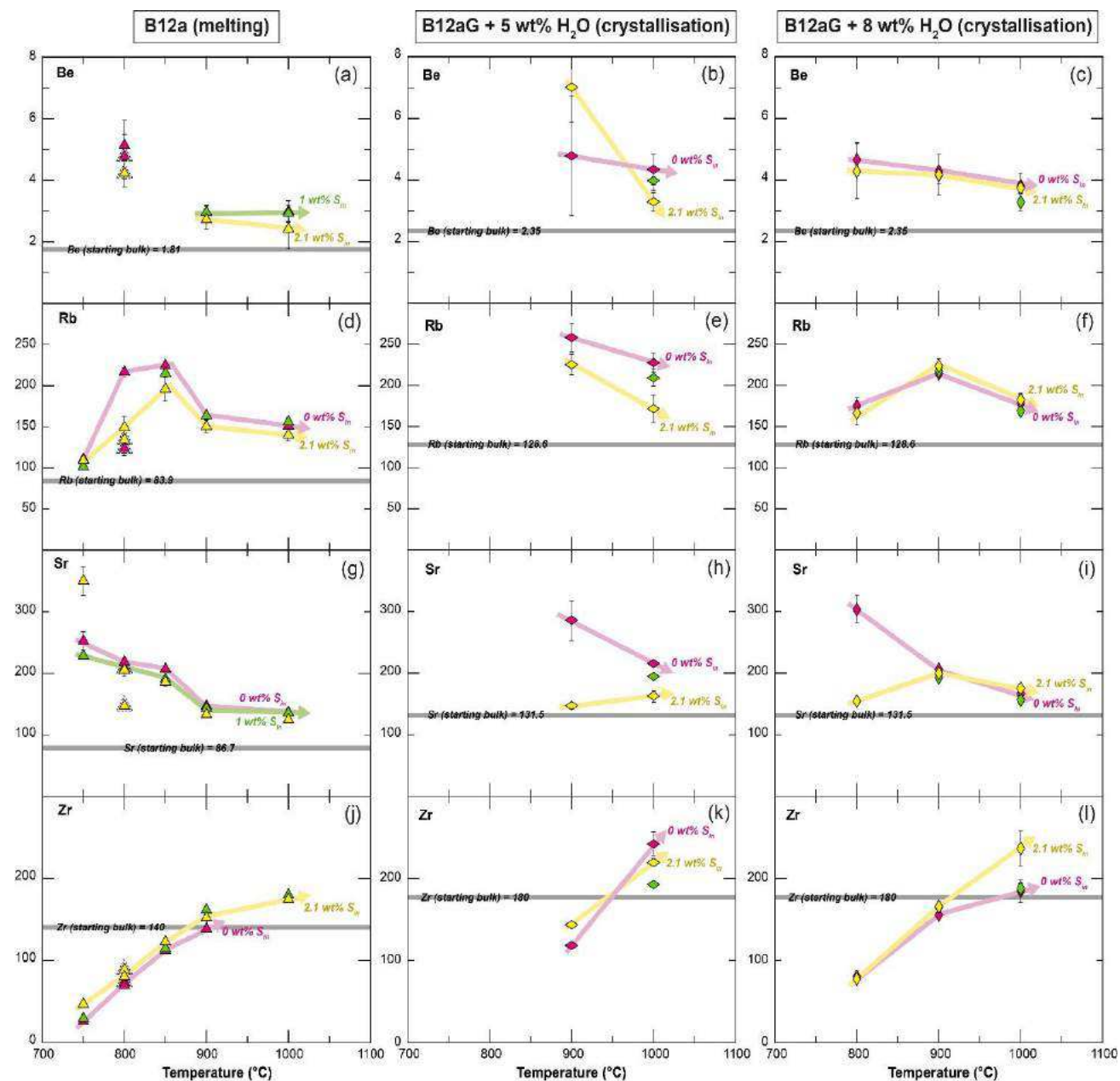


Figure III.55 : Variations des teneurs (ppm) en Be, Rb, Sr et Zr pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.46.

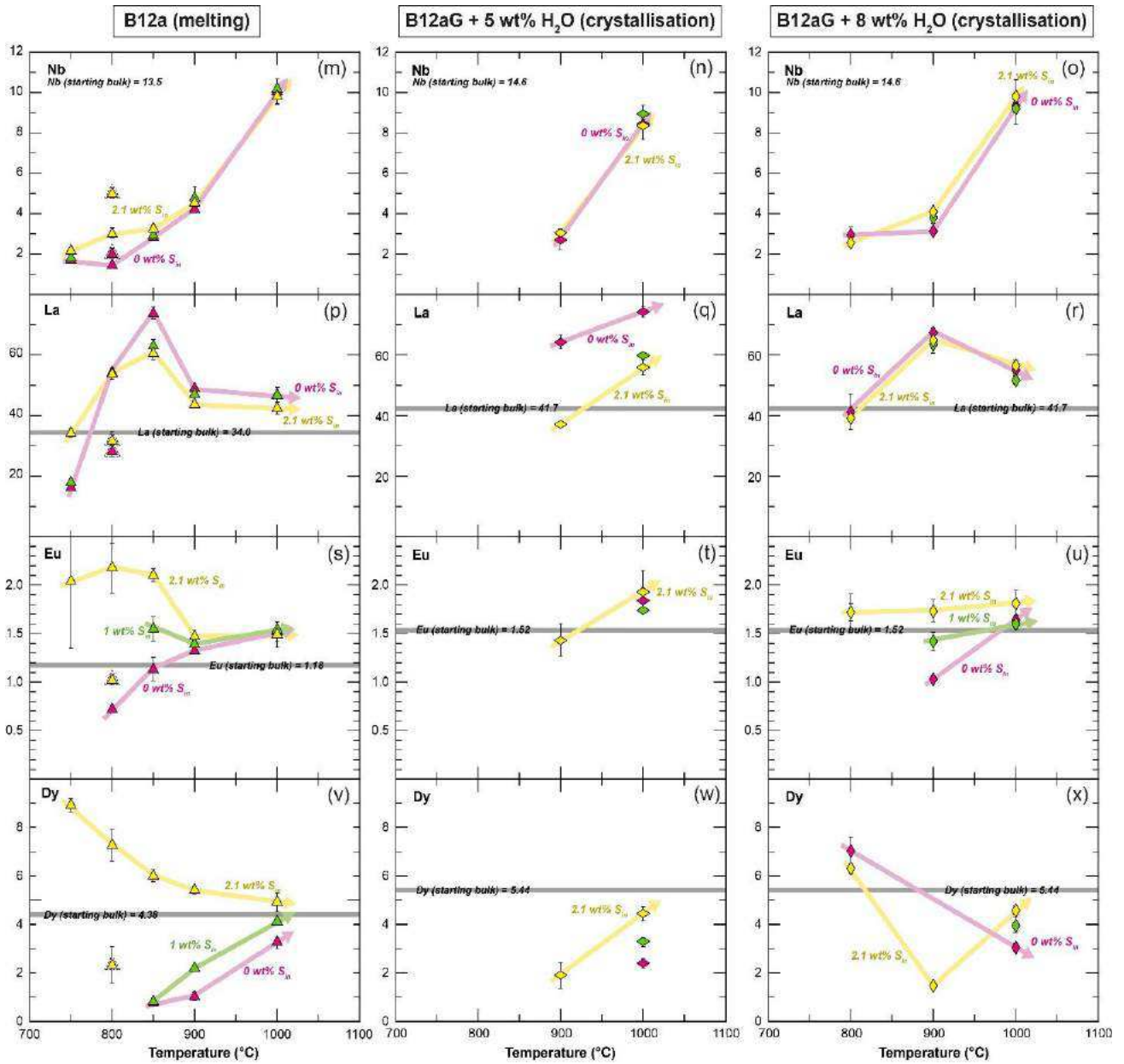


Figure III.55 (suite) : Variations des teneurs (ppm) en Nb, La, Eu et Dy pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.46.

c) Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté

Les figures III.56, III.57, III.58, III.59 et III.60 illustrent le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre les minéraux résiduels (respectivement grenat, orthopyroxène, tourmaline, phengite et biotite) et le verre silicaté. Les données de coefficients de partage sont listées dans les tableaux III.04 ($D^{\text{grenat/melt}}$), III.05 ($D^{\text{orthopyroxene/melt}}$), III.06 ($D^{\text{tourmaline/melt}}$), III.07 ($D^{\text{phengite/melt}}$) et III.08 ($D^{\text{biotite/melt}}$).

Comme pour les expériences non dopées, les grenats (Figure III.56) incorporent préférentiellement les HREE (Dy, Yb) et l'Y. Pour les expériences à basse température ($T \leq 900^\circ\text{C}$), les grenats peuvent également incorporer des MREE (Sm, Eu) et du Zr. Les LILE (Rb, Ba, Sr) sont fortement incompatibles. On observe une augmentation des coefficients de partage ($D^{\text{grenat/melt}}$) avec la diminution de la température. Le grenat fractionne certains rapports d'éléments en traces : Zr est plus compatible dans le grenat que Hf ; U est moins incompatible que Th ; Ta est moins incompatible que Nb (Figure III.25).

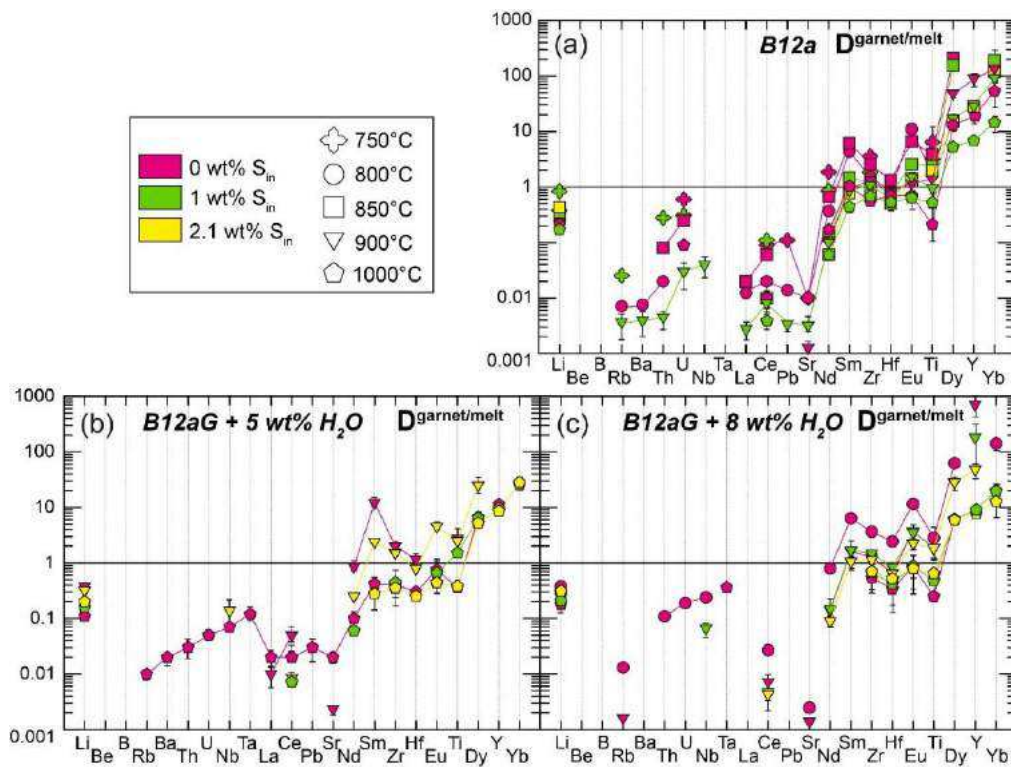


Figure III.56 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté ($D^{\text{garnet/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une diminution des teneurs en Sr, Nd, MREE (Sm, Eu), Y et HREE (Dy, Yb) – Figure III.55 et

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.04. Les teneurs en Zr et Hf diminuent avec l'ajout de soufre sauf pour les expériences B12aG + 8 wt% H₂O (Figure III.55 et Tableau III.04).

Tableau III.04 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL71		PEL72		PEL50		PEL77		PEL78		PEL79	
Temperature (°C)	750		750		800		850		850		850	
Duration (h)	241		241		196		170		170		170	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		0		0		1		2.1	
<i>D garnet-glass</i>												
Li	0.38	0.01	0.84	0.00	0.25	0.00	0.35	0.06	0.35	0.03	0.43	0.03
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	0.025	0.000	0.007	0.000	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	0.007	0.000	-	-	-	-	-	-
Th	-	-	0.28	0.00	0.02	0.00	0.08	0.01	-	-	-	-
U	0.60	0.01	0.31	0.00	-	-	0.25	0.02	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	-	0.01	0.00	0.02	0.00	-	-	-	-
Ce	0.094	0.003	0.106	0.000	0.021	0.001	0.056	0.006	0.008	0.002	0.004	0.000
Pb	0.115	0.016	-	-	0.014	0.001	-	-	-	-	-	-
Sr	0.011	0.001	0.004	0.000	0.009	0.000	-	-	-	-	-	-
Nd	1.86	0.01	0.86	0.00	0.37	0.00	0.67	0.05	0.13	0.01	0.06	0.01
Sm	-	-	-	-	4.38	0.63	6.17	0.46	1.45	0.15	0.78	0.07
Zr	3.62	0.07	1.84	0.00	1.51	0.00	2.57	0.03	1.21	0.04	0.69	0.05
Hf	-	-	-	-	0.84	0.00	1.33	0.15	0.78	0.22	0.51	0.14
Eu	-	-	-	-	11.08	0.38	6.63	0.96	2.57	0.28	1.28	0.22
Ti	6.37	6.26	3.19	0.65	1.66	0.74	3.89	2.50	2.39	0.97	1.92	1.15
Dy	-	-	-	-	-	-	210	28	156	21	15.2	1.0
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.8	1.6
Yb	-	-	-	-	-	-	148	19	191	110	121	25

Tableau III.04 (suite)

Run no.	PEL9		PEL13		PEL35		PEL36	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000	
Duration (h)	91		91		93		93	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		0		1	
<i>D garnet-glass</i>								
Li	0.22	0.03	0.22	0.01	0.21	0.04	0.17	0.01
Be	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	0.004	0.002	-	-	-	-
Ba	-	-	0.004	0.002	-	-	-	-
Th	-	-	0.004	0.002	-	-	-	-
U	0.03	0.01	0.03	0.01	0.09	0.01	-	-
Nb	-	-	0.04	0.02	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-
La	-	-	0.003	0.001	-	-	-	-
Ce	0.007	0.003	0.008	0.003	0.01	0.00	0.00	0.00
Pb	-	-	0.003	0.001	-	-	-	-
Sr	0.001	0.000	0.003	0.002	0.005	0.002	-	-
Nd	0.11	0.04	0.10	0.03	0.17	0.02	0.06	0.01
Sm	0.94	0.14	0.87	0.22	1.04	0.06	0.44	0.10
Zr	1.32	0.08	1.08	0.16	-	-	0.69	0.08
Hf	0.83	0.12	0.63	0.11	0.71	0.18	0.53	0.16
Eu	1.16	0.16	1.54	0.32	0.70	0.08	0.64	0.25
Ti	1.39	0.85	0.97	0.36	0.21	0.04	0.52	0.27
Dy	48.6	8.7	17.24	3.73	12.98	2.97	5.26	0.62
Y	87.5	23.8	27.81	6.07	19.14	5.66	7.02	0.92
Yb	136	63	91.2	33.6	53.4	26.8	14.4	4.86

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.04 (suite) : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté pour les expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL56		PEL58		PEL32		PEL33		PEL34	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	165		165		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	5		5		4.9		5		5.1	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1	
<i>D garnet-glass</i>										
Li	0.38	0.03	0.32	0.04	0.11	0.01	0.16	0.07	0.20	0.05
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	0.01	0.00	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	0.02	0.00	-	-	-	-
Th	-	-	-	-	0.03	0.01	-	-	-	-
U	-	-	-	-	0.05	0.01	-	-	-	-
Nb	-	-	0.14	0.08	0.07	0.01	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	0.12	0.04	-	-	-	-
La	0.01	0.01	-	-	0.02	0.00	-	-	-	-
Ce	0.05	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	-	-
Pb	-	-	-	-	0.03	0.01	-	-	-	-
Sr	0.002	0.000	-	-	0.019	0.005	-	-	-	-
Nd	0.86	0.20	0.25	0.03	0.10	0.03	0.06	0.01	-	-
Sm	12.21	2.70	2.40	0.30	0.42	0.11	-	-	0.28	0.15
Zr	2.00	0.40	1.51	0.14	0.41	0.08	0.44	0.29	0.35	0.13
Hf	1.16	0.28	0.80	0.15	0.30	0.05	-	-	0.25	0.05
Eu	-	-	4.55	0.84	0.75	0.40	0.66	0.40	0.44	0.17
Ti	2.77	1.30	2.51	0.49	0.36	0.06	1.51	0.26	0.38	0.10
Dy	-	-	24.98	8.38	6.60	1.56	6.39	1.63	5.19	0.78
Y	-	-	32.18	14.49	10.13	2.04	9.07	1.49	8.19	1.03
Yb	-	-	-	-	28.0	6.1	25.7	6.6	27.9	5.9

Tableau III.04 (suite)

Run no.	PEL53		PEL44		PEL45		PEL46		PEL29		PEL30		PEL31	
Temperature (°C)	800		900		900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	264		218		218		218		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	7.9		8		8		8.1		8.1		8.1		7.9	
S _{in} (wt %)	0		0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>D garnet-glass</i>														
Li	0.37	0.04	0.27	0.01	0.24	0.00	0.26	0.02	0.18	0.05	0.21	0.06	0.31	0.05
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0.013	0.001	0.002	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	0.10	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
U	0.18	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	0.23	0.03	-	-	0.07	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	0.36	0.04	-	-	-	-
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	0.002	0.000	0.001	0.000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	0.77	0.09	0.14	0.03	0.15	0.08	0.09	0.02	-	-	-	-	-	-
Sm	6.20	0.92	1.63	0.35	1.70	0.89	1.06	0.31	-	-	-	-	-	-
Zr	3.52	0.33	1.28	0.16	1.49	0.26	1.14	0.19	0.54	0.26	0.67	0.34	0.70	0.20
Hf	2.36	0.31	0.66	0.12	0.84	0.10	0.65	0.16	0.34	0.17	0.42	0.29	0.52	0.17
Eu	11.16	1.18	3.71	0.61	3.58	1.48	2.26	0.54	0.86	0.59	0.87	0.54	0.79	0.26
Ti	2.55	1.41	1.86	0.59	1.86	0.76	1.84	0.64	0.25	0.05	0.48	0.22	0.65	0.13
Dy	60.5	4.9	-	-	-	-	28.4	8.2	6.09	1.00	6.18	1.08	5.91	0.78
Y	69.9	10.5	743.5	314.7	190.5	138.2	48.0	15.25	8.31	1.55	8.82	1.70	7.83	1.57
Yb	136.7	33.1	-	-	-	-	-	-	19.6	8.1	19.5	7.0	12.8	6.2

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.05 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'orthopyroxène et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

Run no.	PEL79		PEL14		PEL58	
Temperature (°C)	850		900		900	
Duration (h)	170		91		165	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		5	
S _{in} (wt %)	2.1		2.1		2.1	
<i>D orthopyroxene-glass</i>						
Li	0.65	0.04	0.57	0.05	0.88	0.18
Be	-	-	0.22	0.03	-	-
B	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-
Th	0.129	0.005	0.023	0.002	0.011	0.005
U	-	-	0.024	0.002	-	-
Nb	-	-	0.32	0.02	-	-
Ta	-	-	0.32	0.03	-	-
La	0.009	0.000	0.004	0.000	-	-
Ce	0.008	0.000	0.005	0.000	0.007	0.003
Pb	-	-	-	-	-	-
Sr	0.003	0.000	0.002	0.000	-	-
Nd	-	-	0.009	0.000	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-
Zr	0.05	0.00	0.06	0.00	0.11	0.05
Hf	-	-	0.10	0.01	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-
Ti	0.60	0.29	0.36	0.07	0.45	0.38
Dy	-	-	0.11	0.00	0.44	0.15
Y	0.13	0.01	0.08	0.00	0.84	0.41
Yb	-	-	0.16	0.01	-	-

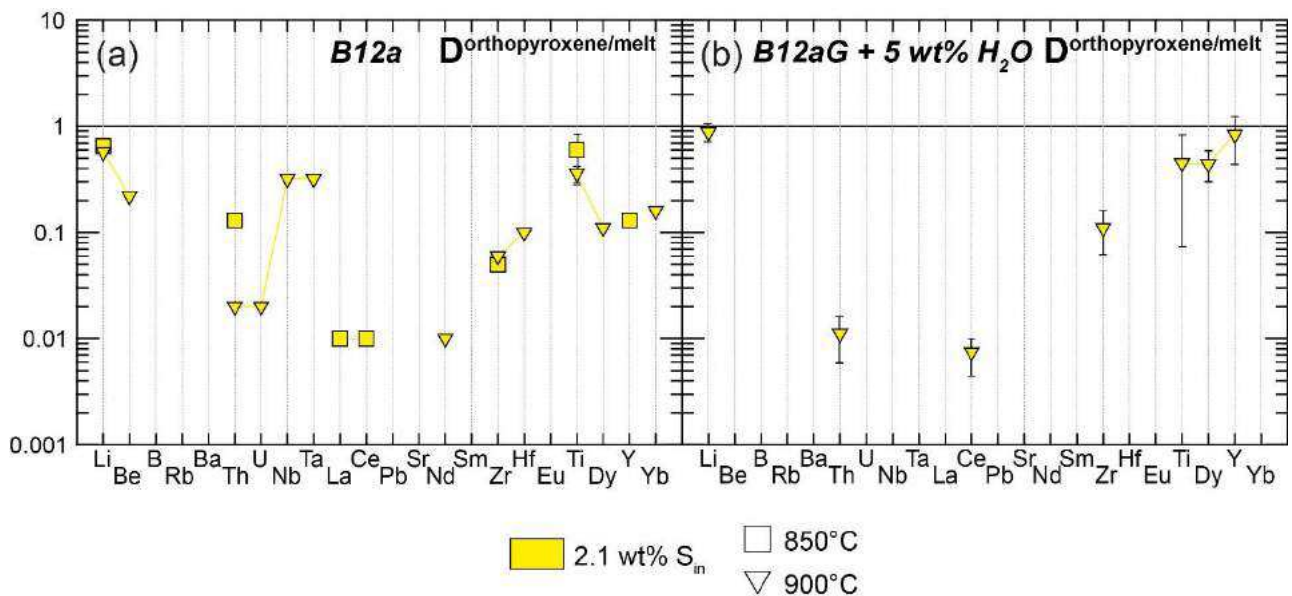


Figure III.57 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'orthopyroxène et le verre silicaté ($D_{\text{orthopyroxene/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

Aucun élément n'est compatible dans l'orthopyroxène (Figure III.57 et Tableau III.05). Cependant, les HFSE (Nb, Ta, Ti), les éléments légers (Li, Be), Y et les HREE sont très modérément incompatibles.

Tableau III.06 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la tourmaline et le verre silicaté pour les expériences de fusion B12a + garnet seeds dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL62s		PEL64s	
Temperature (°C)	800		800	
Duration (h)	194		194	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.37		8.35	
S _{in} (wt %)	0		2.1	
<i>D</i> tourmaline-glass				
Li	0.07	0.02	0.15	0.05
Be	-	-	-	-
B	11.92	2.62	8.29	1.49
Rb	-	-	-	-
Ba	0.01	0.00	0.01	0.00
Th	-	-	-	-
U	-	-	-	-
Nb	-	-	0.21	0.08
Ta	-	-	-	-
La	0.53	0.19	0.38	0.17
Ce	0.49	0.17	0.35	0.15
Pb	0.38	0.09	0.55	0.10
Sr	0.91	0.11	1.07	0.08
Nd	0.37	0.17	0.28	0.12
Sm	-	-	-	-
Zr	0.17	0.07	0.33	0.33
Hf	-	-	0.70	0.69
Eu	-	-	0.43	0.10
Ti	-	-	3.40	2.29
Dy	-	-	-	-
Y	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-

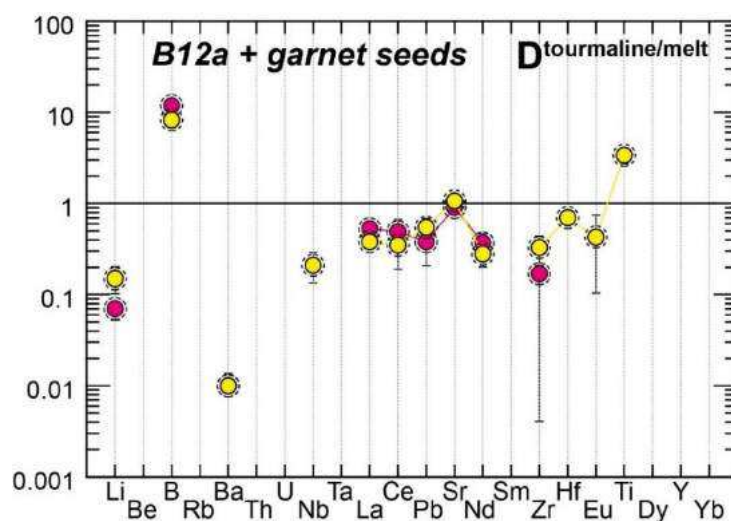


Figure III.58 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la tourmaline et le verre silicaté ($D^{\text{tourmaline/melt}}$) pour les expériences de fusion B12a + garnet seeds dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.53

La tourmaline n'est présente que pour les expériences B12a + garnet seeds (PEL62s et PEL64s). La plupart des éléments en traces, excepté B et Sr, ne sont pas compatibles avec la tourmaline (Figure III.58 et Tableau III.06). Le soufre a peu d'effet sur les coefficients de partage dans la tourmaline.

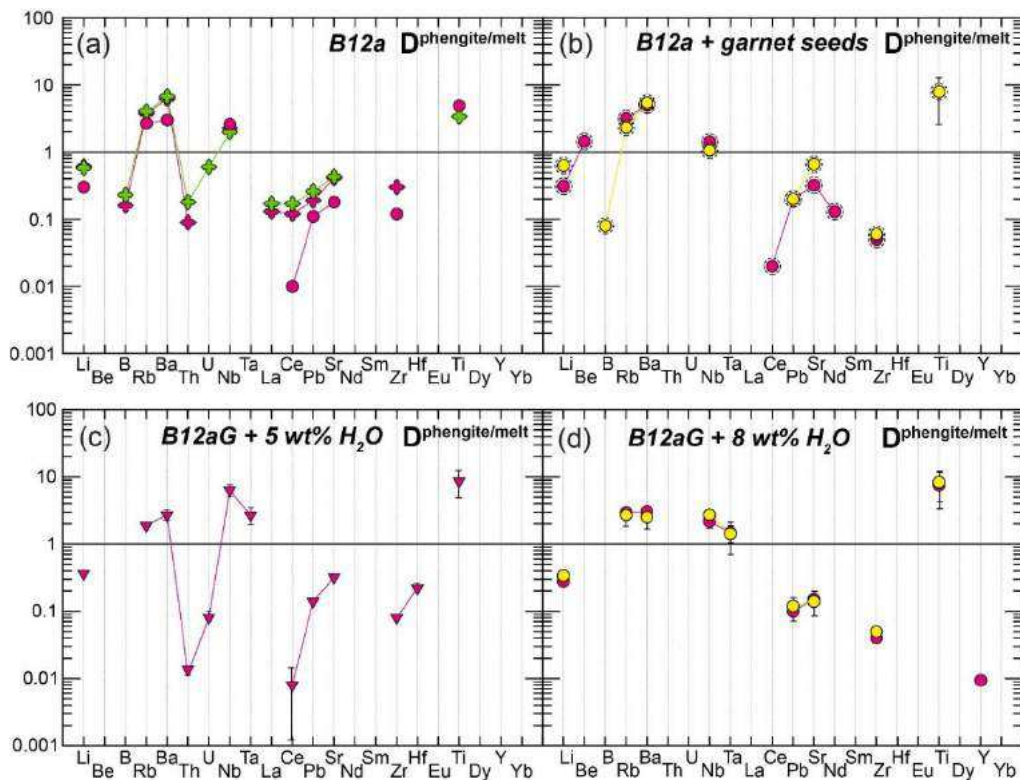


Figure III.59 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la phengite et le verre silicaté ($D^{\text{phengite/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.53

Comme pour les expériences non dopées en soufre, les phengites (Figure III.59) incorporent préférentiellement Rb, Ba, Nb, Ta et Ti. Les REE sont très incompatibles. Les éléments légers sont modérément incompatibles (excepté Be qui est compatible pour les expériences B12a + garnet seeds). La phengite est responsable du fractionnement de plusieurs rapports d'éléments en traces : Ba est plus compatible dans la phengite que Rb ; Nb est plus compatible que Ta ; U est moins incompatible que Th ; Hf est moins incompatible que Zr. Avec **l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation des teneurs en LILE (Rb, Ba), Th, LREE (La, Ce) et Pb pour les expériences de fusion (Figure III.59a et Tableau III.07).

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.07 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la phengite et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL71		PEL72		PEL50		PEL62s		PEL64s	
Temperature (°C)	750		750		800		800		800	
Duration (h)	241		241		196		194		194	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.37		8.35	
S _{in} (wt %)	0		1		0		0		2.1	
<i>D phengite-glass</i>										
Li	0.61	0.01	0.58	-	0.30	0.00	0.31	0.04	0.63	0.02
Be	-	-	-	-	-	-	1.44	0.22	-	-
B	0.16	0.02	0.23	-	-	-	-	-	0.08	0.03
Rb	3.72	0.15	4.04	-	2.67	0.07	3.17	0.24	2.31	0.29
Ba	6.21	0.56	6.72	-	3.01	0.06	5.02	0.22	5.41	0.43
Th	0.09	0.00	0.18	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	0.60	-	-	-	-	-	-	-
Nb	2.25	0.19	1.97	-	2.60	0.24	1.42	0.17	1.06	0.06
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	0.13	0.00	0.17	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0.12	0.00	0.17	-	0.01	0.00	0.02	0.00	-	-
Pb	0.19	0.03	0.26	-	0.11	0.01	0.20	0.03	0.20	0.08
Sr	0.41	0.02	0.43	-	0.18	0.01	0.32	0.01	0.66	0.08
Nd	-	-	-	-	-	-	0.13	0.01	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.30	0.01	-	-	0.12	0.00	0.05	0.00	0.06	0.01
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	-	-	3.39	0.60	4.91	1.49	-	-	7.89	5.34
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau III.07 (suite) : Coefficients de partage des éléments en traces entre la phengite et le verre silicaté pour les expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL56		PEL53		PEL55	
Temperature (°C)	900		800		800	
Duration (h)	165		264		264	
H ₂ O _{in} (wt %)	5		7.9		7.9	
S _{in} (wt %)	0		0		2.1	
<i>D phengite-glass</i>						
Li	0.36	0.03	0.27	0.03	0.34	0.07
Be	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-
Rb	1.88	0.14	2.87	0.20	2.70	0.87
Ba	2.71	0.52	2.95	0.24	2.52	0.86
Th	0.01	0.00	-	-	-	-
U	0.08	0.02	-	-	-	-
Nb	6.31	1.37	2.11	0.44	2.73	0.63
Ta	2.69	0.82	1.42	0.41	1.43	0.74
La	-	-	-	-	-	-
Ce	0.01	0.01	-	-	-	-
Pb	0.14	0.02	0.09	0.01	0.12	0.05
Sr	0.32	0.04	0.15	0.02	0.14	0.06
Nd	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-
Zr	0.08	0.01	0.04	0.00	0.05	0.01
Hf	0.22	0.04	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-
Ti	8.64	3.85	6.80	3.46	8.36	4.11
Dy	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	0.01	0.00	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-

Les biotites (Figure III.60) incorporent préférentiellement les LILE (Rb, Ba) et le Ti. Pour l'expérience de cristallisation PEL55 (B12aG + 8 wt% S_{in}), le Nb est compatible mais il est incompatible pour les autres expériences (Figure III.60 et Tableau III.08). Les éléments légers (Li, Be) sont légèrement incompatibles. La biotite est responsable du fractionnement de plusieurs rapports d'éléments en traces : Rb est souvent plus compatible dans la biotite que Ba ; Th et U sont relativement peu fractionnés ; Nb est moins incompatible que Ta ; Hf est moins incompatible que Zr (Figure III.60). Les coefficients de partage augmentent avec la diminution de la température (Figure III.60a).

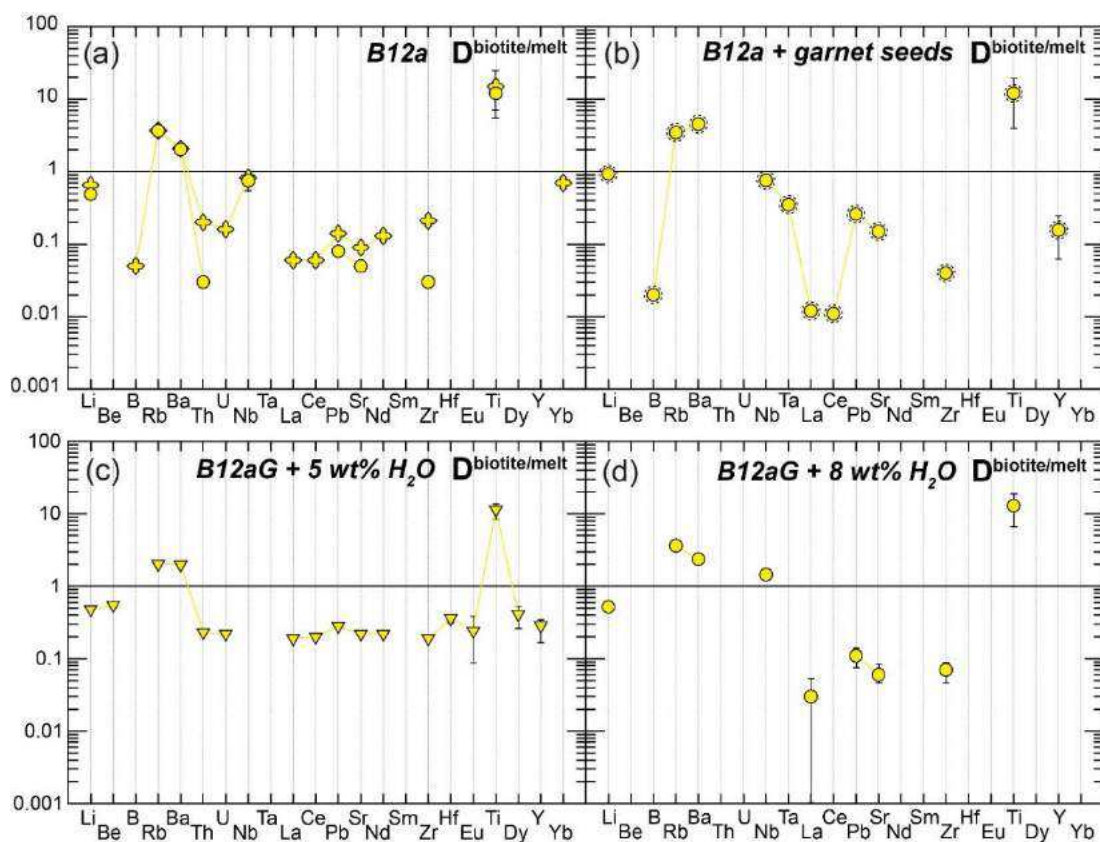


Figure III.60 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la biotite et le verre silicaté ($D^{\text{biotite/melt}}$) pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.53

Tableau III.08 : Coefficients de partage des éléments en traces entre la biotite et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

Run no.	PEL73		PEL52		PEL64s		PEL58		PEL55	
Temperature (°C)	750		800		800		900		800	
Duration (h)	241		196		194		165		264	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.35		5		7.9	
S _{in} (wt %)	2.1		2.1		2.1		2.1		2.1	
<i>D biotite-glass</i>										
Li	0.65	0.04	0.49	0.05	0.93	0.02	0.48	0.02	0.52	0.07
Be	-	-	-	-	-	-	0.55	0.09	-	-
B	0.05	0.00	-	-	0.02	0.00	-	-	-	-
Rb	3.69	0.09	3.68	0.42	3.48	0.17	2.02	0.12	3.63	0.37
Ba	2.07	0.20	2.03	0.18	4.52	0.23	1.98	0.09	2.37	0.33
Th	0.20	0.00	0.03	0.01	-	-	0.23	0.06	-	-
U	0.16	0.01	-	-	-	-	0.22	0.05	-	-
Nb	0.82	0.07	0.75	0.21	0.76	0.04	-	-	1.45	0.09
Ta	-	-	-	-	0.35	0.04	-	-	-	-
La	0.06	0.00	-	-	0.01	0.00	0.19	0.00	0.03	0.03
Ce	0.06	0.01	-	-	0.01	0.00	0.20	0.01	-	-
Pb	0.14	0.00	0.08	0.02	0.26	0.01	0.28	0.03	0.11	0.03
Sr	0.09	0.01	0.05	0.01	0.15	0.00	0.22	0.01	0.06	0.02
Nd	0.13	0.01	-	-	-	-	0.22	0.01	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0.21	0.01	0.03	0.00	0.04	0.00	0.19	0.00	0.07	0.02
Hf	-	-	-	-	-	-	0.36	0.01	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	0.24	0.03	-	-
Ti	15.01	9.68	12.10	5.16	12.09	8.19	11.35	2.89	12.91	6.36
Dy	-	-	-	-	-	-	0.41	0.12	-	-
Y	0.05	0.00	-	-	0.15	0.09	0.28	0.11	-	-
Yb	0.70	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-

d) Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ

Les figures III.61 et III.62 illustrent l'enrichissement ou l'appauvrissement des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) du verre silicaté par rapport au produit de départ respectivement pour les expériences de fusion (B12a) et les expériences de cristallisation (B12aG). Globalement, comme pour les expériences non dopées, on observe un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides, Pb et LREE dans les verres silicatés par rapport au produit de départ et un appauvrissement en HFSE (Nb, Ta, Ti, Zr, Hf) et HREE dans les verres silicatés par rapport au produit de départ. Les données de coefficients de partage ($D^{\text{melt}/\text{starting bulk}}$) sont répertoriées dans les tableaux III.09 (B12a) et III.10 (B12aG).

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe surtout un effet au niveau du Y et des HREE (Dy, Yb) : plus l'échantillon est dopé en soufre, plus le coefficient de partage de ces éléments entre le verre silicaté et le produit de départ est élevé.

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Autrement dit, le fractionnement entre LREE et HREE diminue avec l'ajout de soufre. La diminution du rapport LREE/HREE est liée à la diminution de la proportion massique de grenat avec l'ajout de soufre. A basse température, on observe également une légère augmentation des coefficients de partage pour les MREE (Sm, Eu) avec l'ajout de soufre (Figures III.61a,b,c,d et III.62b,c). Pour les expériences de cristallisation B12aG + 5 wt% H₂O, on observe une diminution des teneurs en LILE (Rb, Ba), Sr et LREE (La, Ce, Nd) avec l'ajout de soufre (Figure III.62b,d et Tableau III.10). Pour l'expérience de fusion à 750°C (Figure III.61a), des éléments compatibles dans le résidu tels que Ba, Th et les REE deviennent incompatibles pour l'expérience dopée à 2.1 wt% S (PEL73).

Tableau III.09 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL71		PEL72		PEL73		PEL50		PEL52		PEL77		PEL78		PEL79	
Temperature (°C)	750		750		750		800		800		850		850		850	
Duration (h)	241		241		241		196		196		170		170		170	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		2.1		0		1		2.1	
<i>D glass-starting bulk</i>																
Li	1.82	0.02	1.67	-	2.24	0.15	1.81	0.02	2.00	0.15	1.76	0.08	1.81	0.06	1.70	0.12
Be	-	-	-	-	-	-	2.84	0.46	-	-	-	-	-	-	-	-
B	3.41	0.34	3.35	-	4.82	0.25	-	-	2.57	0.00	3.00	0.09	2.35	0.12	2.22	0.19
Rb	1.31	0.05	1.21	-	1.30	0.03	2.58	0.07	1.78	0.17	2.67	0.07	2.56	0.01	2.33	0.18
Ba	0.62	0.06	0.58	-	0.93	0.09	1.79	0.04	1.59	0.07	2.03	0.02	1.85	0.01	1.79	0.07
Th	0.73	0.04	0.57	-	1.09	0.01	1.49	0.03	1.48	0.07	2.16	0.14	1.48	0.10	1.37	0.05
U	1.08	0.02	1.02	-	2.31	0.14	1.53	0.00	1.68	0.18	2.12	0.13	1.51	0.12	1.39	0.05
Nb	0.13	0.01	0.13	-	0.16	0.01	0.11	0.01	0.22	0.02	0.21	0.01	0.22	0.01	0.24	0.01
Ta	0.56	0.00	0.34	-	-	-	-	-	0.27	0.05	0.26	0.07	0.44	0.11	0.64	0.22
La	0.48	0.01	0.53	-	1.00	0.05	1.59	0.01	1.58	0.06	2.17	0.06	1.85	0.06	1.78	0.07
Ce	0.49	0.02	0.50	-	0.99	0.10	1.55	0.07	1.56	0.07	2.04	0.06	1.75	0.06	1.69	0.06
Pb	3.02	0.41	3.51	-	4.58	0.13	2.49	0.16	2.40	0.26	2.55	0.06	2.39	0.04	2.59	0.19
Sr	2.91	0.18	2.63	-	4.04	0.28	2.52	0.09	2.37	0.12	2.38	0.04	2.19	0.02	2.14	0.09
Nd	0.45	0.00	0.49	-	1.00	0.09	1.40	0.01	1.55	0.07	1.90	0.06	1.68	0.07	1.66	0.07
Sm	-	-	-	-	1.38	0.14	0.97	0.14	1.66	0.19	1.16	0.07	1.34	0.12	1.64	0.11
Zr	0.19	0.00	0.21	-	0.34	0.02	0.50	0.00	0.57	0.04	0.80	0.01	0.82	0.01	0.88	0.04
Hf	-	-	-	-	-	-	0.63	0.00	0.62	0.14	1.02	0.04	0.83	0.11	0.88	0.09
Eu	-	-	-	-	1.73	0.59	0.61	0.02	1.84	0.22	0.96	0.11	1.31	0.11	1.78	0.06
Ti	0.07	0.06	0.15	0.03	0.10	0.06	0.25	0.07	0.14	0.06	0.20	0.12	0.21	0.07	0.22	0.11
Dy	-	-	-	-	2.04	0.07	-	-	1.66	0.15	0.17	0.02	0.19	0.01	1.37	0.06
Y	-	-	-	-	1.88	0.08	-	-	1.73	0.07	-	-	-	-	1.25	0.06
Yb	-	-	-	-	1.01	0.10	-	-	1.62	0.10	0.34	0.04	0.37	0.01	0.84	0.16

Tableau III.09 (suite)

Run no.	PEL9		PEL13		PEL14		PEL35		PEL36		PEL37		PEL62s		PEL64s	
Temperature (°C)	900		900		900		1000		1000		1000		800		800	
Duration (h)	91		91		91		93		93		93		194		194	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.37		8.35	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1		0		2.1	
<i>D glass-starting bulk</i>																
Li	1.37	0.08	1.37	0.03	1.29	0.11	1.50	0.10	1.52	0.01	1.42	0.11	2.25	0.3	1.72	0.03
Be	1.64	0.12	1.64	0.13	1.50	0.18	1.65	0.20	1.62	0.15	1.34	0.36	2.66	0.4	2.36	0.24
B	2.65	0.61	-	-	-	-	-	-	1.21	0.13	-	-	38.51	8.2	55.09	9.45
Rb	1.94	0.05	1.95	0.01	1.79	0.10	1.80	0.13	1.86	0.03	1.67	0.10	1.50	0.1	1.64	0.08
Ba	1.44	0.02	1.43	0.01	1.31	0.03	1.30	0.07	1.30	0.01	1.18	0.06	0.99	0.0	0.88	0.05
Th	1.32	0.05	1.35	0.04	1.21	0.11	1.24	0.07	1.27	0.01	1.13	0.06	1.05	0.1	1.24	0.07
U	1.45	0.03	1.46	0.04	1.34	0.13	1.34	0.07	1.36	0.01	1.22	0.08	1.12	0.1	1.52	0.04
Nb	0.31	0.02	0.35	0.04	0.34	0.03	0.74	0.05	0.75	0.01	0.73	0.03	0.15	0.0	0.38	0.02
Ta	0.26	0.01	0.30	0.05	0.27	0.02	-	-	-	-	-	-	0.79	0.3	1.02	0.12
La	1.44	0.02	1.38	0.01	1.28	0.04	1.37	0.07	1.37	0.01	1.24	0.06	0.84	0.1	0.95	0.09
Ce	1.43	0.02	1.42	0.01	1.31	0.04	1.29	0.07	1.29	0.01	1.18	0.06	0.84	0.1	0.98	0.09
Pb	2.06	0.09	2.12	0.02	2.18	0.08	3.00	0.22	2.56	0.04	2.14	0.15	1.31	0.2	0.79	0.02
Sr	1.69	0.03	1.65	0.01	1.53	0.03	1.56	0.08	1.56	0.02	1.43	0.07	2.44	0.1	1.73	0.04
Nd	1.36	0.02	1.36	0.01	1.26	0.05	1.28	0.08	1.29	0.01	1.17	0.05	0.71	0.1	0.97	0.07
Sm	1.19	0.03	1.23	0.03	1.25	0.06	1.21	0.04	1.26	0.05	1.18	0.07	0.44	0.1	1.12	0.08
Zr	0.99	0.01	1.16	0.02	1.09	0.08	-	-	1.29	0.02	1.25	0.06	0.54	0.0	0.65	0.01
Hf	1.01	0.02	1.14	0.03	1.05	0.07	1.14	0.05	1.23	0.05	1.05	0.07	0.63	0.1	0.67	0.06
Eu	1.12	0.03	1.17	0.04	1.24	0.06	1.29	0.09	1.30	0.03	1.26	0.12	-	-	0.88	0.04
Ti	0.36	0.12	0.39	0.08	0.43	0.09	0.72	0.12	0.83	0.09	0.77	0.12	0.07	0.1	0.17	0.11
Dy	0.23	0.04	0.50	0.03	1.23	0.04	0.74	0.06	0.94	0.03	1.12	0.09	-	-	0.51	0.17
Y	0.15	0.04	0.36	0.03	1.19	0.02	0.61	0.04	0.81	0.02	1.10	0.05	-	-	0.38	0.23
Yb	0.11	0.04	0.14	0.04	1.19	0.05	0.37	0.06	0.54	0.06	1.08	0.08	-	-	0.25	0.16

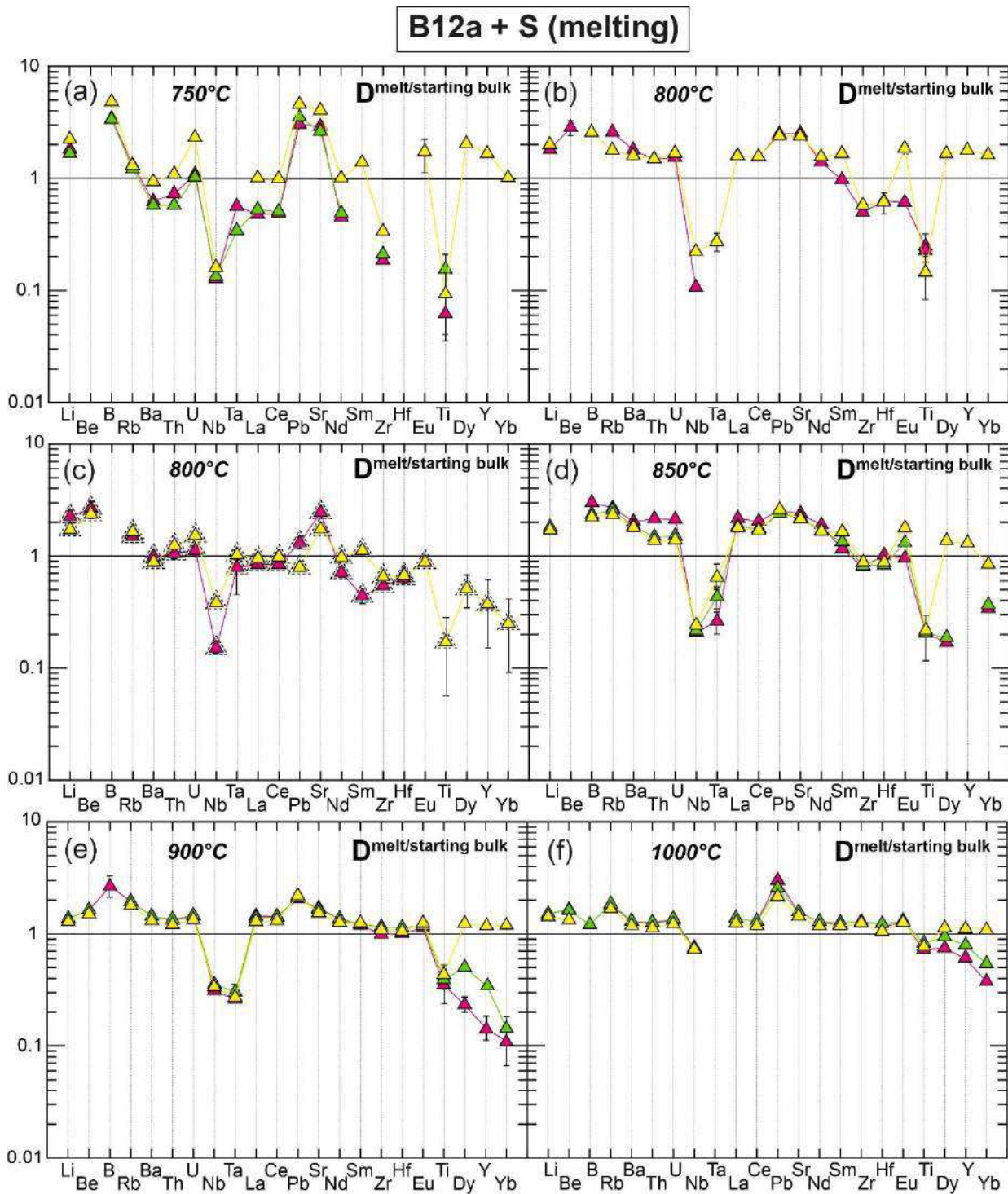


Figure III.61 : Teneurs en éléments en traces des verres silicatés normalisées au produit de départ ($D^{\text{melt/starting bulk}}$) pour les expériences de fusion (B12a) dopées avec du soufre élémentaire.

Tableau III.10 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	PEL56		PEL58		PEL32		PEL33		PEL34	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	165		165		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	5		5		4.9		5		5.1	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1	
<i>D glass-starting bulk</i>										
Li	2.03	0.12	2.09	0.09	1.79	0.04	1.67	0.09	1.42	0.11
Be	2.04	0.83	2.98	0.49	1.85	0.21	1.69	0.13	1.40	0.13
B	2.85	0.31			-	-	-	-	2.32	0.10
Rb	2.01	0.14	1.75	0.10	1.77	0.09	1.63	0.08	1.33	0.13
Ba	1.74	0.13	1.26	0.06	1.65	0.03	1.55	0.01	1.26	0.07
Th	1.73	0.14	2.56	0.63	1.81	0.07	1.40	0.02	1.35	0.07
U	1.84	0.32	2.42	0.61	1.87	0.13	1.47	0.06	1.38	0.07
Nb	0.18	0.04	0.21	0.01	0.58	0.02	0.61	0.03	0.57	0.05
Ta	0.22	0.06	0.21	0.05	0.00	0.00	0.40	0.04	0.00	0.00
La	1.54	0.06	0.89	0.02	1.78	0.04	1.44	0.02	1.34	0.06
Ce	1.51	0.05	0.96	0.03	1.62	0.04	1.40	0.00	1.24	0.06
Pb	3.33	0.39	3.29	0.32	3.39	0.94	4.81	0.90	3.05	0.34
Sr	2.17	0.25	1.12	0.04	1.64	0.02	1.48	0.02	1.24	0.07
Nd	1.24	0.05	1.03	0.02	1.60	0.04	1.37	0.02	1.25	0.06
Sm	0.36	0.05	1.06	0.09	1.34	0.14	1.21	0.01	1.17	0.06
Zr	0.66	0.02	0.80	0.01	1.34	0.08	1.07	0.00	1.22	0.03
Hf	0.80	0.02	0.98	0.03	1.40	0.08	1.09	0.04	1.13	0.08
Eu	-	-	0.94	0.11	1.21	0.09	1.14	0.01	1.27	0.14
Ti	0.22	0.10	0.29	0.05	0.60	0.10	0.66	0.11	0.68	0.08
Dy	-	-	0.35	0.10	0.44	0.04	0.61	0.04	0.82	0.05
Y	-	-	0.24	0.10	0.29	0.01	0.46	0.01	0.68	0.03
Yb	-	-	-	-	0.14	0.02	0.22	0.05	0.38	0.07

Tableau III.10 (suite)

Run no.	PEL53		PEL55		PEL44		PEL45		PEL46		PEL29		PEL30		PEL31	
Temperature (°C)	800		800		900		900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	264		264		218		218		218		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	7.9		7.9		8		8		8.1		8.1		8.1		7.9	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>D glass-starting bulk</i>																
Li	1.83	0.19	1.60	0.19	1.64	0.03	1.62	0.03	1.66	0.05	1.43	0.07	1.36	0.02	1.47	0.05
Be	1.99	0.24	1.82	0.39	1.82	0.02	1.77	0.12	1.78	0.28	1.62	0.19	1.40	0.13	1.59	0.09
B	-	-	69	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	1.36	0.08	1.29	0.12	1.67	0.03	1.69	0.05	1.74	0.07	1.39	0.09	1.31	0.02	1.42	0.07
Ba	1.31	0.10	1.09	0.05	1.65	0.03	1.56	0.02	1.61	0.04	1.32	0.05	1.24	0.02	1.37	0.02
Th	1.24	0.16	1.47	0.04	1.56	0.08	1.63	0.14	1.60	0.12	1.35	0.12	1.30	0.04	1.39	0.23
U	1.53	0.21	1.37	0.03	1.51	0.07	1.70	0.15	1.64	0.13	1.41	0.12	1.34	0.02	1.40	0.22
Nb	0.20	0.03	0.17	0.01	0.21	0.00	0.26	0.02	0.28	0.01	0.64	0.02	0.63	0.06	0.67	0.06
Ta	-	-	0.18	0.08	0.19	0.00	0.23	0.01	0.53	0.04	0.43	0.02	0.42	0.05	0.00	
La	0.99	0.14	0.94	0.04	1.61	0.04	1.52	0.07	1.56	0.07	1.32	0.04	1.24	0.04	1.36	0.04
Ce	0.97	0.14	0.96	0.04	1.54	0.04	1.49	0.07	1.53	0.06	1.27	0.04	1.20	0.03	1.30	0.05
Pb	3.14	0.18	2.18	0.22	3.04	0.06	3.60	0.08	2.72	0.11	2.74	0.07	2.70	0.33	2.69	0.69
Sr	2.30	0.17	1.17	0.03	1.56	0.03	1.46	0.03	1.52	0.03	1.26	0.04	1.19	0.02	1.33	0.02
Nd	0.96	0.12	0.96	0.06	1.48	0.04	1.44	0.10	1.49	0.07	1.25	0.04	1.18	0.03	1.29	0.07
Sm	1.09	0.17	1.02	0.10	0.98	0.02	1.14	0.10	1.30	0.04	1.09	0.03	1.10	0.04	1.23	0.07
Zr	0.45	0.04	0.43	0.03	0.86	0.01	0.91	0.01	0.92	0.04	1.02	0.08	1.04	0.04	1.31	0.12
Hf	0.57	0.08	0.56	0.04	0.99	0.01	1.03	0.04	0.99	0.07	1.06	0.08	1.05	0.05	1.18	0.25
Eu	1.13	0.12	1.13	0.06	0.68	0.02	0.93	0.06	1.14	0.08	1.07	0.04	1.05	0.04	1.19	0.09
Ti	0.21	0.08	0.18	0.09	0.26	0.08	0.27	0.08	0.28	0.07	0.65	0.07	0.55	0.10	0.63	0.12
Dy	1.29	0.11	1.16	0.04	-	-	-	-	0.27	0.02	0.56	0.04	0.73	0.06	0.84	0.03
Y	1.25	0.19	1.09	0.05	-	-	0.06	0.00	0.15	0.01	0.44	0.04	0.59	0.09	0.75	0.07
Yb	1.08	0.27	1.13	0.07	-	-	-	-	-	-	0.24	0.05	0.38	0.11	0.57	0.24

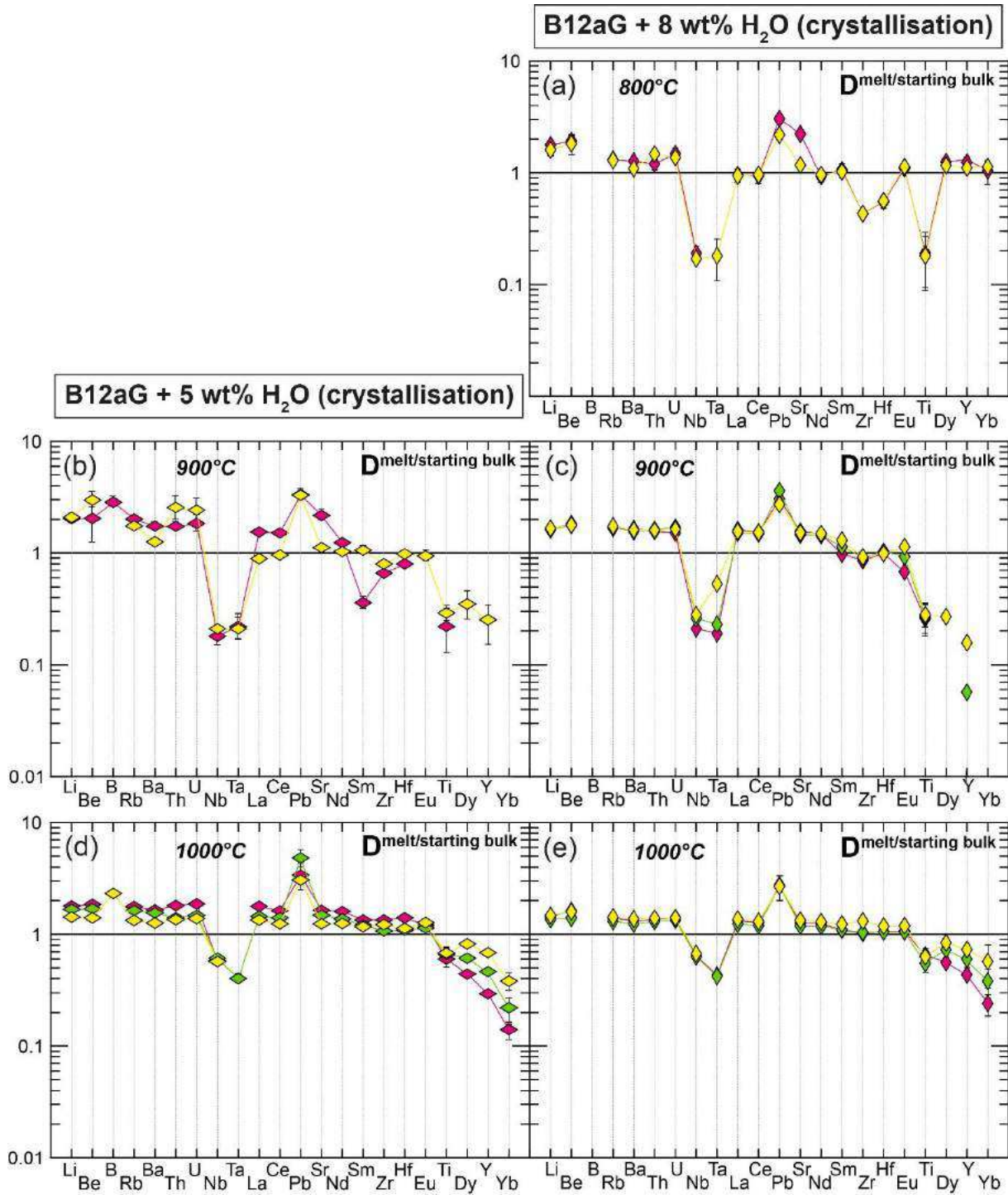


Figure III.62 : Teneurs en éléments en traces des verres silicatés normalisées au produit de départ ($D_{\text{melt/starting bulk}}$) pour les expériences de cristallisation (B12aG) dopées avec du soufre élémentaire.

e) Partage des métaux entre les sulfures et le verre silicaté

Les teneurs en métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Au) et Pb dans les verres silicatés et dans les sulfures sont reportées dans les tableaux de l'annexe 2 (fusion B12a) et 4 (cristallisation B12aG). Les données obtenues pour le partage des métaux de transition (Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Au) et Pb entre les sulfures et le verre silicaté sont répertoriées dans le tableau III.11 et représentées sur la figure III.63.

Tableau III.11 : Coefficients de partage des métaux de transition et du Pb entre les sulfures et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG)

Run no.	PEL52		PEL79		PEL13		PEL14		PEL37		PEL58	
Temperature (°C)	800		850		900		900		1000		900	
Duration (h)	196		170		91		91		93		165	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		5	
S _{in} (wt %)	2.1		2.1		1		2.1		2.1		2.1	
<i>D sulphide-glass</i>												
Mn	0.75	0.10	0.62	-	0.63	0.05	0.37	-	0.24	-	0.94	0.09
Co	124.5	4.3	-	-	-	-	114	-	-	-	-	-
Cu	6.48	0.32	-	-	8.55	0.37	-	-	21.8	-	31.78	13.73
Zn	2.21	0.52	1.52	-	1.44	0.01	1.62	-	1.73	-	2.20	0.03
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	6.71	-	12.89	2.38
Au	82	59	638	-	996	782	1650	-	1027	-	-	-
Pb	0.40	0.23	0.44	-	0.13	0.00	0.25	-	0.54	-	0.86	0.08

Le partage du Cr et du Ni n'a pas pu être obtenu étant donné que ces éléments ont été mesurés en dessous de la limite de détection pour les sulfures (Cr) ou pour les verres silicatés (Cr, Ni) de certaines expériences. Les pyrrhotites ont des teneurs élevées en Ni (970 – 3340 ppm), Co (276 – 782 ppm) et Au (280 – 1150 ppm). Pour le chrome, seuls 2 points donnent des teneurs au-dessus de la limite de détection avec 100 – 122 ppm de Cr. Les teneurs en métaux de transition dans les verres silicatés sont basses (< 100 ppm) sauf pour le Zn (160 – 409 ppm). Pour la teneur en Ni, un seul point d'analyse dans le verre silicaté est au-dessus de la limite de détection (Ni = 10.4 ppm). Avec l'augmentation de la teneur en soufre ajoutée, on constate une augmentation des teneurs en Mn et une diminution des teneurs en Co dans les verres et dans les sulfures. Avec l'augmentation de la température, on observe une diminution des teneurs en Mn dans les sulfures et une diminution des teneurs en Cu, Au et Pb dans les liquides silicatés. Co et Au sont très compatibles dans les sulfures par rapport au verre silicaté ($D^{\text{pyrrhotite/melt}}$ compris entre 82 et 1650 ; Figure III.63b,e). Cu, Zn et Mo sont modérément compatibles ($D^{\text{pyrrhotite/melt}}$ de 1.44 à 22 ; Figure III.63a,c et Tableau III.11). Mn et Pb sont incompatibles (D_{Pb} pour les sulfures par rapport au verre silicaté = 0.13 – 0.86, Table 8). Avec l'augmentation de la température, D_{Mn} dans les sulfures par rapport au liquide silicaté diminue alors que D_{Cu} et D_{Au}

augmentent (Fig. 10 a,c,e). L'effet température est mineur pour le partage du Co, Zn et Pb entre les sulfures et les liquides silicatés (Fig. 10 b,d,f).

Dans nos expériences, nous n'observons pas d'effet de fugacité en oxygène sur le partage des métaux de transition entre les sulfures et le verre silicaté.

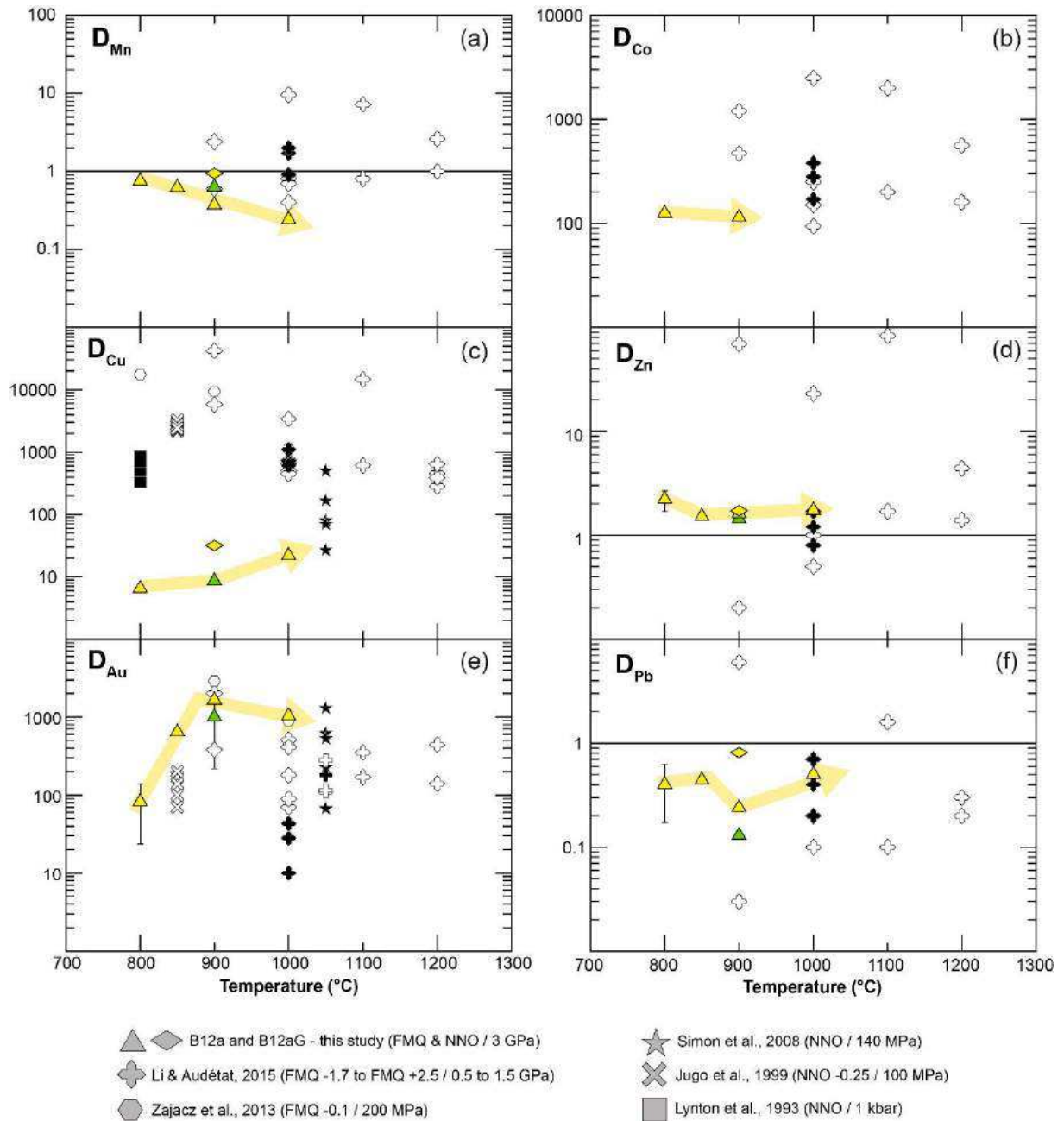


Figure III.63 : Coefficients de partage des métaux de transition (Mn, Co, Cu, Zn, Au) et du Pb entre les sulfures et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B12a; triangle) et de cristallisation (B12aG; losange) dopées avec du soufre élémentaire. Symbole vert = 1 wt% S_{in} ; symbole jaune = 2.1 wt% S_{in} . Pour les données de la littérature, les symboles noirs correspondent à des expériences réalisées à des $fO_2 > NNO$ alors que les symboles blancs correspondent à des expériences réalisées à des $fO_2 < NNO$.

III.1.4 - Discussion

Les différences les plus notables entre les expériences de fusion (B12a) et de cristallisation (B12aG) concernent les points suivants :

- **L'atteinte de l'équilibre thermodynamique** : pour des paramètres intensifs équivalents (T , H_2O_{in} , S_{in}), il faut une durée plus longue pour atteindre un assemblage à l'équilibre pour les expériences de cristallisation que pour les expériences de fusion. A 800°C , pour une teneur en H_2O d'environ 8 wt%, les charges obtenues pour les expériences de cristallisation (264h) contiennent de la staurotide (métastable) en abondance et peu voire pas de disthène alors que les expériences de fusion (196h) ont pour phase aluminosilicatée principale du disthène (voir section III.1.2.1a,c).
- **Relations de phases** : le rapport $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ est plus élevé dans le verre utilisé pour les expériences de cristallisation (B12aG) que dans le sédiment pélitique utilisé pour les expériences de fusion (B12a) – Tableau II.01. Cette différence peut possiblement avoir un effet sur les relations de phases. On l'observe notamment pour les expériences hors équilibre : les expériences de cristallisation présentent de la Timagnétite quand à temps équivalent les expériences de fusion (non dopées en germes de grenat almandin) présentent systématiquement du rutile (voir section III.1.2.1a).

Pour la suite de la discussion, nous nous focaliserons sur les expériences de fusion (B12a) car ces dernières sont plus proches des conditions d'équilibre et présentent des variations en éléments majeurs et en traces plus cohérentes que les expériences de cristallisation.

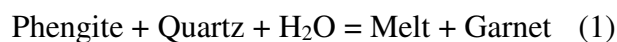
III.1.4.1 – Relations de phases et réactions de fusion dans le système non dopé en soufre

Par rapport aux études expérimentales antérieures (Hermann and Spandler, 2008; Johnson and Plank, 1999; Mann and Schmidt, 2015; Martindale et al., 2013; Skora and Blundy, 2010), notre sédiment de départ est pauvre en CaO ($X_{Ca} = 0.05$). Le clinopyroxène est absent dans nos expériences suprasolidus alors que cette phase est généralement présente dans les assemblages de phases métapélitiques (e.g. Mann and Schmidt, 2015). Il est également absent dans les expériences subsolidus (section III.1.1) alors que de l'épidote et de l'apatite (minéraux riches en CaO) sont présentes. Il est possible que : (1) le clinopyroxène ait été entièrement

consommé lors des premières réactions de fusion ou que (2) le clinopyroxène ne soit pas stable dans nos expériences en raison de la teneur relativement élevée (8.53 wt% H₂O) du produit de départ.

Le solidus hydraté pour nos expériences est supposé se situer entre 650 et 750°C soit dans la même gamme de température que celle obtenue dans les études de Nichols *et al.* (1994) et Hermann & Spandler (2008).

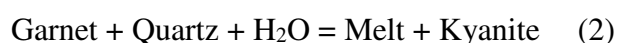
Jusqu'à T = 850 °C, la réaction de fusion implique une diminution des proportions de phengite et quartz au profit de la production de liquide silicaté et de grenat suggérant une réaction péritectique de la forme :



La fraction de liquide silicaté augmente fortement entre 750 et 850°C. Les liquides silicatés produits à basse température (750°C) sont de composition trondhjémitique, sodiques (K/Na < 1) et faiblement hyperalumineux (A/CNK ~ 1). Avec l'augmentation de la température, les liquides silicatés deviennent granitiques, de plus en plus potassiques (K/Na augmente ; Figure III.20) et hyperalumineux (A/CNK varie de 0.95 à 750°C à 1.49 à 850°C ; Figure III.19). Les teneurs en MgO, FeO*, K₂O et TiO₂ dans les liquides silicatés augmentent légèrement entre 750 et 850°C (Figure III.21). Dans la même gamme de température (750 – 850°C), la teneur en grossulaire (Ca) des grenats diminue fortement alors que les teneurs en pyrope, Si, Ti, Al (pfu) augmentent (Figure III.17). Ces observations concordent avec la réaction (1) qui implique la déstabilisation de la phengite (phase riche en K₂O et Al₂O₃ avec des teneurs modérées en MgO et FeO*) et du quartz pour produire du liquide silicaté et du grenat. L'augmentation générale du TiO₂ dans le grenat et le liquide est liée à la diminution de la proportion de rutile (TiO₂) et à la déstabilisation de la phengite (~ 1 wt% TiO₂) avec l'augmentation de la température.

La phengite disparaît dans nos expériences entre 800 et 850°C soit à une température légèrement plus basse que celles estimées dans la littérature à 3 GPa (entre 850 et 910°C selon les compositions ; e.g. Mann & Schmidt, 2015).

Au-delà de 850°C, la réaction de fusion implique la diminution de la proportion de grenat et de quartz au profit de la production de liquide silicaté et de disthène :



De 850°C à 1000°C, la fraction de liquide silicaté augmente modérément comparé à ce qui a pu être observé à basse température. Les teneurs en orthoclase et anorthite augmentent dans les liquides silicatés avec la température. Les liquides granitiques deviennent de plus en plus potassiques (K/Na augmente ; Figure III.20) et hyperalumineux ($A/CNK = 2.66$ à 1000°C ; Figure III.19). Les teneurs en TiO_2 , FeO^* et MgO^* augmentent très fortement alors que les alcalins (K_2O et Na_2O) se diluent avec la température (Figure III.21). Les teneurs en Al_2O_3 restent relativement constantes dans le liquide silicaté avec l'augmentation de la température (Figure III.21i). Ces observations concordent avec la réaction (2).

III.1.4.2 - Effet du soufre sur les relations de phases

L'augmentation de la teneur en soufre dans le système pélitique pour des conditions de $fO_2 \sim FMQ-NNO$ mène à la précipitation de sulfures (pyrrhotite) suivant cette réaction (e.g. Baker and Moretti, 2011):



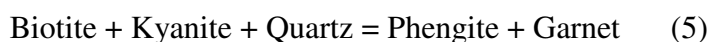
La mobilisation du fer (Fe^{2+}) par les sulfures (3) conduit à une augmentation systématique du Mg# (lié à la diminution de la quantité de fer disponible dans le système) dans le liquide silicaté et les phases ferromagnésiennes (grenat, orthopyroxène, micas) pour les expériences dopées en soufre. Il en résulte une profonde modification des relations de phases. L'ajout de soufre dans le système pélitique conduit à une déstabilisation du grenat pour toute la gamme de température étudiée. Les teneurs en grossulaire (Ca), spessartine (Mn) et pyrope (Mg) dans les grenats augmentent au détriment de la teneur en almandin (Fe), surtout pour les basses températures ($T < 850^\circ C$). A 850°C et 900°C, pour les expériences dopées en soufre, de l'orthopyroxène (En77, $Al_2O_3 \sim 8-9 \text{ wt}\%$) apparaît à la place du grenat. La déstabilisation du grenat conduit à une augmentation de la proportion de disthène et à une augmentation de la teneur en Al_2O_3 dans le liquide silicaté. La réaction suivante (4) peut être établie :



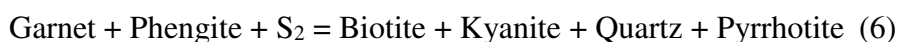
L'orthopyroxène n'est pas une phase commune dans les assemblages méta-sédimentaires UHP. Dans des schistes blancs (whiteschists) de Dora Maira (Alpes occidentales) formés dans le domaine de stabilité de la coésite (Schertl et al., 1991), Simon and Chopin (2001) ont observé de l'enstatite riche en Al_2O_3 (jusque 8.44 wt%) associée avec du disthène en inclusion dans des grenats pyropes. De l'orthopyroxène ($Al_2O_3 \sim 3 \text{ wt}\%$) a également été

synthétisé dans des expériences à 3 GPa sur des lithologies sédimentaires très riches en MgO (Hermann, 2002; Hermann and Green, 2001; Martindale et al., 2013). Nos résultats sont en accord avec les travaux expérimentaux antérieurs qui donnaient un domaine de stabilité de l'orthopyroxène très limité (~ 50°C) à 3 GPa.

Dans nos expériences, la proportion de micas (phengite et/ou biotite) diminue avec la température et les micas disparaissent entre 800 et 850°C (comme dans les systèmes non dopés). L'ajout de soufre dans le système conduit à une diminution de la proportion de phengite et à une augmentation de la proportion de biotite. Dans les expériences sans soufre ajouté à 3 GPa (Hermann and Spandler, 2008; Li and Hermann, 2015; Mann and Schmidt, 2015; Skora and Blundy, 2010), la phengite est souvent le seul mica stable pour des températures allant jusque 910°C. La transition entre biotite et phengite dans des systèmes pélitiques est généralement liée à l'augmentation de la pression (transition autour de 2.5 GPa ; T et H₂O_{in} fixes) suivant cette réaction (Massonne and Szpurka, 1997; Thomsen and Schmidt, 2008b) :



Lorsque le produit de départ est riche en MgO (Mg# élevé), le domaine de stabilité de la biotite peut être étendu pour des conditions de ultra haute pression (P : 3-6 GPa) et la phengite peut être absente - (Hermann and Green, 2001; Martindale et al., 2013; Thomsen and Schmidt, 2008b). Notre sédiment de départ n'est pas très riche en MgO (Mg# = 35.9), donc en toute logique la phengite est la phase micacée pour les expériences non dopées en soufre. Mais avec l'ajout de soufre (et donc la diminution de la quantité de fer disponible dans le système), le Mg# augmente drastiquement et permet donc à la biotite d'être stable au détriment de la phengite. Ainsi, dans nos expériences dopées en soufre (pour T ≤ 800°C), on observe une diminution des proportions de grenat et phengite et une augmentation des proportions de biotite, disthène et/ou staurotide, quartz et sulfures suivant cette réaction :



III.1.4.3 - Transfert du soufre et des métaux de transition

Lors de la fusion partielle, quand le système n'est pas saturé en fluides, le soufre se répartit essentiellement entre le liquide silicaté et des phases minérales riches en soufre. La solubilité du soufre dans les liquides silicatés est fortement dépendante de la composition chimique du système, de la $f\text{O}_2$, de la $f\text{S}_2$ et des conditions P-T. La quantité maximale de soufre

qui peut être dissoute est limitée par la saturation d'une phase sulfure ou sulfate (SCSS ou SCAS) suivant les conditions de fO_2 (Baker and Moretti, 2011; Carroll and Rutherford, 1987; Luhr, 1990). La solubilité du soufre dans les liquides silicatés augmente considérablement avec l'augmentation de la fugacité en oxygène notamment lorsque le soufre passe de la forme réduite S^{2-} à la forme oxydée S^{6+} ; (Baker and Moretti, 2011; Carroll and Rutherford, 1987; Luhr, 1990; Wallace, 2005). Dans nos expériences, la teneur en soufre dans les liquides silicatés est comprise entre 72 ± 28 et 1033 ± 42 ppm (Figure III.49) et toutes les expériences, y compris celles non dopées en soufre, sont saturées par une phase sulfure (pyrrhotite). La température semble avoir peu d'effet sur les teneurs en soufre dissoutes dans nos verres expérimentaux. Il n'y a pas non plus de corrélation entre la teneur en soufre dissoute et la teneur en FeO^* du verre silicaté. Les faibles teneurs en S dans les verres expérimentaux à $800^\circ C$ (196h) et à $1000^\circ C$ comparativement aux données obtenues pour nos verres expérimentaux aux autres températures s'expliquent par une fO_2 plus réduite (~FMQ-NNO). Globalement, les teneurs en soufre dissoutes dans les liquides silicatés dérivés de la fusion des sédiments sont légèrement inférieures à celles obtenues dans les verres dérivés de la fusion de MORB pour des conditions de fO_2 équivalentes (entre 92 et 5032 ppm S pour des expériences dopées avec 1 et 2 wt% S et avec 5-7 wt% H_2O ; Prouteau & Scaillet, 2013; Figure III.49). Seuls des systèmes pélitiques très riches en soufre (4 wt% S_{in} ; Prouteau & Scaillet, 2013) peuvent contenir plusieurs milliers de ppm de soufre.

Il semble que le soufre soit présent essentiellement sous sa forme oxydée (S^{6+}) dans les verres silicatés produits dans cette étude comme en attestent les résultats obtenus en spectroscopie Raman (Figure III.50) et la présence de monazite riche en soufre (où le soufre s'incorpore sous forme S^{6+} ; section III.1.3.2e).

Les sulfures (pyrrhotite) formés lorsque le système est saturé en soufre contiennent environ 40-42 wt% S. Ils incorporent préférentiellement certains métaux de transition par rapport au liquide silicaté (Co, Ni, Cu, Zn, Au; Figure III.63). Les coefficients de partage de l'Au et du Cu diminuent avec la diminution de température. Les coefficients de partage du Cu globalement plus faibles dans nos expériences que dans les études précédentes (Figure III.63c) s'expliquent par le fait que la majorité de ces études (exceptée celle de Simon et al., 2008) utilisent des produits de départ dopés en métaux. Ils ont donc formé des sulfures contenant plusieurs wt% de Ni et Cu. Le transfert des métaux stratégiques vers le coin mantellique via des liquides silicatés est plus efficace à basse température (teneurs dans les liquides silicatés à 750

et 800°C, Au : 11-12 ppm ; Cu : 73.5 ppm). Le coefficient de partage du Pb entre sulfures et liquide silicaté est systématiquement inférieur à 1 lors de la fusion des sédiments (Figure III.63f) et que, donc, le Pb a systématiquement un comportement incompatible lors de la fusion de sédiments riches en soufre pour des conditions de fO_2 autour de FMQ-NNO-NNO+1 dans la gamme P-T-X investiguée.

III.1.4.4. - Phases accessoires

Les expériences ont été réalisées à partir d'un sédiment non dopé en éléments en traces. Par conséquent, les phases accessoires sont rares et de petite taille (< 10 µm). Une partie de ces phases n'a pu être repérée qu'en utilisant un dispositif de cathodoluminescence (CL) relié à un microscope optique. Nous avons observé de la monazite uniquement à basse température ($T < 850^\circ\text{C}$). Le zircon a été repéré dans plusieurs expériences (voir Tableau III.01) sur toute la gamme de température investiguée. A haute température ($T \geq 850^\circ\text{C}$), une phase riche en Cl et des carbonates sont présents et leur proportion semble augmenter avec l'augmentation de la température. Le rutile est présent pour toute la gamme de température investiguée. Le rôle des phases accessoires a déjà été investigué dans les systèmes métapélitiques par Hermann & Rubatto (2009) et Skora & Blundy (2010). Cependant, leurs systèmes étaient dopés en éléments en traces.

- **Rutile**

Les teneurs en Nb et Ta sont systématiquement plus basses dans les liquides silicatés que dans le produit de départ et la teneur en Nb augmente progressivement dans les verres silicatés avec l'augmentation de la température, peu importe la teneur en soufre ajoutée. En appliquant le modèle de solubilité de Ryerson & Watson (1987), nos données expérimentales longent la droite de saturation du rutile pour toute la gamme de température investiguée (FM compris entre 1.4 et 1.87 ; Figure III.64a), ce qui est en accord avec la présence de rutile dans toutes nos expériences.

- **Zircon**

Les teneurs en Zr et Hf augmentent continuellement avec la température dans les liquides silicatés, peu importe la teneur en soufre ajoutée (avec ou sans grenat en équilibre). Les données obtenues pour cette étude longent la droite de saturation en zircon (Kelsey *et al.*, 2008 ; Figure III.64b) sur toute la gamme de température investiguée. Le zircon est stable pour

toute la gamme de température étudiée et sa proportion semble diminuer avec l'augmentation de la température.

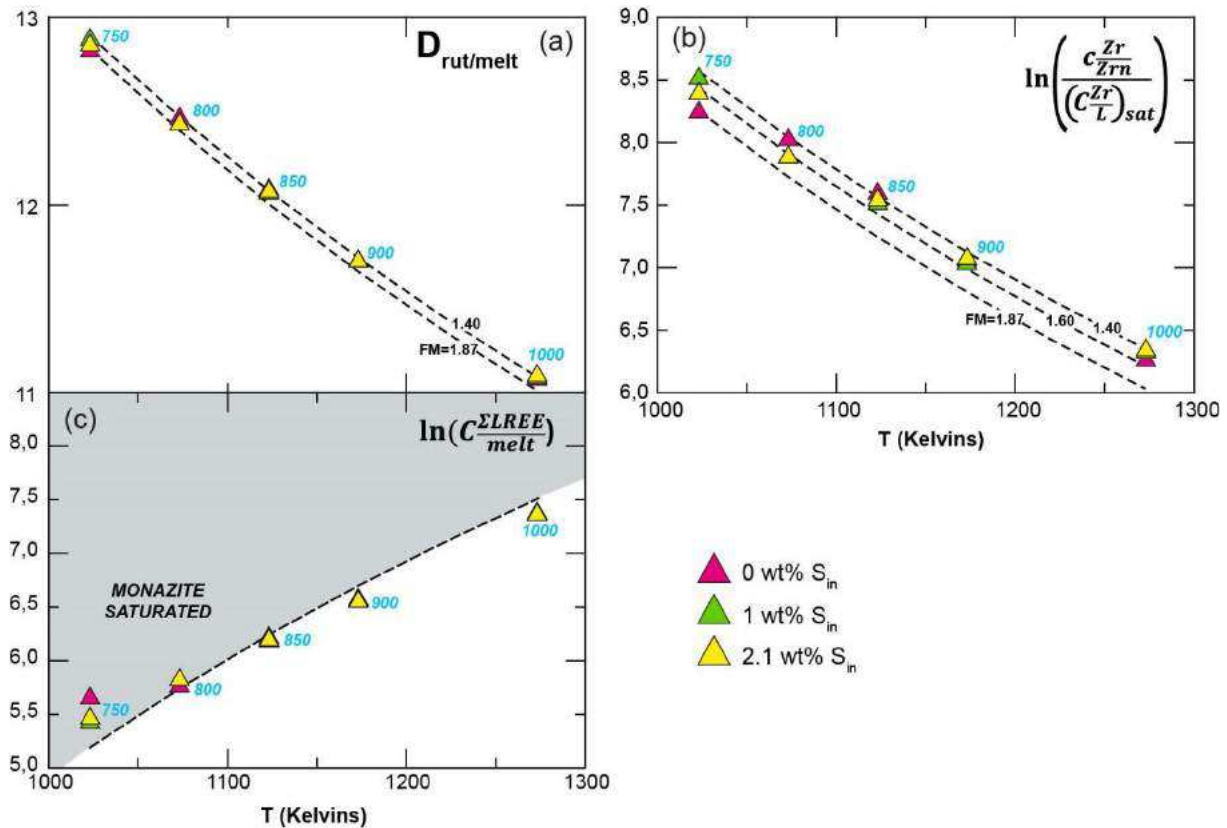


Figure III.64 : Modèles de saturation en rutile (a) suivant Ryerson & Watson (1987), en zircon (b) suivant Kelsey et al. (2008) et en monazite (c) suivant Stepanov et al. (2012).

- **Monazite**

La diminution de la teneur en calcium et l'augmentation de la teneur en sodium conduit à une diminution de la solubilité de la monazite dans le fluide s.l (Budzyń *et al.*, 2011). Aussi une faible teneur en CaO (≤ 0.7 wt%) favorise la précipitation de la monazite quand une forte teneur en CaO (> 2 wt%) promeut la dissolution de la monazite au profit de la F-apatite et/ou de l'allanite (Smith & Barreiro, 1990). Nos liquides expérimentaux sont pauvres en CaO (0.48 – 1.43 wt%), ce qui est plutôt favorable à la précipitation de la monazite. En appliquant le modèle de solubilité en monazite de Stepanov *et al.*, (2012) avec les paramètres suivants : une teneur en H₂O fixée à 17 wt% (similaire à celle calculée par bilan de masses à 800°C) et un $X_{\Sigma REEP O_4}^{Mnz}$ de 0.9 (équivalent à celui de Skora & Blundy, 2012 ; les monazites n'ayant pas été analysés dans nos expériences, ce paramètre n'a pas pu être calculée pour notre étude), il en résulte que, en théorie, seules les expériences à 750 et 800°C peuvent être saturées en monazite,

ce qui est cohérent avec nos observations et avec les variations des teneurs en LREE et Th observées dans les verres expérimentaux (Figure III.64c).

- **Phases riches en Cl**

La solubilité de l'apatite augmente avec le degré d'aluminosité (A/CNK) du liquide silicaté (Bea *et al.*, 1992; Pichavant *et al.*, 1992). Nos liquides silicatés sont hyperalumineux (A/CNK compris entre 0.95 et 3.02) et sont aussi pauvres en CaO et P₂O₅. De fait, pour nos expériences, le système n'est jamais saturé en apatite. L'absence d'apatite dans nos résidus expérimentaux explique les différences concernant la répartition du chlore par rapport aux expériences réalisées par Li and Hermann (2015). Dans leur étude, le chlore se répartit essentiellement entre le fluide aqueux (subsolidus), l'apatite, le liquide silicaté et, dans une moindre mesure, les phases hydroxylées (phengite, biotite, amphibole). Dans nos expériences, nous avons pu constater la présence d'une phase riche en chlore (sel ou saumure ?) à haute température ($T \geq 850^\circ\text{C}$). La saturation d'une telle phase à haute température semble être liée à la diminution de la solubilité du chlore avec la diminution du degré d'alcalinité (NK/A) dans les liquides silicatés (Metrich & Rutherford, 1992). Ainsi, dans nos expériences le chlore se répartit selon cette séquence : phase riche en Cl (pour $T \geq 850^\circ\text{C}$) > liquide silicaté > phengite et/ou biotite (pour $T < 850^\circ\text{C}$).

III.1.4.5 – Transfert des éléments en traces

Les liquides expérimentaux de cette étude sont caractérisés par des anomalies négatives en HFSE (Nb, Ta, Ti et dans une moindre mesure Zr et Hf) pour toute la gamme de température investiguée. Globalement, les anomalies sont d'autant plus importantes que la température est basse. Les spectres multi-élémentaires et les coefficients de partage obtenus dans notre étude sont assez similaires à ceux obtenus dans l'étude de Martindale et al. (2013) sur la fusion expérimentale de sédiments volcanoclastiques non dopés en éléments en traces. Seules nos deux études parviennent à créer des anomalies négatives systématiques pour tous les HFSE (Nb/Nb^* , Zr/Zr^* , $\text{Ti}/\text{Ti}^* < 1$) – Figure III.65a,b.

L'anomalie en Nb (Nb/Nb^* ; Figure III.65a) est principalement causée par la présence de rutile (TiO₂) pour toute la gamme de température investiguée. La présence de monazite (riche en La et Ce) à 750 et 800°C atténue l'anomalie en Nb du fait de la méthode de calcul utilisé pour obtenir le Nb* (voir légende de la figure III.65). A basse température ($T < 850^\circ\text{C}$), le Nb est compatible dans la phengite mais pas dans la biotite. Par conséquent, on observe qu'à

800°C notamment, l'anomalie en Nb (Nb/Nb^*) dans le liquide silicaté est plus marquée pour l'expérience non dopée en soufre (phengite présente) que dans l'expérience dopée à 2 wt% S_{in} (biotite présente). La croûte continentale et certains magmas d'arc sont caractérisés par des rapports Nb/Ta subchondritiques ($Nb/Ta < 17.6$; McDonough and Sun, 1995; Sun and McDonough, 1989). Ce déficit en Nb par rapport au Ta est appelé « missing Nb paradox » et son origine est encore débattue (Schmidt *et al.*, 2004a; Stepanov & Hermann, 2013). Dans le rutile, le Ta est préférentiellement incorporé par rapport au Nb (Foley *et al.*, 2000; Klemme *et al.*, 2005; Klimm *et al.*, 2008; Schmidt *et al.*, 2004a) donc un liquide silicaté en équilibre avec un résidu constitué de rutile verra son rapport Nb/Ta augmenter. Il faut donc faire intervenir une autre phase que le rutile pour parvenir à créer les valeurs subchondritiques de la croûte continentale ($Nb/Ta = 12-13$; Barth *et al.*, 2000). L'amphibole et les micas ont été proposés par certains auteurs comme des phases à même de fractionner ces deux éléments de façon à favoriser la diminution du Nb/Ta dans le liquide silicaté (Green and Adam, 2003; Ionov and Hofmann, 1995; Stepanov and Hermann, 2013; Xiao *et al.*, 2006). Dans nos expériences, tous les liquides silicatés ont des valeurs subchondritiques (Nb/Ta compris entre 3 et 17 ; Nb/Ta du produit de départ = 13.6 ; Figure III.65c). Mais seules les expériences à $T < 900^\circ C$ voient leur rapport Nb/Ta diminuer par rapport au produit de départ. On peut expliquer le fractionnement de ce rapport par la présence de phases micacées (phengite en particulier) qui incorporent préférentiellement le Nb par rapport au Ta à 750 et 800°C. $D_{Nb/Ta}$ (fractionnement du Nb/Ta dans le liquide silicaté par rapport au produit de départ) augmente avec l'augmentation de la température et est supérieur à 1 à partir de 900°C à cause du rutile dans le résidu.

L'anomalie en Zr (Zr/Zr^* ; Figure III.65b) est systématiquement négative pour nos expériences et est favorisée par la présence de zircon et/ou de grenat (où le Zr est compatible pour $T \leq 850^\circ C$). $D_{Zr/Hf}$ (entre le liquide silicaté et le produit de départ) augmente avec l'augmentation de la température (dissolution du zircon) et avec l'augmentation de la teneur en soufre (déstabilisation du grenat). $D_{Zr/Hf}$ est supérieur à 1 au-delà de 900°C. Les rapports Zr/Hf sont subchondritiques (< 37.1 , McDonough and Sun, 1995) pour tous les verres expérimentaux

excepté à 1000°C lorsque le grenat est absent ($Zr/Hf = 41.7$). $D_{Ta/Zr}$ est supérieur à 1 uniquement pour les expériences à 750°C.

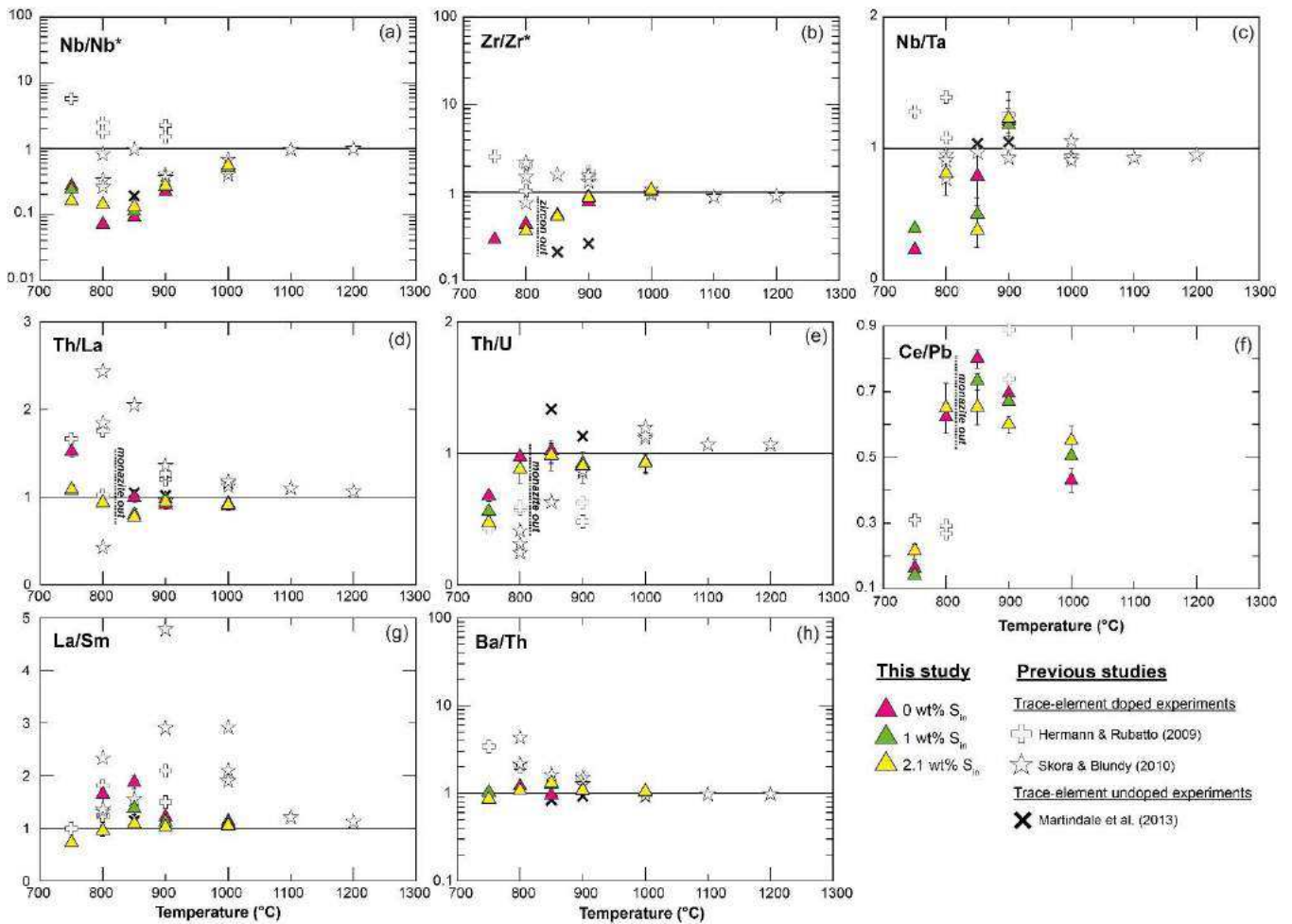


Figure III.65 : Variations des rapports d'éléments en traces (normalisés au produit de départ) en fonction de la température pour les expériences de fusion (B12a) de cette étude et pour des expériences de la littérature. Les expériences réalisées par Hermann & Rubatto (2009) ainsi que celles réalisées par Skora & Blundy (2010) ont été dopées en éléments en traces contrairement à l'étude de Martindale et al. (2013). Les anomalies en Nb et Zr ont été calculées en utilisant la méthode logarithmique de McCuaig et al. (1994): $Nb/Nb^* = Nb/10(\log La + (\log La - \log Ce))$ and $Zr/Zr^* = Zr/10((\log Nd + \log Sm)/2)$, les valeurs sont normalisées au produit de départ.

Les éléments légers (Li, Be, B) sont, a priori, toujours incompatibles pour toute la gamme de température investiguée (Figure III.61) et leur teneur diminue avec l'augmentation de la température (Figure III.55a). La présence de phengite n'impacte pas la teneur en Be et B dans les liquides silicatés, ce qui ne soutient pas l'hypothèse avancée selon laquelle ces éléments sont compatibles dans la phengite et que, par conséquent, un liquide silicaté en équilibre avec un résidu constitué de phengite est appauvri en Be et B (Domanik *et al.*, 1993; Schmidt *et al.*, 2004b; Schmidt and Poli, 2014).

Les LILE sont globalement incompatibles dans nos expériences excepté le Ba et le Th pour les expériences à 750°C, 0 et 1 wt% S_{in}. Dans ces expériences, le Ba est préférentiellement retenu dans la phengite quand le Th est tamponné par la monazite. A 750 et 800°C, D_{Rb/Ba} (entre le liquide silicaté et le produit de départ) est plus bas pour les expériences dopées en soufre que pour les expériences non dopées du fait de la présence de phengite à 0 wt% S_{in} (qui incorpore préférentiellement le Ba) et de la biotite pour les expériences avec 1 et 2.1 wt% S_{in} (qui incorpore préférentiellement le Rb). Le rapport Th/La (Figure III.65d) est faiblement fractionné dans nos expériences sauf pour l'expérience non dopée en soufre à 750°C qui présente un D_{Th/La} > 1. Plank (2005) a postulé que dans les zones de subduction où un taux élevé de sédiments est subduit, les magmas d'arcs héritent du rapport Th/La moyen des sédiments subduits et que les processus ayant cours le long du slab ne fractionnaient pas ce rapport. Cette étude montre qu'à basse température (T < 800°C), la production d'un liquide silicaté en équilibre avec de la monazite peut créer un fort rapport Th/La (par rapport au sédiment subduit). L'absence de fractionnement du Th/La pour l'expérience dopée en soufre à 750°C malgré le fait que cette expérience soit saturée en monazite s'explique par le fait que les teneurs en LREE diminuent dans la monazite quand elle s'enrichit en soufre (voir section I.3.2e). Le rapport Th/U (Figure III.65e) est lui aussi faiblement fractionné à haute température (T ≥ 800°C) et présente un D_{Th/U} très inférieur à 1 à 750°C. On note que D_{Th/U} augmente avec la diminution de la teneur en soufre ajoutée. On peut attribuer cette variation à la présence de grenat qui incorpore préférentiellement le U par rapport au Th et conduit donc à une légère augmentation du rapport Th/U dans le liquide silicaté. Un faible rapport Th/U dans les magmas d'arc est généralement attribué à la contribution d'un fluide aqueux car le Th est peu mobile dans les fluides aqueux par rapport à l'U (Condomines and Sigmarsson, 1993; McDermott and Hawkesworth, 1991). Cette étude montre qu'un liquide silicaté en équilibre avec de la monazite peut aussi être enrichi en U par rapport au Th surtout quand la lithologie initiale est enrichie en soufre (grenat absent du résidu). Le rapport Ba/Th (Figure III.65h) n'est pas fractionné dans nos expériences quelle que soit la température ou la teneur en soufre. A basse température (750 et 800°C), la présence de phengite et/ou de biotite mènent à une diminution du Ba/Th dans le liquide silicaté mais inversement, la présence de monazite provoque une augmentation du Ba/Th dans le liquide silicaté. Le fait que ces phases soient présentes ensemble explique l'absence de fractionnement pour T < 850°C. A plus haute température (T ≥ 850°C), aucune phase ne fractionne vraiment le Ba du Th et il n'y a donc aucun fractionnement du rapport Ba/Th dans le verre silicaté par rapport au sédiment de départ.

Dans nos expériences, le fractionnement des terres rares est contrôlé par la présence de la monazite (La, Ce, Nd), du grenat (Sm et Eu pour $T \leq 850^\circ\text{C}$, Y, HREE) et du zircon (essentiellement MREE et HREE). Les terres rares légères (La, Ce, Nd) sont tamponnées par la monazite jusqu'à $T = 850^\circ\text{C}$. La diminution de la proportion de grenat avec l'ajout de soufre conduit à une diminution des rapports LREE/HREE et MREE/HREE ratios dans les liquides silicatés. Pour les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} (grenat absent ou rare), ces rapports ne sont pratiquement pas fractionnés par rapport au sédiment initial par la fusion partielle. Le rapport La/Sm n'est presque pas fractionné par rapport au produit de départ pour les expériences dopées avec 2.1 wt% S_{in} (sauf à 750°C où la présence de monazite cause une légère diminution du $D_{\text{La/Sm}}$ par rapport au sédiment de départ; Figure III.65g). A basse température ($T < 900^\circ\text{C}$), $D_{\text{La/Sm}}$ augmente lorsque le grenat est présent car ce dernier peut incorporer les MREE. $D_{\text{Ce/Pb}}$ est systématiquement inférieur à 1 pour nos liquides expérimentaux car Pb est toujours incompatible et que Ce peut être mobilisé par la monazite à basse température. La plupart des magmas d'arc et la croûte continentale présentent un rapport Ce/Pb très inférieur à celui observé dans les MORB et OIB (Miller *et al.*, 1994). Cela conduit à penser que l'agent métasomatique est caractérisé par un faible rapport Ce/Pb. Nos données concordent avec ce modèle.

III.2 Fusion et cristallisation de la marne

Le tableau III.04 présente les assemblages de phases obtenus pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) de la marne à 3 GPa.

Comme pour la section précédente, nous allons d'abord nous intéresser aux résultats obtenus pour les expériences non dopées en soufre. Les résultats seront directement comparés avec les données obtenues dans des études précédentes sur la fusion expérimentale en présence de fluides de sédiments carbonatés à 3 GPa (Mann and Schmidt, 2015; Skora *et al.*, 2015). Puis, nous observerons l'effet du soufre sur les relations de phases et sur la composition des liquides silicatés et des minéraux résiduels.

Le produit de départ utilisé pour les expériences de fusion (B4) est naturellement très riche en éléments volatils (H_2O : 9.72 wt% ; CO_2 : 2.59 wt% ; S : 5000 ppm ; Cl : 8600 ppm ; F : 530 ppm ; Tableau II.01).

Tableau III.12 : Assemblages de phases dans les charges expérimentales obtenues pour les expériences de fusion du sédiment marneux (B4) et les expériences de cristallisation du verre marneux (B4G) en présence de soufre élémentaire. Les expériences en grisé sont hors équilibre et ne sont pas prises en compte pour discuter de la composition chimique des phases. Les expériences mises en valeur en rose sont non dopées en soufre. Les valeurs en italique correspondent à des calculs par bilan de masses prenant en compte des phases suspectées mais non analysées par microsonde électronique (ex : Cl-rich phase).

Run	T (°C)	Duration (h)	H ₂ O (wt%)	S _{in} (wt%)	Powder	Run products	Σr ²	Others
B4 + S								
MAR16	800	256	9.72	0	MgO	melt (53.5), garnet (20.0), epidote (8.5), rutile (0.3), quartz (16.3), pyrrhotite (1.5) <i>melt</i> (46.3), <i>garnet</i> (20.6), <i>epidote</i> (9.8), <i>rutile</i> (0.2), <i>quartz</i> (20.4), <i>pyrrhotite</i> (1.1), <i>Cl-rich phase</i> (1.5)	42.3 0.0	kyanite, clinopyroxene kyanite, clinopyroxene
MAR17	800	256	9.72	1.0	MgO	melt (54.5), clinopyroxene (16.5), kyanite (6.4), epidote (2.7), rutile (0.4), quartz (14.6), pyrrhotite (4.9) <i>melt</i> (47.0), <i>clinopyroxene</i> (16.5), <i>epidote</i> (3.5), <i>kyanite</i> (7.6), <i>rutile</i> (0.4), <i>quartz</i> (19.2), <i>pyrrhotite</i> (4.8), <i>Cl-rich phase</i> (0.9)	6.5 0.0	amphibole, garnet amphibole, garnet
MAR18	800	256	9.72	2.0	MgO	melt (58.3), clinopyroxene (15.6), kyanite (5.4), epidote (2.3), rutile (0.4), quartz (12.9), pyrrhotite (5.1) <i>melt</i> (50.1), <i>clinopyroxene</i> (15.6), <i>epidote</i> (3.4), <i>kyanite</i> (6.7), <i>rutile</i> (0.4), <i>quartz</i> (17.9), <i>pyrrhotite</i> (5.0), <i>Cl-rich phase</i> (1.0)	12.0 0.0	amphibole, kyanite amphibole
MAR10	900	95	9.72	0	MgO	melt (73.0), garnet (14.3), rutile (0.1), quartz (10.3), pyrrhotite (2.4) <i>melt</i> (70.2), <i>garnet</i> (13.6), <i>rutile</i> (0.1), <i>quartz</i> (12.2), <i>pyrrhotite</i> (2.3), <i>carbonate</i> (1.3), <i>Cl-rich phase</i> (0.4)	75.9 0.8	
MAR11	900	95	9.72	1.0	MgO	melt (93.6), orthopyroxene (2.4), rutile (0.1), pyrrhotite (3.9) <i>melt</i> (91.2), <i>garnet</i> (1.9), <i>orthopyroxene</i> (1.6), <i>pyrrhotite</i> (3.7), <i>carbonate</i> (1.2), <i>Cl-rich phase</i> (0.3)	82.8 0.8	garnet (?) rutile
MAR12	900	95	9.72	2.0	MgO	melt (93.2), orthopyroxene (1.8), pyrrhotite (5.0) <i>melt</i> (91.2), <i>orthopyroxene</i> (1.8), <i>rutile</i> (0.1), <i>pyrrhotite</i> (4.9), <i>carbonate</i> (1.9), <i>Cl-rich phase</i> (0.2)	152.5 2.9	rutile
MAR13	1000	91	9.72	0	MgO	melt (89.2), garnet (8.7), rutile (0.1), pyrrhotite (2.0) <i>melt</i> (86.7), <i>garnet</i> (8.8), <i>rutile</i> (0.1), <i>pyrrhotite</i> (4.9), <i>carbonate</i> (1.9), <i>Cl-rich phase</i> (0.2)	107.4 1.9	
MAR14	1000	91	9.72	1.0	MgO	melt (91.9), garnet (4.2), rutile (0.1), pyrrhotite (3.9) <i>melt</i> (89.9), <i>garnet</i> (4.2), <i>rutile</i> (0.1), <i>pyrrhotite</i> (3.8), <i>carbonate</i> (1.1), <i>Cl-rich phase</i> (1.0)	73.3 1.3	kyanite kyanite
MAR15	1000	91	9.72	2.0	MgO	melt (91.1), garnet (3.7), kyanite (0.1), rutile (0.1), pyrrhotite (4.9) <i>melt</i> (90.6), <i>garnet</i> (2.4), <i>kyanite</i> (0.5), <i>rutile</i> (0.1), <i>pyrrhotite</i> (4.7), <i>carbonate</i> (1.1), <i>Cl-rich phase</i> (0.8)	88.0 0.0	
B4G + S								
MAR4	900	94	5.1	0	MgO	melt (54.4), garnet (26.3), rutile (0.3), quartz (19.0)	52.6	clinopyroxene, kyanite
MAR6	900	94	4.9	2.1	MgO	melt (48.5), garnet (11.9), clinopyroxene (7.0), kyanite (4.9), rutile (0.2), quartz (23.3), pyrrhotite (3.1), anhydrite (1.0)	0.0	
MAR1	1000	25	4.9	0	MgO	melt , garnet , clinopyroxene , kyanite , rutile , quartz		
MAR3	1000	25	5.1	2.1	MgO	melt (58.7), garnet (1.2), clinopyroxene (12.5), kyanite (8.0), rutile (0.1), quartz (14.4), pyrrhotite (5.2)	0.2	
MAR7	1000	92	5.0	0	BN	melt (50.0), garnet (28.5), kyanite (0.9), rutile (0.2), quartz (20.4)	62.2	clinopyroxene
MAR8	1000	92	4.9	1.1	BN	melt (54.5), garnet (10.3), clinopyroxene (8.7), kyanite (4.6), rutile (0.1), quartz (18.4), pyrrhotite (3.3)	0.6	
MAR9	1000	92	4.9	2.1	BN	melt (49.9), garnet (3.8), clinopyroxene (15.4), kyanite (6.3), rutile (0.2), quartz (20.2), pyrrhotite (4.2)	2.3	

III.2.1 - Résultats obtenus pour les expériences non dopée en soufre

III.2.1.1 - Assemblages de phases

Pour la gamme de température investiguée (800-1000°C), toutes les charges expérimentales contiennent du liquide silicaté. Pour les expériences de fusion (B4), les principaux minéraux résiduels sont l'épidote ($T = 800^{\circ}\text{C}$), le grenat, le quartz et dans une moindre mesure le disthène et le clinopyroxène. Le rutile et les sulfures sont présents systématiquement. Pour les expériences de cristallisation (B4G), les principaux minéraux résiduels sont le grenat, le clinopyroxène, le quartz et dans une moindre mesure le disthène. Le rutile constitue la seule phase accessoire présente.

a) Effet du temps sur les assemblages de phases

Une série temporelle a été réalisée à 1000°C (MAR1 : 25h ; MAR7 : 92h). Comme pour les expériences réalisées avec la composition pélitique (section I.1.2.1a), on observe une légère augmentation de la taille moyenne du grenat et du disthène. L'échantillon MAR7 (92h) présente la particularité d'avoir une faible ségrégation de phases avec une accumulation de clinopyroxène et de quartz en base de capsule. Dans l'échantillon MAR1 (25h), toutes les phases (grenat, clinopyroxène, disthène, quartz, rutile) sont réparties de manière homogène dans la capsule.

NB : Pour la suite, seules les expériences à l'équilibre ou proches de l'équilibre seront discutées dans ce mémoire. Cela exclut donc toutes les expériences mis en valeur par une police blanche ou grise dans les tableaux de données. Dans cette partie (expériences sans soufre ajouté avec la marne), seuls les échantillons suivants sont étudiés : MAR16, MAR10, MAR13 (fusion B4) ; MAR4 et MAR7 (cristallisation B4G – 5 wt% H₂O)

b) Comparaison entre les expériences de fusion et de cristallisation

Des clichés représentatifs pour la fusion (B4) et la cristallisation (B4G) sont visibles respectivement dans les figures III.66 et III.67. Il est difficile de faire une vraie comparaison entre les deux types d'expérience. D'une part parce que les teneurs en éléments volatils dans les produits de départ sont très différentes : sédiment marneux B4 (9.72 wt% H₂O + 2.59 wt% CO₂ + 5000 ppm S + 8600 ppm Cl + 530 ppm F ; Tableau II.01) et verre marneux B4G (~ 5 wt% H₂O). D'autre part, parce que la composition chimique des deux produits de départ diffère

pour certains éléments majeurs : CaO et Na₂O (plus élevés pour le sédiment marneux que pour le verre), Fe²⁺/ΣFe (plus élevé pour le verre marneux que pour le sédiment ; Tableau II.01).

En ce qui concerne les assemblages de phases, les échantillons obtenus pour les expériences de fusion (B4) ne contiennent du clinopyroxène qu'à 800°C (en traces ; Tableau III.12). Les charges expérimentales obtenues en cristallisation contiennent quant à elles du clinopyroxène à 900 et à 1000°C (MAR4 et MAR7 ; Figure III.67). La plus faible proportion de clinopyroxène pour les expériences de fusion (9.72 wt% H₂O) par rapport aux expériences de cristallisation (5 wt% H₂O) s'explique par le rôle de l'eau sur la stabilité du clinopyroxène. Le grenat est globalement plus abondant pour les expériences de cristallisation (B4G) que pour les expériences de fusion (B4). Les grenats sont larges (jusque 200 µm) et systématiquement pœcilitiques pour les expériences de cristallisation (B4G). Pour les expériences de fusion (B4), les grenats sont de petite taille (maximum : 30 µm ; Figure III.66a,d) et ils ne sont pœcilitiques qu'à 900°C (MAR10 ; Figure III.66c). Les charges obtenues pour les expériences de cristallisation sont pour modérément cristallisées et on note une proportion massique de quartz autour de 20 wt% (Tableau III.12).

Dans les charges obtenues pour les expériences de fusion (B4), on observe la présence de vésicules à 800°C (MAR16 ; Figure III.66b). A 800 et 1000°C (MAR16 et MAR13), des microcristaux denses sont répartis au sein du verre silicaté (Figure III.66b,d). Comme pour les expériences réalisées à partir du sédiment pélicite B12a (section III.1), ces microcristaux pourraient être des carbonates ± phases riches en Cl, on note des déficits marqués en CaO ± Na₂O pour les bilans de masses de certaines expériences de fusion (forts résidus ; voir tableau III.12). Pour les expériences de cristallisation (B4G), les verres silicatés ne contiennent ni vésicules, ni microcristaux (Figure III.67). On observe aussi la présence de larges cristaux de sulfures (jusque 20-25 µm de large ; Figure III.66d) pour les expériences de fusion (B4) qui sont totalement absents pour les expériences de cristallisation (B4G).

c) Effet de la température sur les assemblages de phases

L'effet de la température sur les **expériences de fusion (B4)** est illustré dans les figures III.66 et III.68. A 800°C, on note la présence de cristaux d'épidote (baguettes de 10-15 µm de long ; Figure III.66a) ainsi que de rares cristaux de disthène. Le clinopyroxène n'a pas été analysé mais est présent en traces à 800°C (MAR16). Ces cristaux (épidote, disthène, clinopyroxène) se situent préférentiellement en base de capsule avec des cristaux de quartz.

Avec l'**augmentation de la température**, on observe une diminution progressive de la proportion massique de grenat (Figure III.68). L'épidote disparaît entre 800 et 900°C (Figure III.68). La proportion de verre silicaté augmente avec l'augmentation de la température alors que la proportion de quartz diminue (Figure III.68). Des vésicules sont présentes à 800°C (Figure III.66a,b) mais sont absentes à plus haute température (Figure III.66c,d).

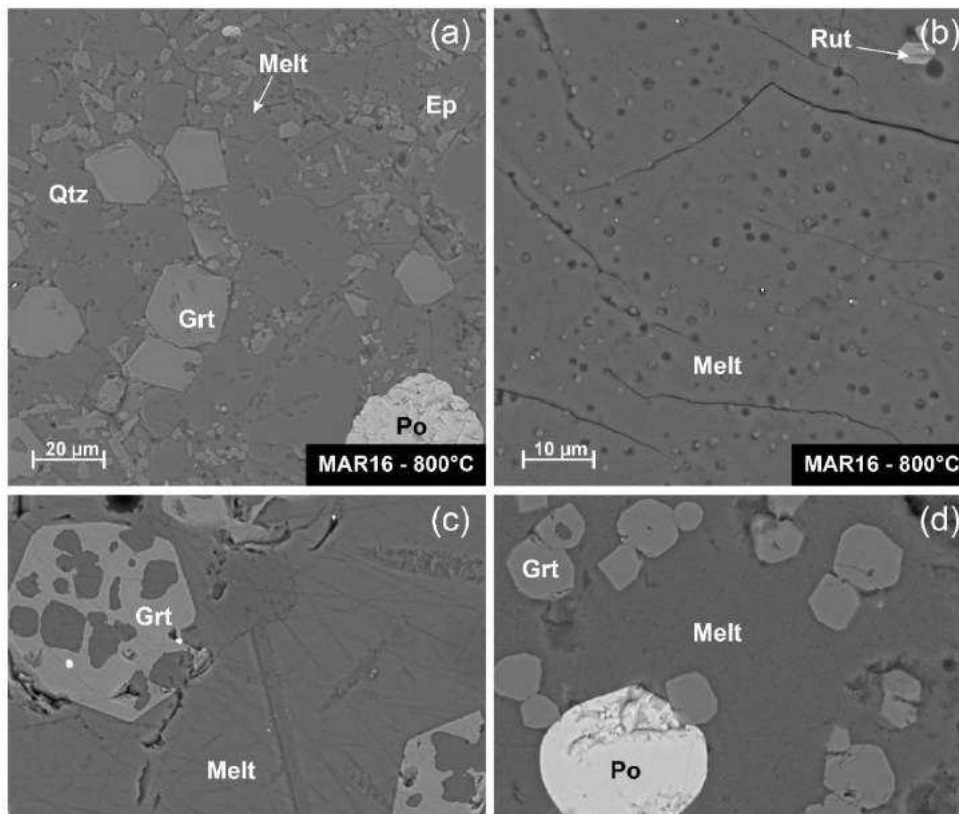


Figure III.66 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) représentant l'effet de la température sur les assemblages de phases et les textures pour les expériences de fusion (B4) : (a,b) MAR16 – 800°C ; (c) MAR10 – 900°C ; (d) MAR13 – 1000°C. Abréviations : Melt (liquide silicaté), Qtz (quartz), Grt (grenat), Ep (épidote), Po (pyrrhotite), Rut (rutile).

L'effet de la température sur les **expériences de cristallisation (B4G)** est illustré dans les figures III.67 et III.68. Les proportions massiques des phases sont similaires entre l'expérience réalisée à 900°C (**MAR4**) et l'expérience réalisée à 1000°C (**MAR7**) – Figure III.68. Le clinopyroxène et le disthène semblent plus abondants dans l'expérience à 1000°C qu'à 900°C (Figures III.67, III.68 et Tableau III.12). Dans les expériences de cristallisation, le clinopyroxène se présente sous la forme de cristaux prismatiques sous forme d'agglomérats (Figure III.67). Ils sont plus larges à 1000°C qu'à 900°C.

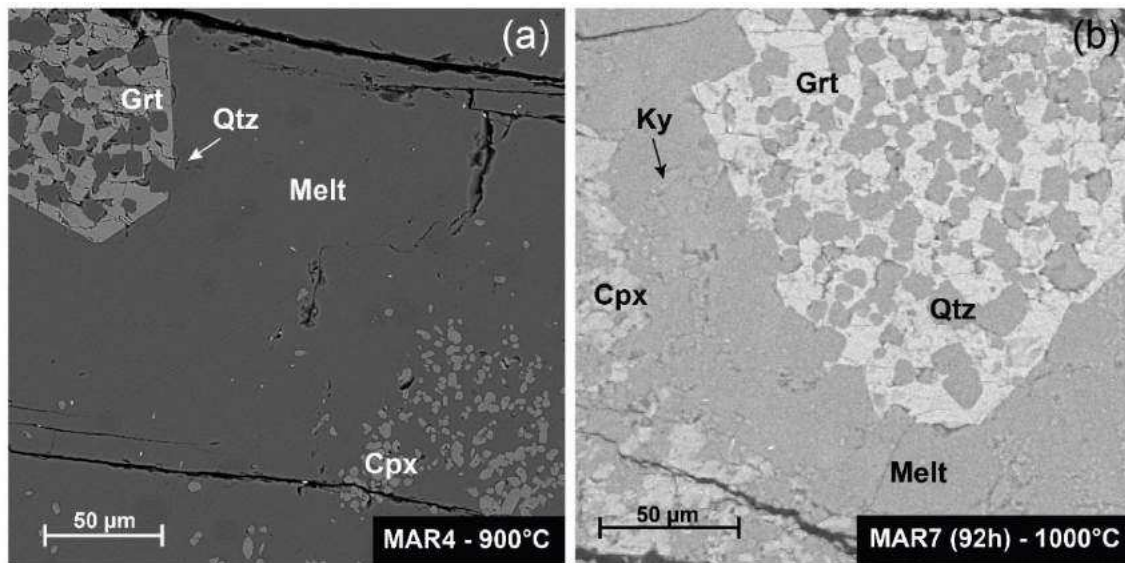


Figure III.67 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) représentant l'effet de la température sur les assemblages de phases et les textures pour les expériences de cristallisation (B4G) : (a) MAR4 – 900°C ; (b) MAR7 – 1000°C. Abréviations comme pour la Figure III.64.

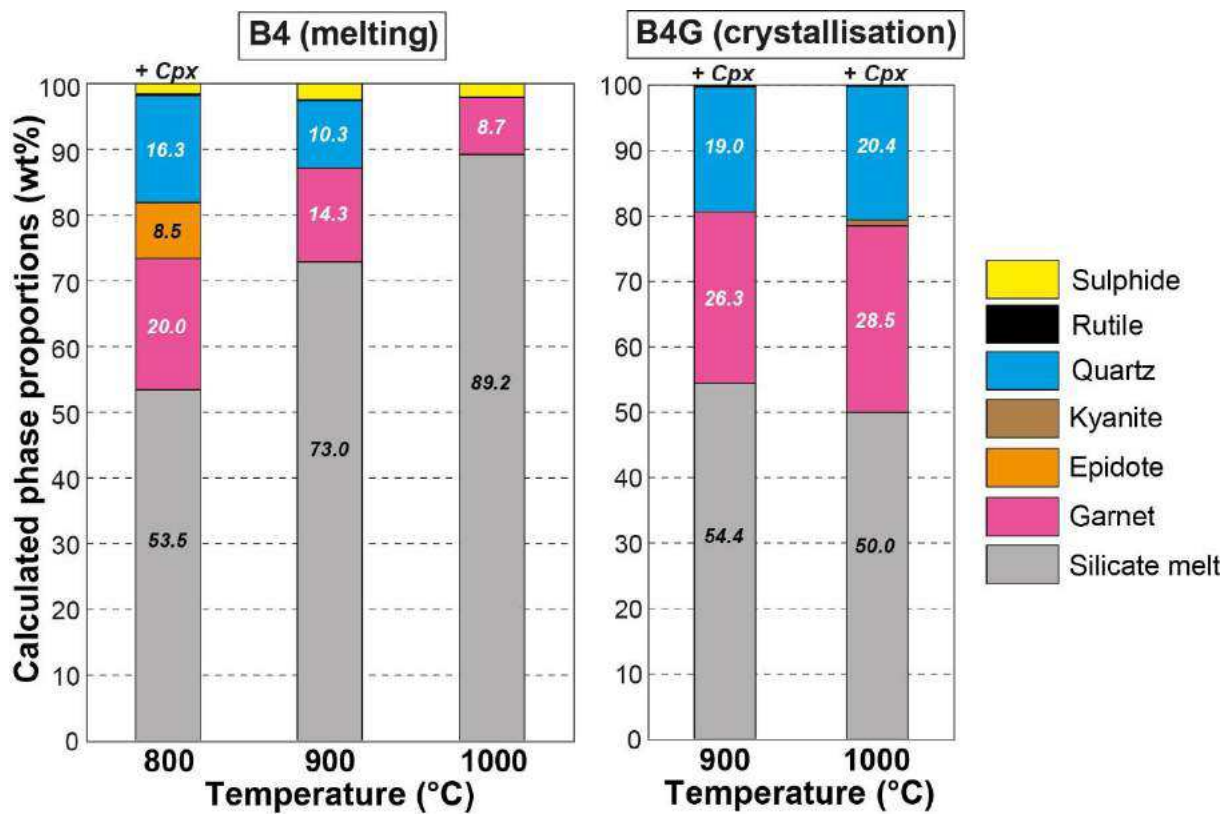


Figure III.68 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) montrant l'effet de la température sur la nature et la proportion des phases.

III.2.1.2 - Composition en éléments majeurs

Les compositions des phases silicatées se trouvent dans les tableaux de l'annexe 3.

a) Grenat

Les grenats sont présents dans toutes les expériences étudiées. Les grenats sont peu zonés – voir annexe 3. Les cœurs sont généralement plus riches en Fe et Mn (p.f.u) et plus pauvres en Al et Mg (p.f.u) que les bordures. Seules les compositions des bordures, considérées à l'équilibre avec le liquide silicaté, sont discutées.

Pour les **expériences de fusion (B4)**, les grenats expérimentaux ont de fortes teneurs en pyrope (39 – 48 %), almandin (28 – 34 %) et grossulaire (13 – 25 %) et une faible composante en spessartine (0.8 – 1.6) – Figure III.69a. La gamme de Mg# est comprise entre 52 et 59 et augmente avec la température surtout entre 800 et 900°C (Figure III.69c). Avec l'**augmentation de la température**, on observe une forte diminution de la composante grossulaire et une légère augmentation de la composante pyrope (Figure III.69a). Les compositions des grenats (Si, Ti, Al) sont très hétérogènes au sein d'un même échantillon. Cependant, on observe une légère augmentation des teneurs en Si (pfu) et Mg (pfu) et une diminution des teneurs en Ti (pfu) et Ca (pfu) lorsque la température augmente. La teneur en Al (pfu) diminue légèrement entre 800 et 900°C puis augmente fortement entre 900 et 1000°C – Figure III.70a,c,e,g,k. Les teneurs en Fe (pfu) restent relativement constantes (Figure III.70i).

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, les grenats expérimentaux ont de fortes teneurs en pyrope (32 – 37 %), almandin (32 – 35 %) et grossulaire (26 – 34 %) et une faible composante en spessartine (0.6 – 0.7 %). A l'inverse des expériences de fusion, on observe, avec l'**augmentation de la température**, une augmentation de la composante grossulaire (Figure III.69b). Le Mg# dans les grenats expérimentaux est autour de 50 (Figure III.69d) et varie peu avec l'augmentation de température. On observe également une augmentation des teneurs en Si (pfu), Ti (pfu) et Ca (pfu) et une diminution des teneurs en Al (pfu), Fe (pfu) et Mg (pfu) avec l'augmentation de la température (Figure III.70b,d,f,h,j,l).

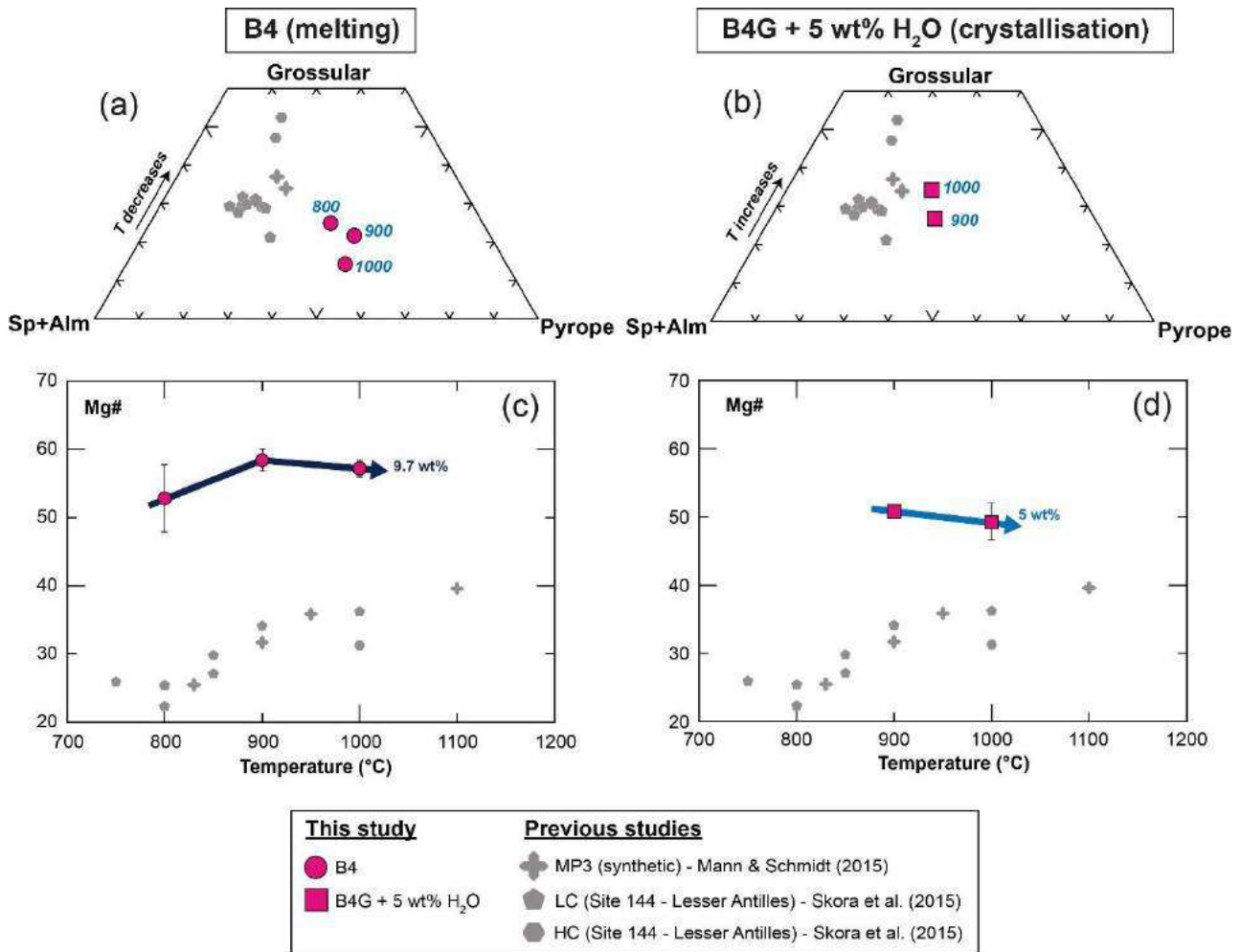


Figure III.69 : Composition en éléments majeurs des grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et cristallisation (B4G) : (a,b) diagramme ternaire représentant les proportions molaires de spessartine (Mn) + almandin (Fe), grossulaire (Ca) et pyrope (Mg) ; (c,d) variation du Mg# en fonction de la température. Des données de la littérature (Mann & Schmidt, 2015 ; Skora et al., 2015) sont représentées en symboles gris (voir légende) pour comparaison.

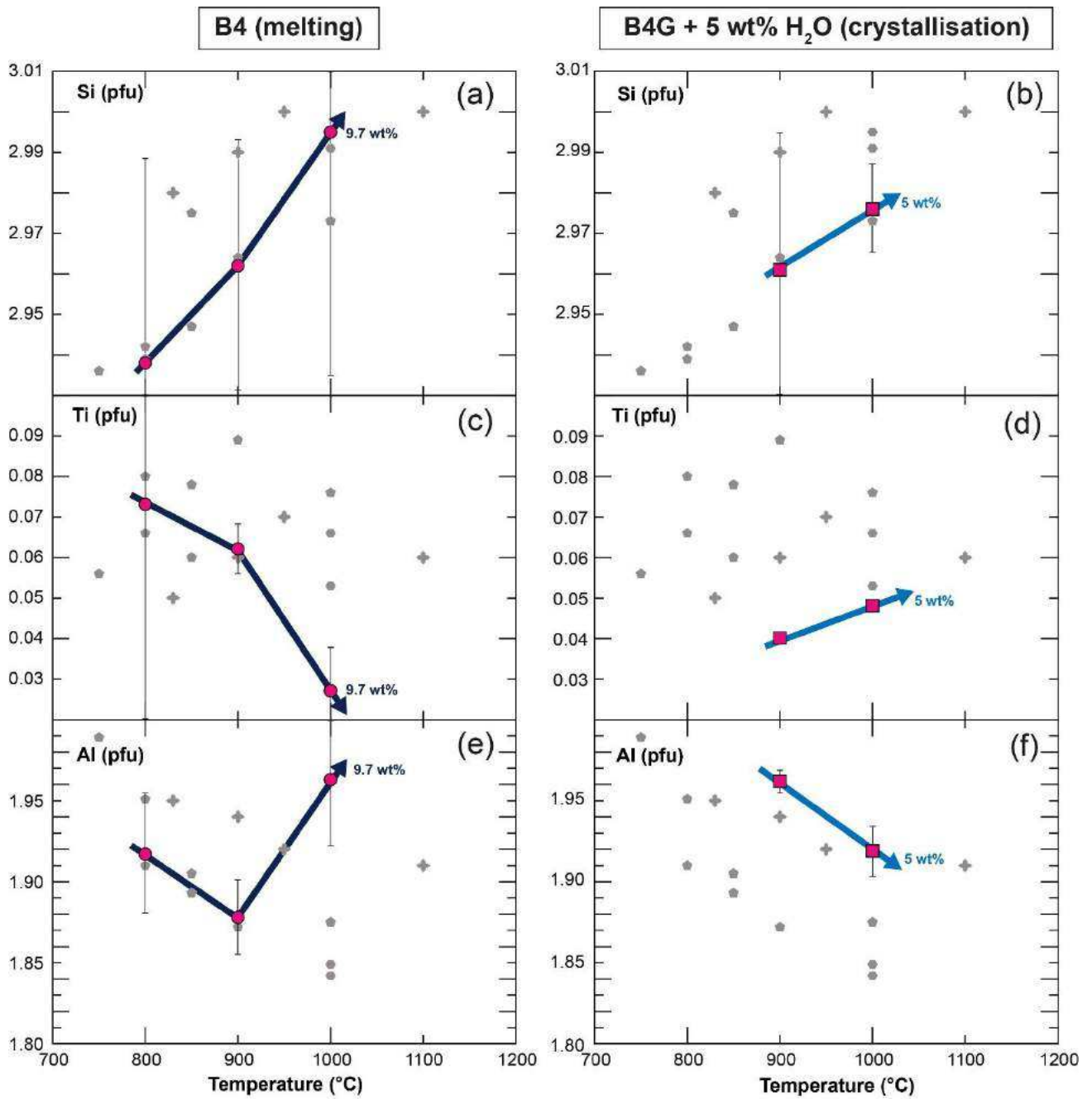


Figure III.70 : Variations des teneurs en Si, Ti et Al (p.f.u ; normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température pour les grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.69.

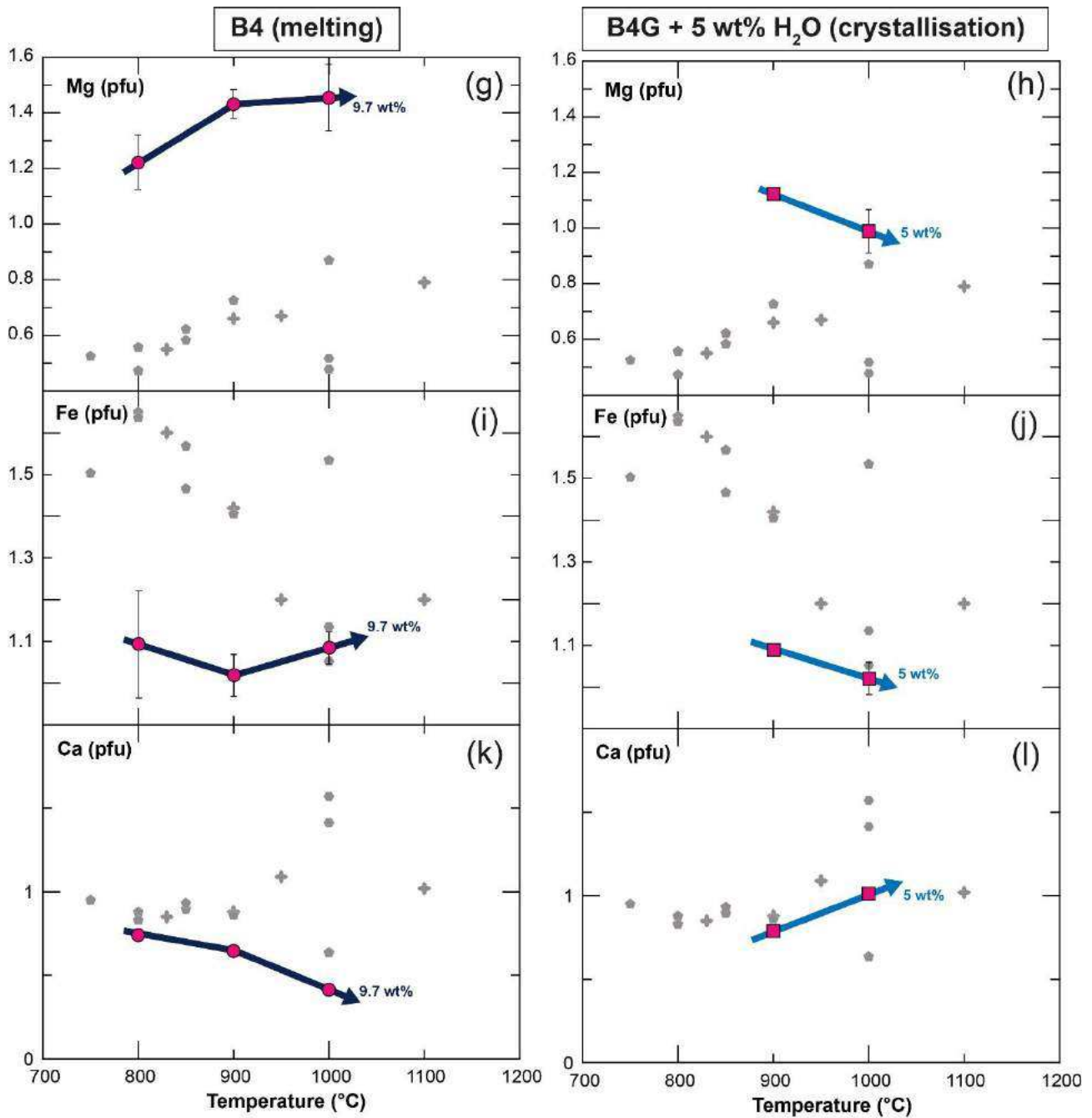


Figure III.70 (suite) : Variations des teneurs en Mg, Fe et Ca (p.f.u ; normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température pour les grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.69.

b) Clinopyroxene

Les clinopyroxènes sont présents pour l'expérience de fusion (B4) à 800°C (MAR16) mais n'ont pas été analysés en raison de leur petite taille. Ils sont également présents pour les expériences de cristallisation (B4G : MAR4 et MAR7). Ils sont de type diopside $En_{35-38}Wo_{46-50}Fs_{12-19}$ (Figure III.71a) et ont un Mg# compris entre 65 et 74 (Figure III.71b). Avec l'**augmentation de la température**, on observe une augmentation des teneurs en Al (pfu), Fe (pfu), Na (pfu) et une diminution des teneurs en Mg (pfu) et Ca (pfu). Le Mg# diminue avec l'augmentation de la température (Figure III.71b) et on observe une diminution des composantes enstatite et wollastonite (Figure III.71a).

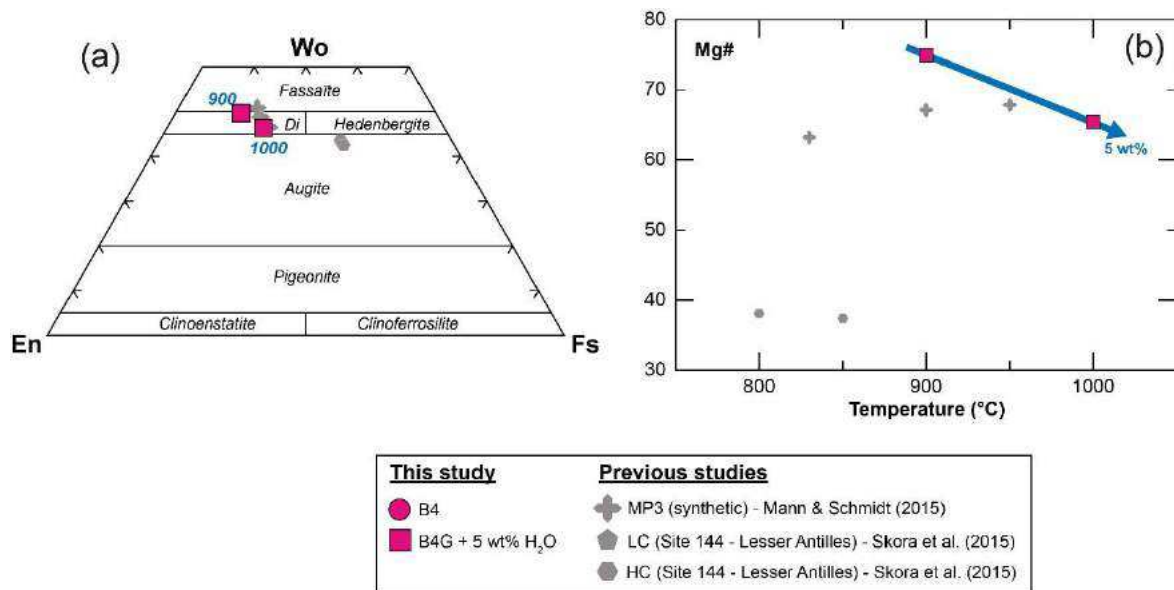


Figure III.71 : Composition en éléments majeurs des clinopyroxènes produits lors des expériences de cristallisation (B4G : MAR7 et MAR4). (a) diagramme ternaire représentant les proportions molaires d'enstatite (Mg), wollastonite (Ca) et ferrosilite (Fe). (b) variation du Mg# en fonction de la température.

c) Epidote

Les épidotes de l'échantillon MAR16 (B4 ; 800°C) sont riches en silice (Si = 3.16 ; pfu), Al (2.71 ; pfu) et Fe (0.38 ; pfu). Elles ont des faibles teneurs en TiO₂ (0.34 wt%), MgO (0.69 wt%) et P₂O₅ (0.59 wt%). On peut les classer dans le groupe des Fe-clinozoïsites (suivant la nomenclature de Armbruster *et al.*, 2006).

d) Verres silicatés

Les compositions des verres silicatés normalisées à 100% (base sans volatils) sont reportées dans les tableaux de l'annexe 3.

Les verres silicatés obtenus pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) sont riches en silice ($\text{SiO}_2 \sim 70 - 75 \text{ wt}\%$). Ils ont une composition granodioritique (Figure III.72a,b). Les verres silicatés sont métalumineux à hyperalumineux ($A/\text{CNK} : 0.93 - 1.07$; Figure III.72c,d).

Pour les **expériences fusion (B4)**, avec l'**augmentation de la température**, on observe une augmentation de la composante anorthite (Figure III.72a). L'indice de saturation en alumine (A/CNK) reste stable et le degré d'alcalinité (NK/A) diminue (Figure III.72c). Les verres silicatés sont sodiques ($K/\text{NA} < 1$) et on observe un minimum du rapport K/Na à 900°C (Figure III.73a). Le $\text{Mg}\#$ et le X_{Ca} diminuent avec l'augmentation de la température (Figure III.72c,e). Les teneurs en FeO^* , MgO et TiO_2 augmentent quand les teneurs en alcalins (K_2O et dans une moindre mesure Na_2O) diminuent avec la température (Figure III.74). Les teneurs en SiO_2 et CaO restent relativement stables (Figure III.74a,i).

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, avec l'**augmentation de la température**, on observe une légère diminution de la composante anorthite (Figure III.72b). L'indice de saturation en alumine (A/CNK) reste relativement stable alors que le degré d'alcalinité (NK/A) augmente légèrement avec l'augmentation de la température (Figure III.72d). Les teneurs en éléments majeurs varient peu dans l'intervalle de température étudié (Figures III.73 et III.74). On observe une légère augmentation des teneurs en TiO_2 et Na_2O avec l'augmentation de la température (Figure III.74h,l).

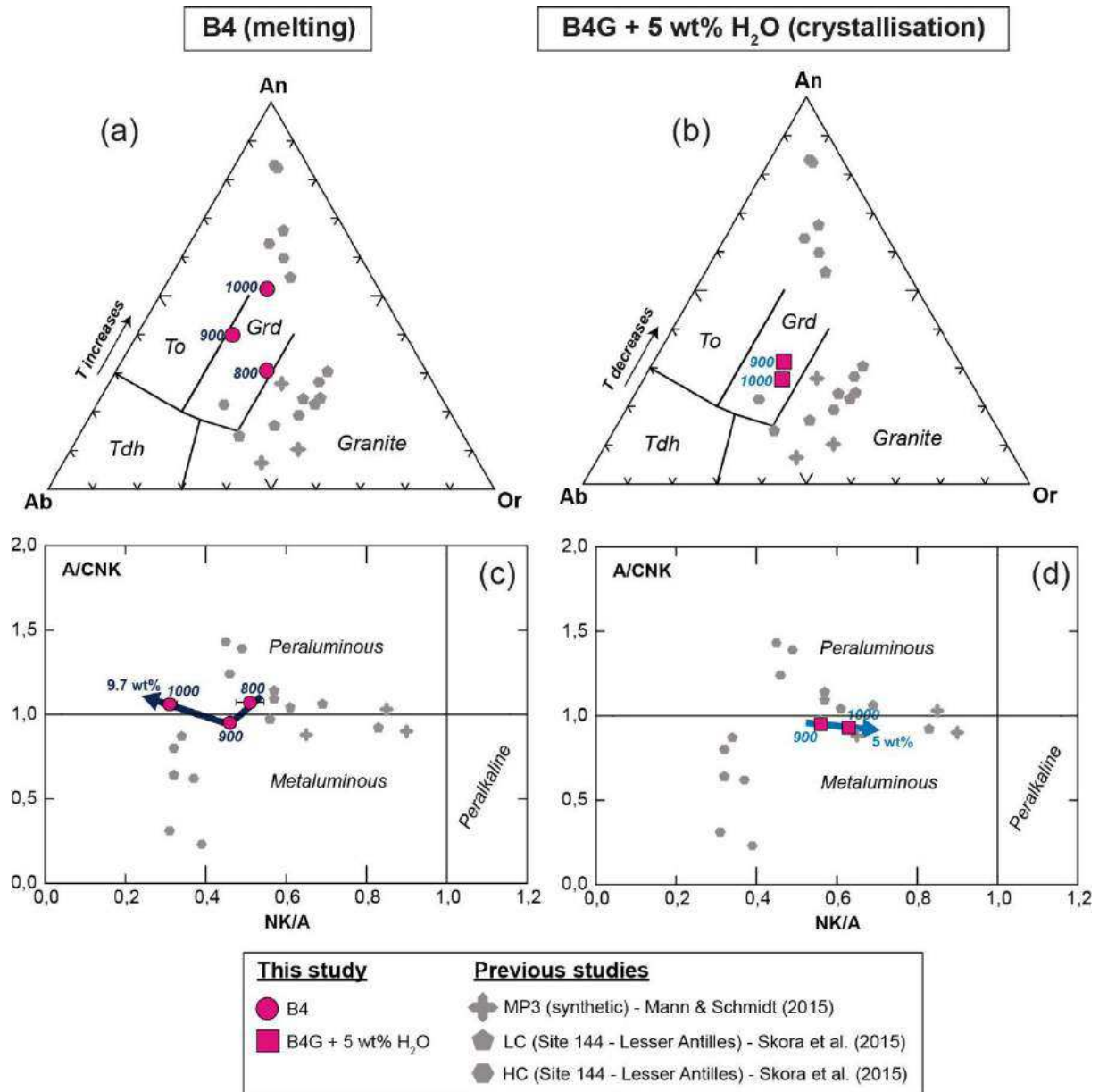


Figure III.72 : Composition en éléments majeurs des verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). (a,b,) triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (c,d) Variations du rapport A/CNK [Al/(2Ca+Na+K)] en fonction du rapport NK/A [(Na+K)/Al] en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhjémite).

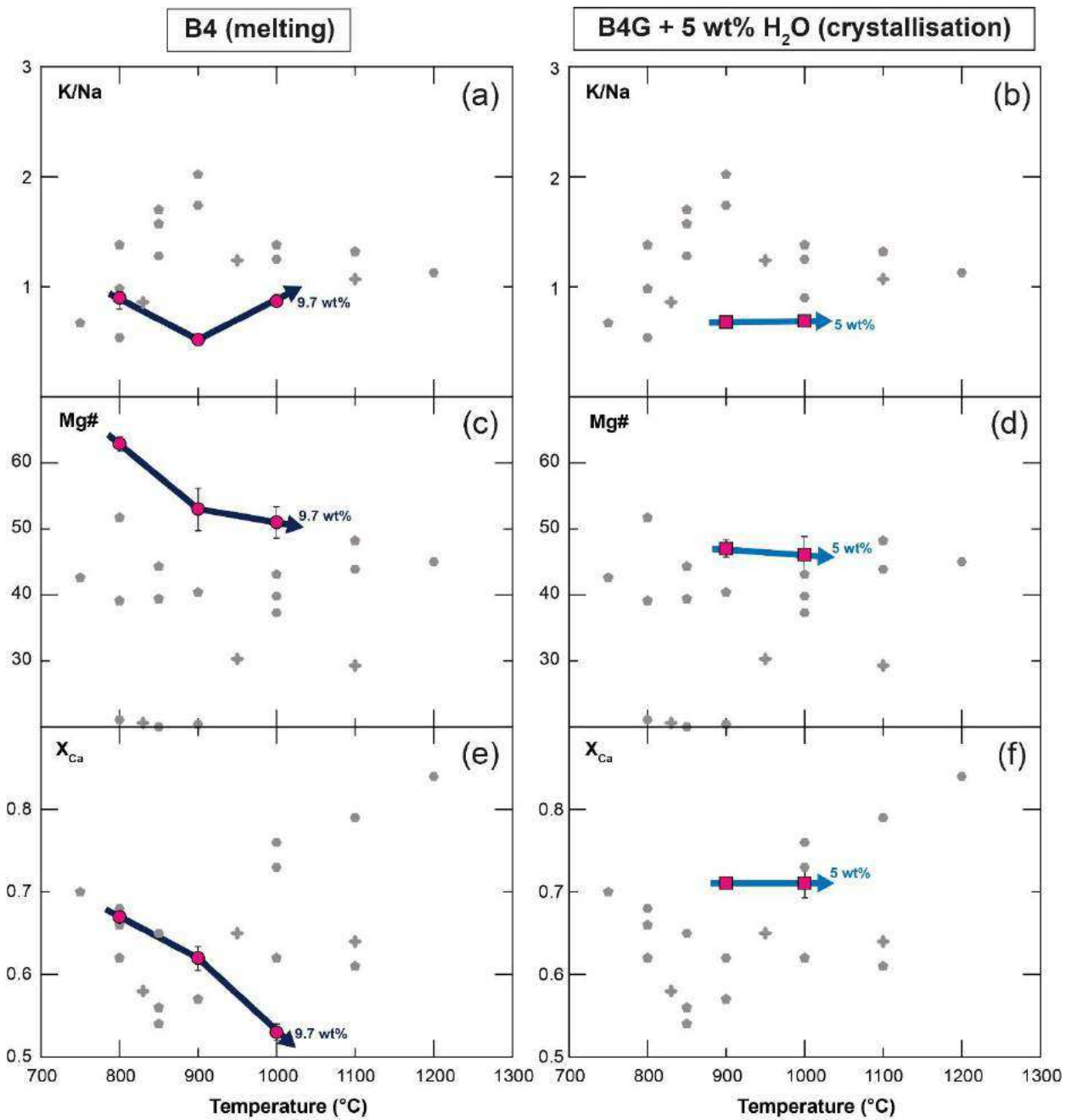


Figure III.73 : Variations des rapports molaires K/Na, Mg# ($[Mg/(Mg+Fe^{tot})] * 100$) et X_{Ca} [$Ca/(Ca+Mg+Fe^{tot})$] en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la Figure III.72.

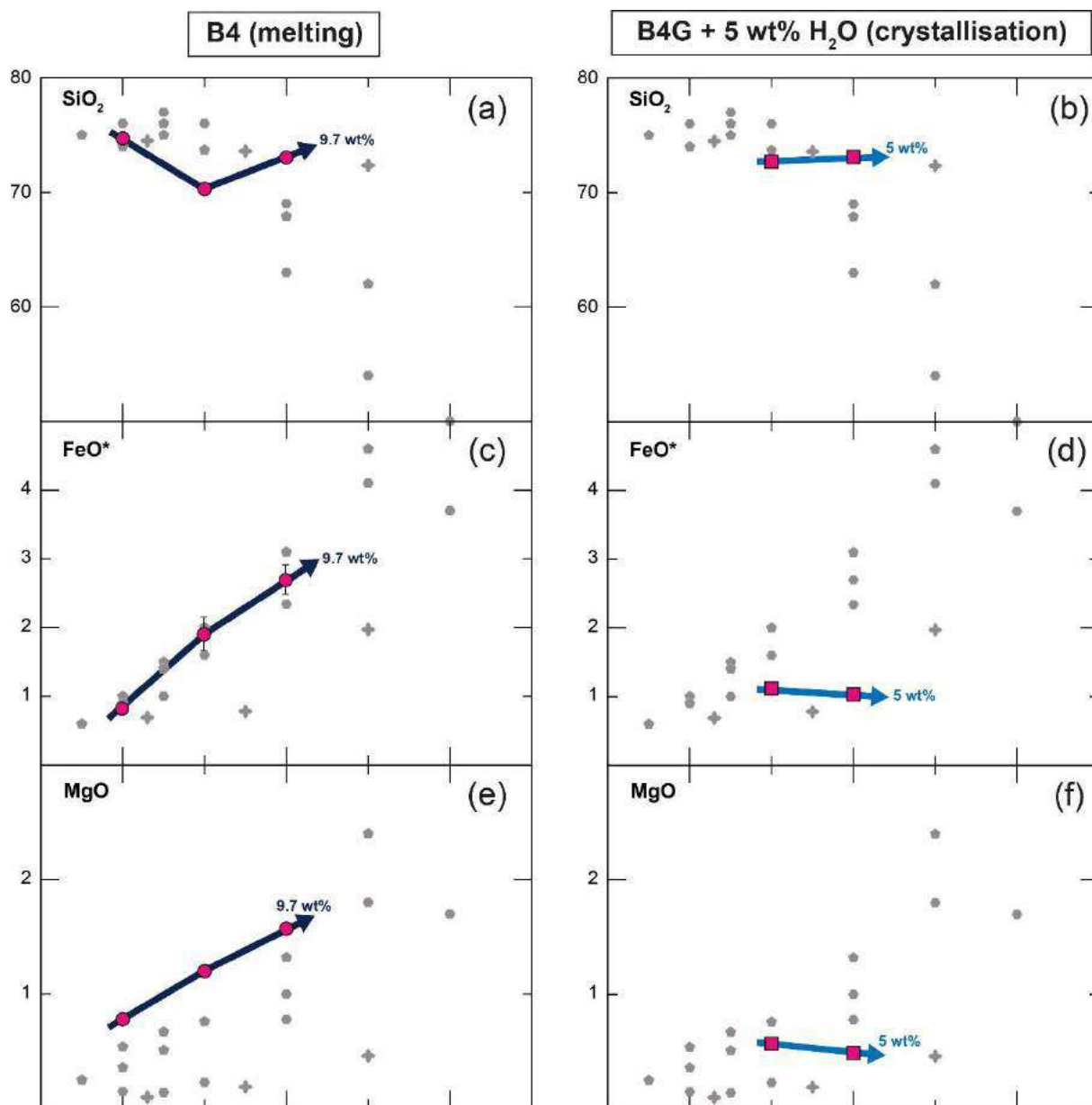


Figure III.74 : Variations des teneurs (wt%) en SiO₂, FeO* et MgO en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la Figure III.72.

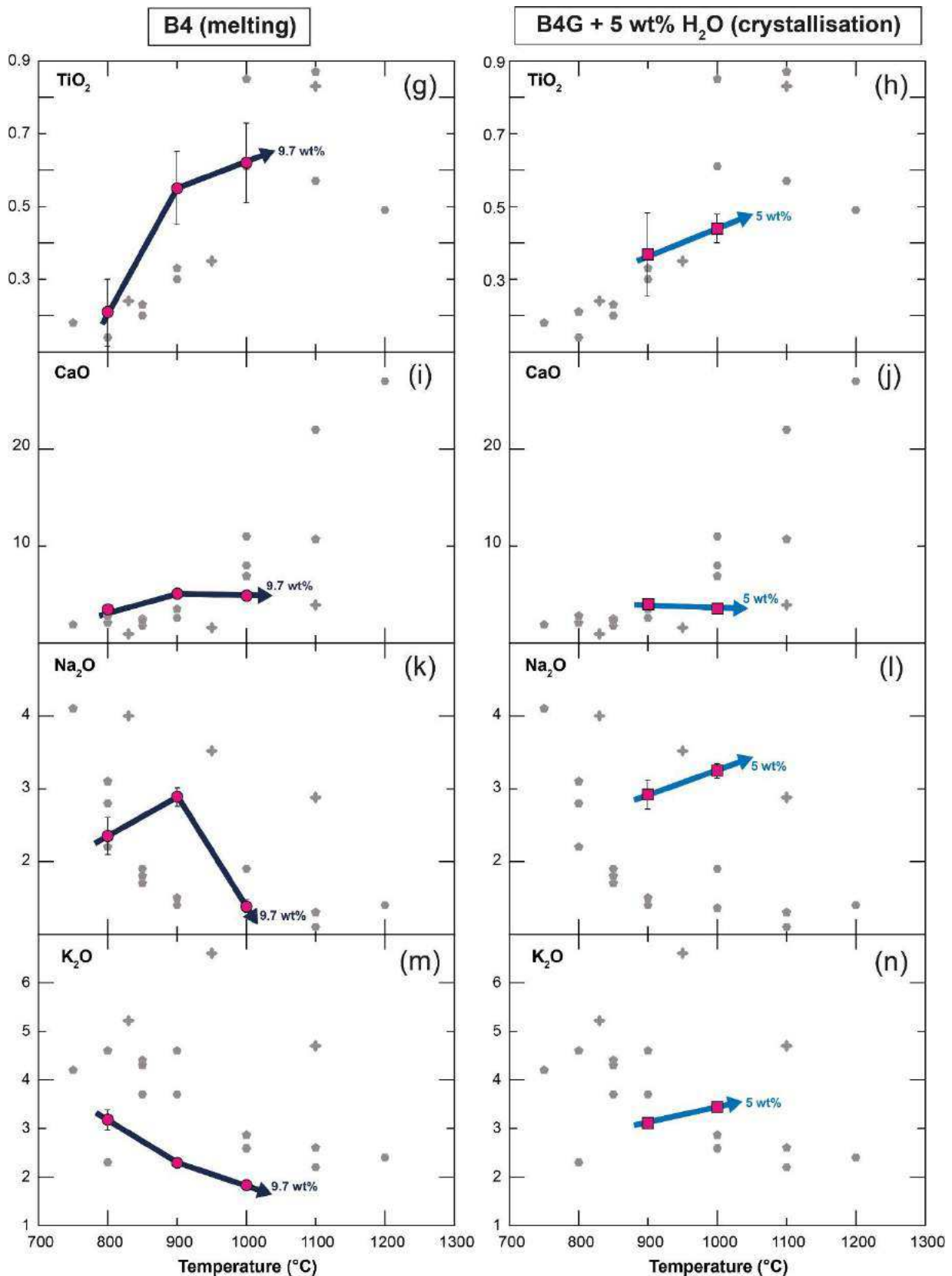


Figure III.74 (suite) : Variations des teneurs (wt%) en TiO₂, CaO, Na₂O et K₂O en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la Figure III.72.

III.2.1.3 - Distribution des éléments en traces

Les compositions en éléments en traces des phases expérimentales sont reportées dans les tableaux de l'annexe 4.

a) Teneurs en éléments en traces dans les minéraux

La figure III.75 représente les teneurs en éléments en traces (Li, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les minéraux (grenat et épidote) normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G).

Les grenats sont relativement riches en Li, actinides (Th, U ; à 800°C), Pb, Zr, Hf et ils présentent un spectre enrichi en MREE, Y et HREE. Leurs teneurs en LILE (Rb, Ba), Nb, LREE (excepté à 800°C) et Sr sont basses (Figure III.75a,b). Ils sont enrichis en U par rapport au Th et en Sm par rapport au Nd. On observe globalement une augmentation des teneurs en éléments en traces dans les grenats avec la diminution de la température.

L'épidote est riche en actinides (Th, U), REE, Pb et Y. Elle est relativement pauvre en Ba, Sr, Zr, Hf et Ti. Elle est enrichie en U par rapport à Th et LREE par rapport aux HREE (Figure III.75c). Le Nb et le Ta sont en dessous de la limite de détection.

b) Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés

La figure III.76 illustre les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les verres silicatés normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Les variations des éléments en traces avec la température sont représentées dans la figure III.77.

Les spectres obtenus pour les verres silicatés des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) ont des caractéristiques géochimiques communes aux spectres des magmas d'arc soit : (1) un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides (Th, U) et Pb ; (2) des anomalies négatives marquées en HFSE (Nb, Ta, Ti) et ; (3) un enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Globalement, les teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés augmentent avec l'augmentation de la température (Figure III.76). Le spectre obtenu pour l'expérience de fusion (B4) à 800°C (MAR16) présente des anomalies négatives très marquées en REE (La, Ce, Nd, Sm, Dy) par rapport aux expériences à plus haute température du fait de la présence d'épidote à 800°C (Figure III.76a).

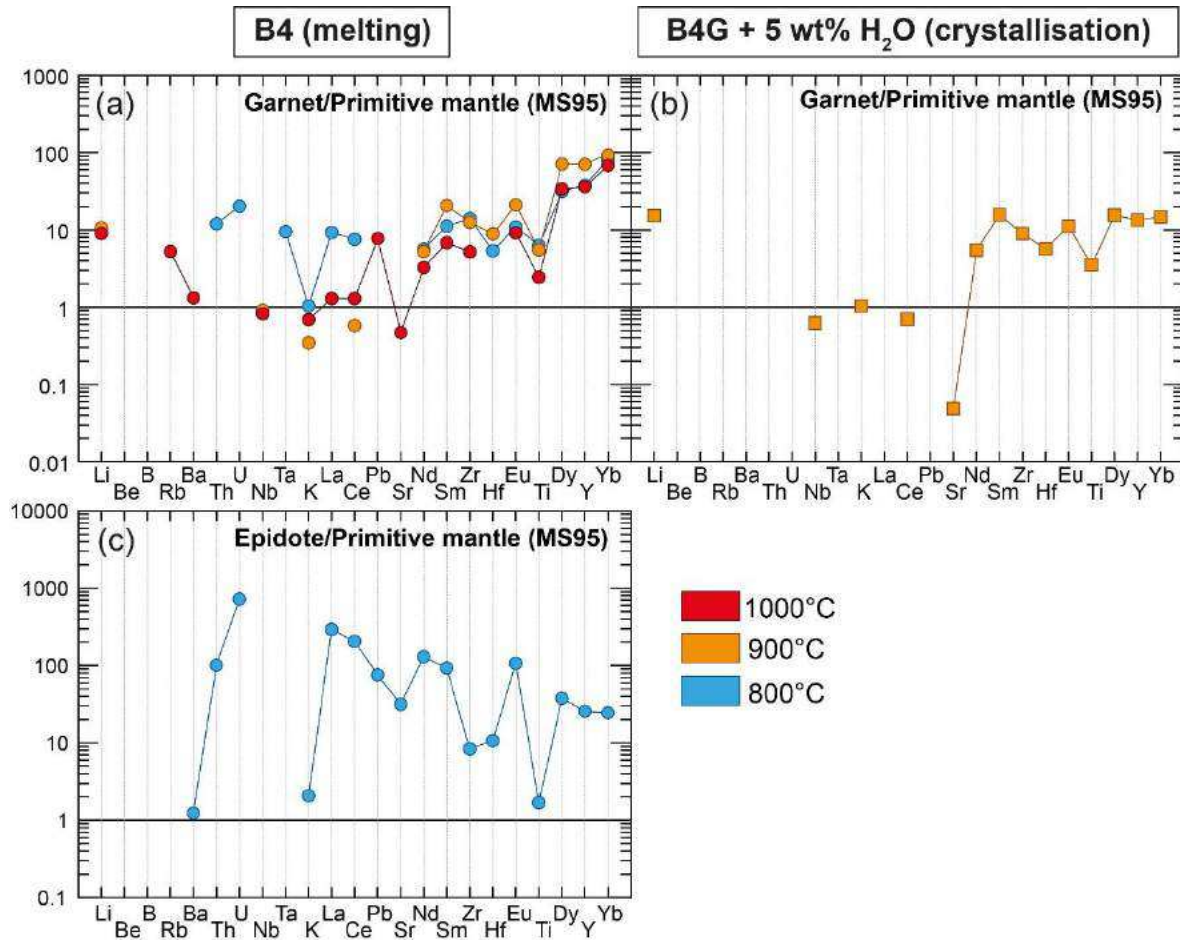


Figure III.75 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). (a,b) grenat ; (c) épidote.

Pour les **expériences de fusion (B4)**, avec l'**augmentation de la température**, on observe une légère diminution des éléments légers (Li, B ; Figure III.76a). Les LILE (Rb, Ba, Sr) diminuent avec l'augmentation de la température (Figure III.77a,c) du fait de la dilution de ces éléments avec l'augmentation du taux de fusion partielle. Les teneurs en Zr et Hf restent relativement constantes (Figure III.77e). La teneur en Nb augmente entre 800 et 900°C puis diminue légèrement entre 900 et 1000°C (Figure III.77g). Les teneurs en LREE (La, Ce, Nd) et actinides (Th, U) augmentent entre 800 et 900°C puis diminuent entre 900 et 1000°C (Figure III.77i,n). Ce comportement est lié à la présence d'épidote à basse température (qui incorpore préférentiellement les LREE et les actinides) puis à une dilution due à l'augmentation du taux de fusion partielle. Les teneurs en MREE (Sm, Eu) augmentent entre 800 et 900°C puis restent relativement stables (Figure III.77k). Enfin, les teneurs en HREE et Y augmentent fortement avec l'augmentation de la température (Figures III.76a et III.77m). Ce comportement est lié à

la diminution progressive du pourcentage massique de grenat avec l'augmentation de la température.

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, avec l'**augmentation de la température**, les teneurs en éléments en traces varient peu (Figures III.76b et III.77). On observe également une légère augmentation des teneurs en Y avec l'augmentation de la température liée (Figure III.76b).

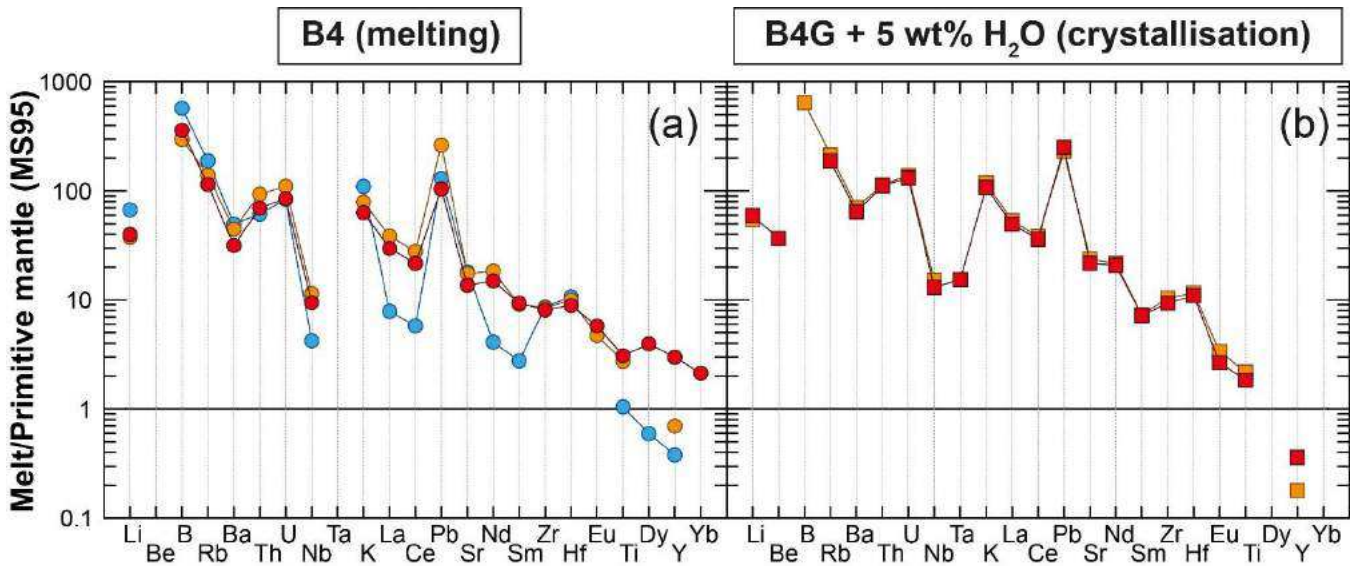


Figure III.76 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.75.

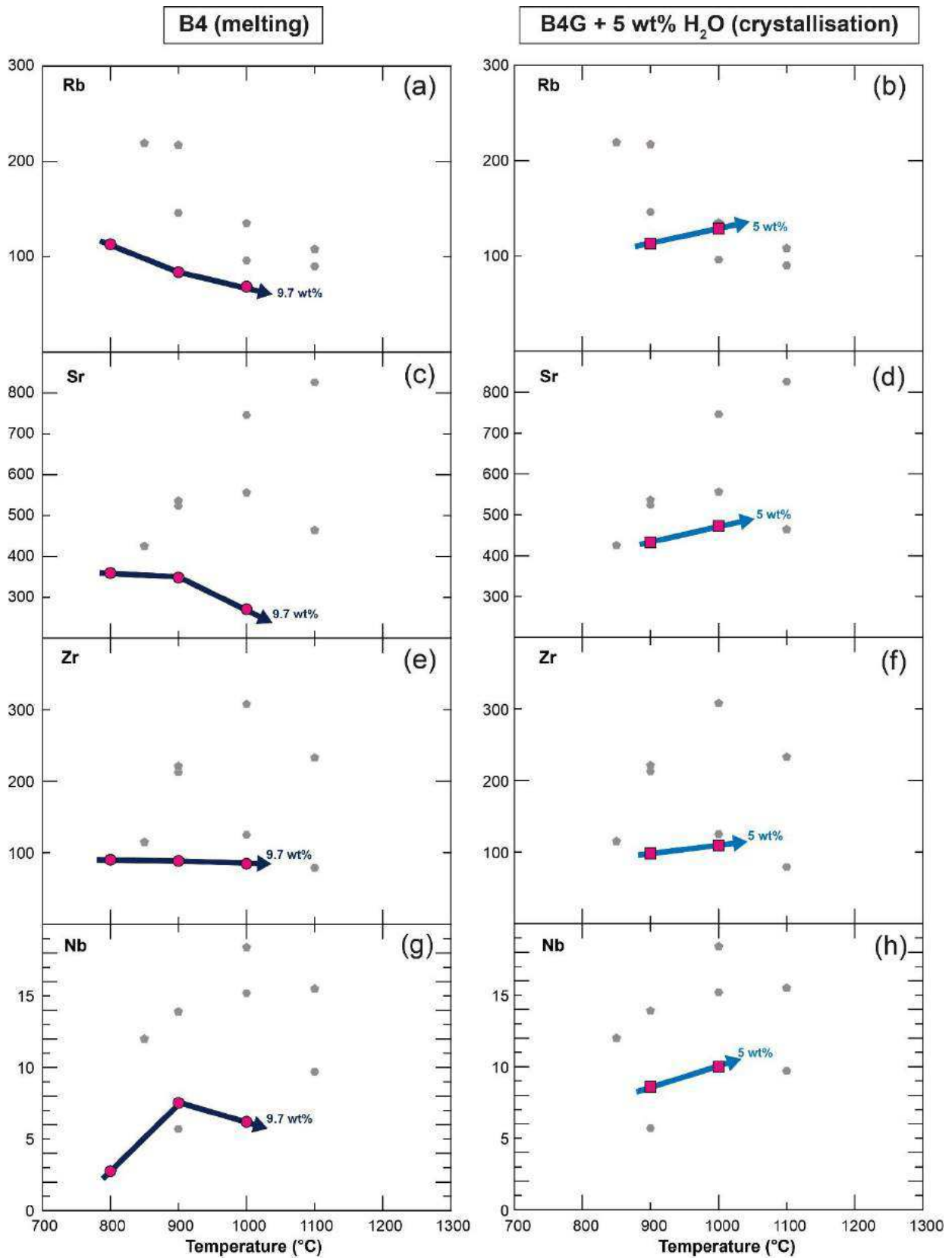


Figure III.77 : Variations des teneurs (ppm) en Rb, Sr, Zr, Nb en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G).

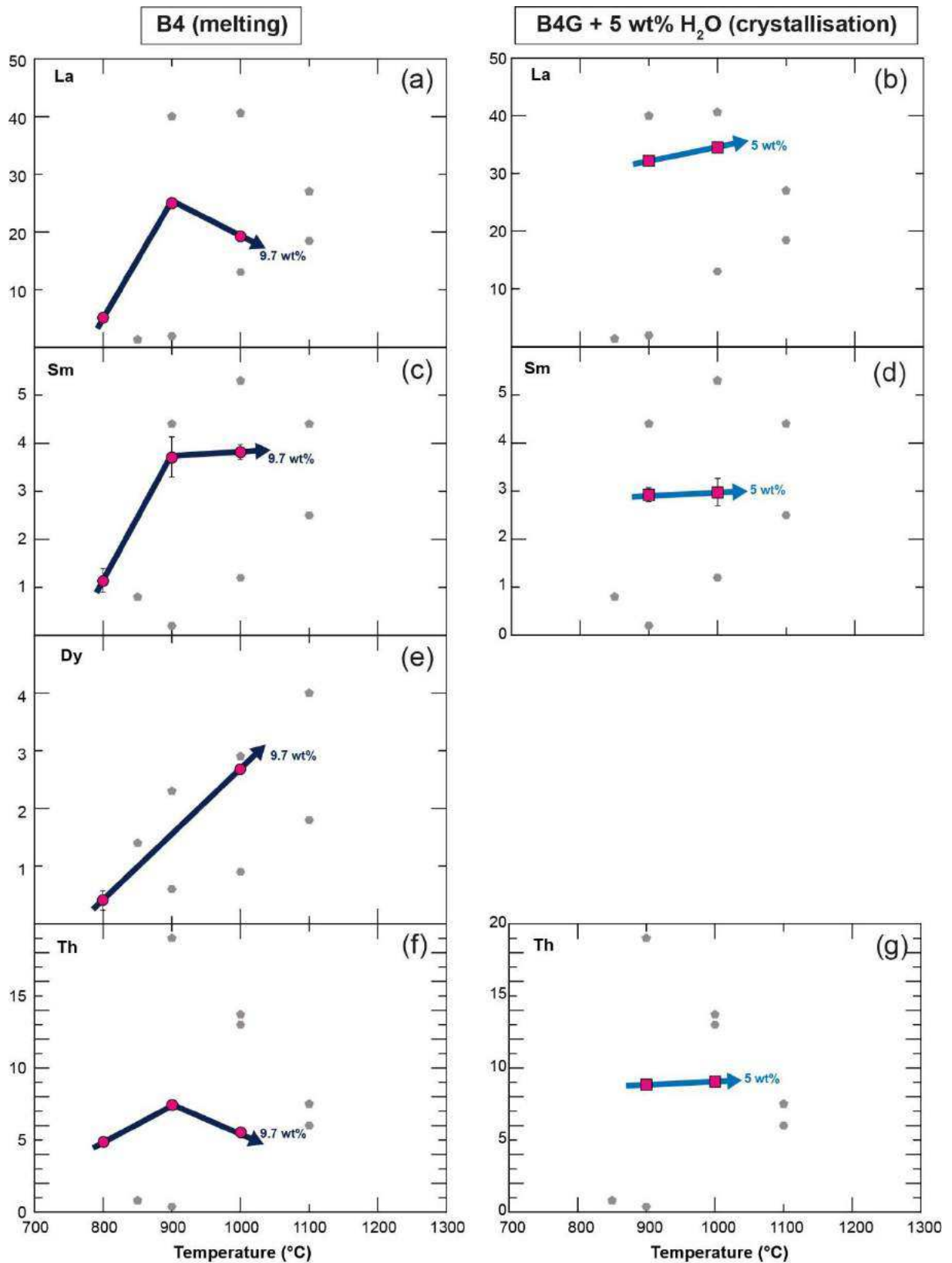


Figure III.77 (suite): Variations des teneurs (ppm) en La, Sm, Dy, Th en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G).

c) Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté

Les figures III.78 et III.79 représentent le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre les minéraux (respectivement grenat, et épidote) et le verre silicaté. Les données de coefficients de partage sont listées dans les tableaux III.13 ($D^{\text{garnet/melt}}$) et III.15 ($D^{\text{épidote/melt}}$) – voir section III.2.2.4c.

Les grenats (Figure III.78) incorporent préférentiellement les HREE (Dy, Yb) et l'Y. A 800°C, les grenats peuvent également incorporer des MREE (Sm, Eu) et du Zr (Figure III.78a). A 1000°C, pour les expériences de fusion (B4), les LREE (La, Ce, Nd) ainsi que le Sm semblent compatibles dans le grenat (Figure III.78a). Les LILE (Rb, Ba, Sr) et actinides (Th, U) sont fortement incompatibles. Le Li est modérément incompatible. Le grenat fractionne certains rapports d'éléments en traces : U est légèrement plus compatible que Th ; Zr est plus compatible que Hf (Figure III.78).

L'épidote (Figure III.79) n'est présente que pour l'échantillon MAR16 (B4 ; 800°C). Les actinides (Th, U), REE (La, Ce, Nd, Sm, Dy), Y et Sr sont compatibles dans l'épidote. Zr et Hf sont modérément compatibles ($D^{\text{épidote/melt}} \sim 1$). Pb est légèrement incompatible et Ba est fortement incompatible (Figure III.79). U est plus compatible dans l'épidote que Th (Figure III.79).

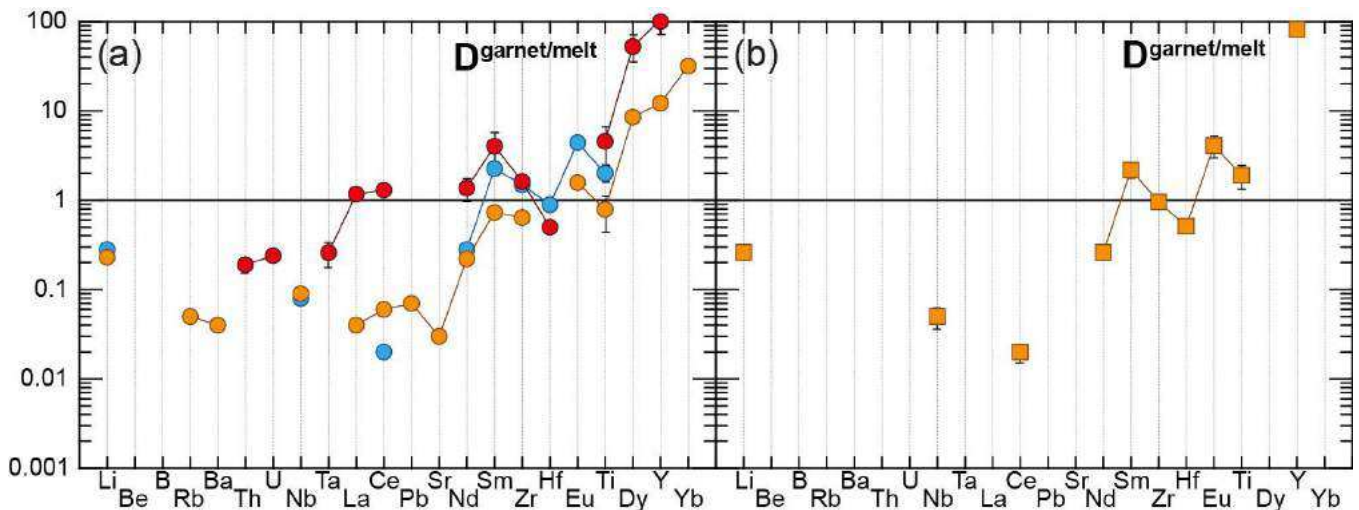


Figure III.78 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté ($D^{\text{garnet/melt}}$) pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.75.

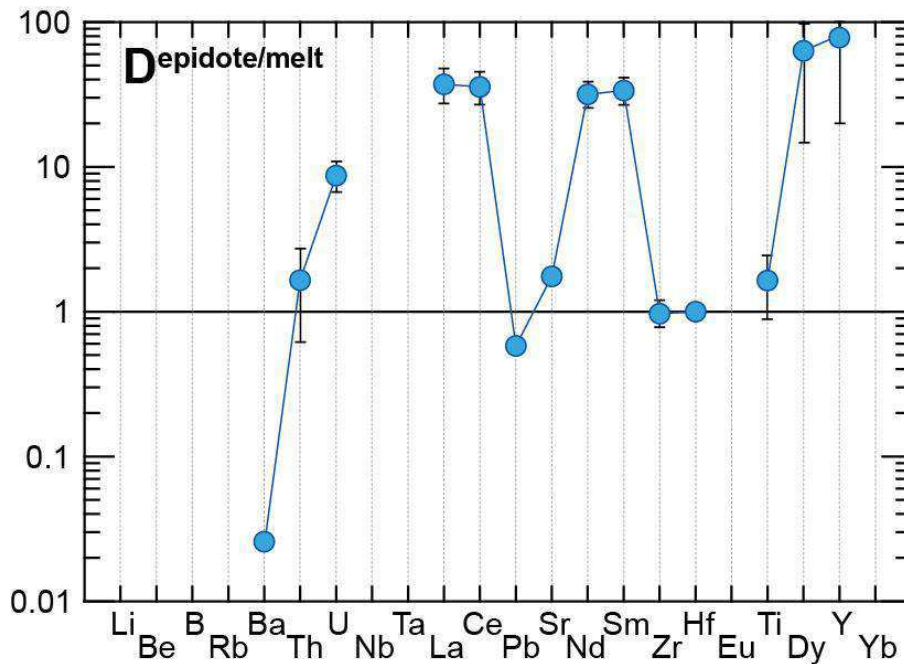


Figure III.79 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'épidote et le verre silicaté ($D^{\text{épidote/melt}}$) pour l'expérience MAR16 (fusion B4 ; 800°C). Légende comme dans la figure III.75.

d) Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ

La figure III.80 représente le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Globalement, on observe un léger enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides, Pb et LREE dans les verres silicatés par rapport au produit de départ et un appauvrissement en HREE et Y dans les verres silicatés par rapport au produit de départ (Figure III.80). Les HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) ne sont pas fractionnés excepté à 800°C (Figure III.80). Les données de coefficients de partage ($D^{\text{melt/starting bulk}}$) sont répertoriées dans le tableau III.17 – voir section III.2.2.4d.

Pour les **expériences de fusion (B4)**, les coefficients de partage $D^{\text{melt/starting bulk}}$ pour les éléments légers (Li, B) et les LILE (Rb, Ba, Sr) augmentent avec la diminution de la température. On observe que le Nb, les LREE (La, Ce, Nd), MREE (Sm, Eu), Dy et Y ne sont pas incompatibles pour l'expérience MAR16 (fusion B4 ; 800°C ; Figure III.80a). Cela s'explique par la présence de rutile (Nb), épidote (LREE, MREE, Dy et dans une moindre mesure Th) et grenat (Dy, Y) à 800°C.

Pour les expériences de cristallisation (B4G), les coefficients de partage $D^{\text{melt/starting bulk}}$ diffèrent peu à 900°C (MAR4) et 1000°C (MAR7) – Figure III.80b.

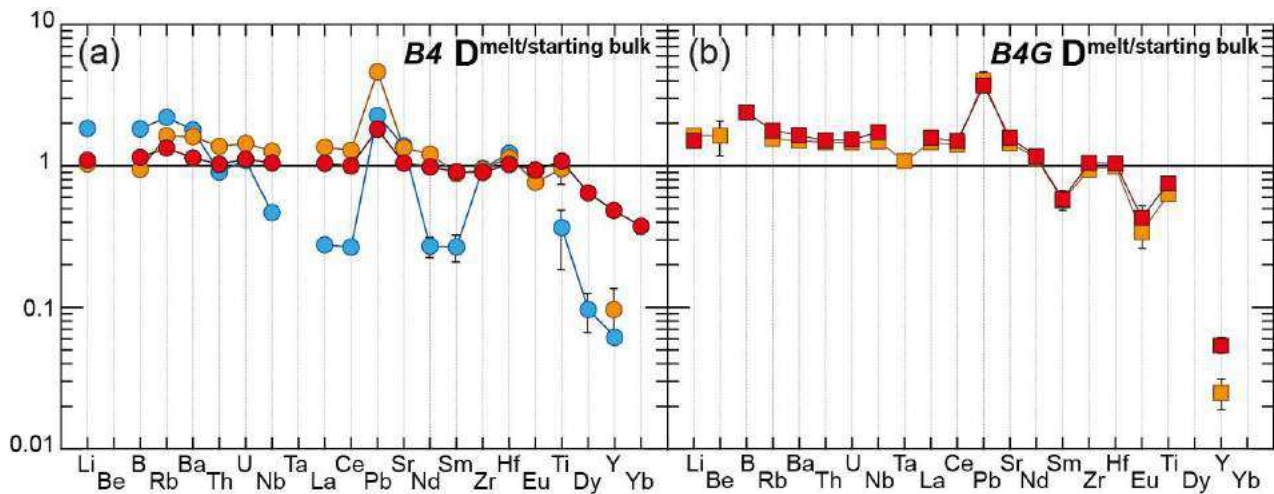


Figure III. 80 : Teneurs en éléments en traces des verres silicatés normalisées au produit de départ ($D^{\text{melt/starting bulk}}$) pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.75.

III.2.2 - Résultats obtenus pour les expériences dopées en soufre

Cette partie s'axe sur l'effet du soufre lors des expériences de fusion et de cristallisation à partir de la composition marneuse. Les expériences non dopées en soufre (symboles colorés en rose sur les figures) présentées précédemment servent de référence.

III.2.2.1 - Effet du soufre sur les assemblages de phases

a) Expériences de fusion B4 + S

L'effet du soufre pour les expériences de fusion (B4) est illustré dans les figures III.81, III.82 et III.83. Les pourcentages massiques de phases sont récapitulés dans le tableau III.12.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe l'apparition d'amphibole à 800°C pour les expériences dopées à 1 et 2 wt% S (MAR 17 et MAR18 ; Figure III.83). L'amphibole se présente sous la forme de baguettes tabulaires (jusque 30-35 μm de long) localisées préférentiellement en base de capsule (Figure III.81c). Le pourcentage massique de grenat diminue fortement avec l'ajout de soufre et il est totalement absent pour les expériences dopées à 2 wt% S à 800 et 900°C (MAR18 et MAR12 ; Figures III.82 et III.83).

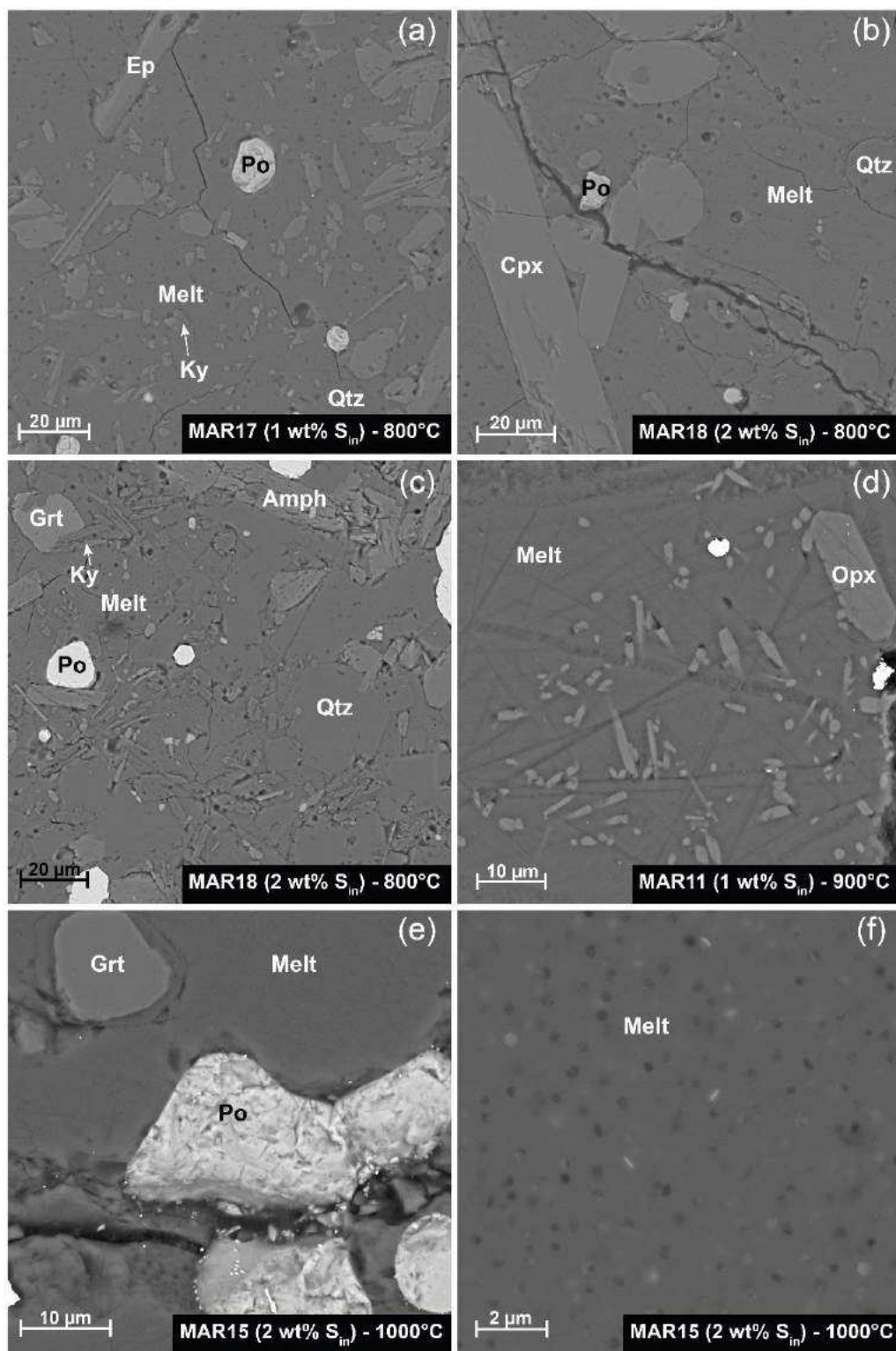


Figure III.81 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites lors de la fusion du sédiment marneux B4 dopé en soufre élémentaire. (a) 800°C et 1 wt% S_{in} , (b,c) 800°C et 2 wt% S_{in} , (d) 900°C et 1 wt% S_{in} , (e,f) 1000°C et 2 wt% S_{in} . Abréviations : Melt (liquide silicaté), Ep (épidote), Qtz (quartz), Ky (dysthène), Cpx (clinopyroxène), Po (pyrrhotite), Amph (amphibole, Opx (orthopyroxène), Grt (grenat).

A 800°C, le pourcentage de clinopyroxène augmente fortement avec l'ajout de soufre (Figures III.82 et III.83). Il se présente sous la forme de larges baguettes automorphes (jusque 100 µm de long ; Figure III.81b). Toujours à 800°C, la proportion massique d'épidote diminue fortement (Figures III.82 et III.83). L'épidote se présente sous la forme de baguettes automorphes (jusque 40 µm de long ; Figure III.81a). L'ajout de soufre à 800°C induit une forte augmentation de la proportion de disthène (Figure III.82) qui se présente sous la forme de fines baguettes (~ 10-15 µm ; Figure III.81a,c) à 800 et 1000°C (Figure III.83). A 900°C, on note la présence d'orthopyroxène pour les expériences dopées en soufre (MAR11 et MAR12 ; Figures III.82 et III.83). L'orthopyroxène se présente sous la forme de cristaux prismatiques automorphes (~ 20 µm ; Figure III.81d) et la proportion massique de cette phase augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.82). L'ajout de soufre conduit globalement à une augmentation de la proportion de verre silicaté et à une diminution de la proportion de quartz (Figure III.82). La densité de vésicules dans le verre silicaté augmente avec l'ajout de soufre. On observe ainsi des vésicules dans les expériences dopées en soufre à 900 et 1000°C (Figure III.81f) alors que celles-ci étaient absentes dans les expériences non dopées pour les mêmes températures. La proportion de sulfures augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.82). La taille des sulfures peut atteindre 20 µm (Figure III.81e).

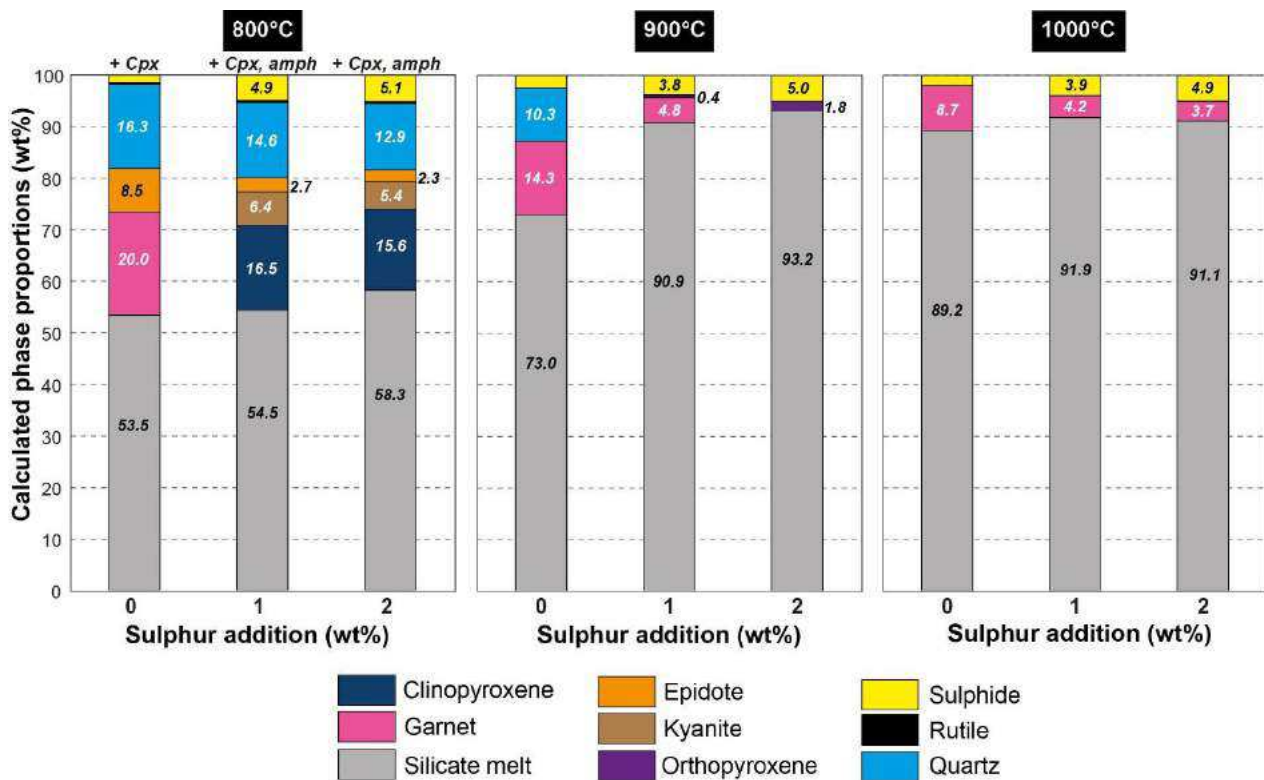


Figure III.82 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de fusion B4 + S montrant l'effet de l'ajout de soufre et de la température sur la nature et la proportion des phases.

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, la proportion massique de grenat dans les expériences dopées à 1 wt% S augmente de 800 à 900°C (Figure III.82). Dans les expériences dopées à 2 wt% S, le grenat n'est présent qu'à 1000°C (Figures III.81e, III.82 et III.83). L'épidote, le clinopyroxène et l'amphibole disparaissent entre 800 et 900°C. L'orthopyroxène n'est présent qu'à 900°C (Figures III.82 et III.83). La proportion massique de quartz diminue avec l'augmentation de la température et n'est présent qu'à 800°C pour les expériences dopées en soufre (Figures III.82 et III.83). La proportion de verre silicaté augmente très fortement entre 800 et 900°C mais reste relativement constante entre 900 et 1000°C (Figure III.82). Pour les expériences dopées à 1 wt% S, la proportion de sulfures diminue entre 800 et 900°C. Cependant, il faut noter que la proportion de sulfures à 800°C est probablement légèrement surestimée (les bilans de masses ne bouclant pas bien ; voir Tableau III.12) Pour le reste des expériences, la proportion de sulfures reste relativement stable avec l'augmentation de la température. La proportion massique de rutile diminue avec l'augmentation de la température et reste inférieure à 0.3 wt% pour toute la gamme de température étudiée.

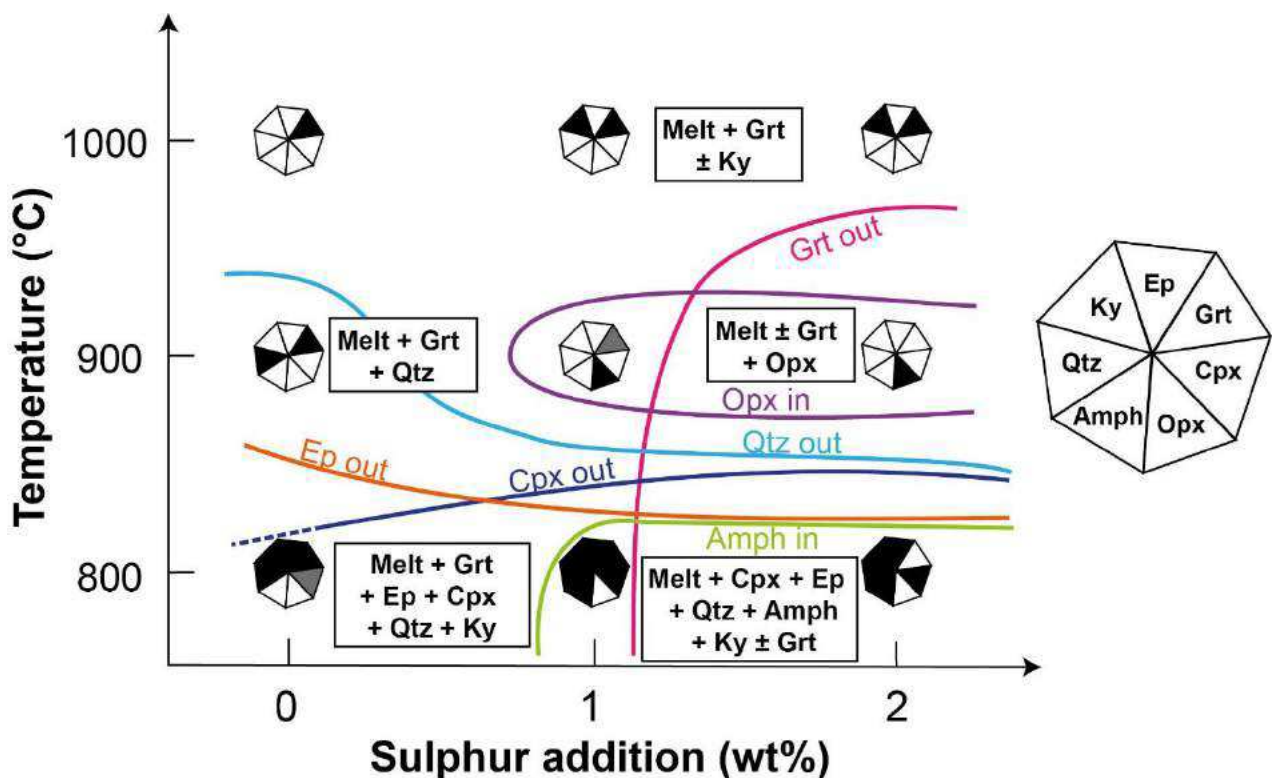


Figure III.83 : Relations de phases pour les expériences de fusion B4 + S élémentaire en fonction de la température (de 800 à 1000°C) et de la teneur en soufre ajoutée (de 0 à 2 wt%). Abréviations comme dans la Figure III.81.

b) Expériences de cristallisation B4G + S

L'effet du soufre pour les expériences de cristallisation (B4G) est illustré dans les figures III.84 et III.85. Les pourcentages massiques de phases sont récapitulés dans le tableau III.12.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe la diminution de la proportion de grenat (Figure III.85). Le grenat reste systématiquement présent même dans les expériences dopées à 2.1 wt% S et se présente sous la forme de cristaux poecilites de grande taille (jusque 150 μm ; Figure III.84). La proportion massique de clinopyroxène augmente fortement avec l'ajout de soufre (Figure III.85). Le clinopyroxène se présente sous la forme de petits cristaux prismatiques ($\sim 10\text{-}15 \mu\text{m}$) généralement présent en agglomérats (Figure III.84a,c). La proportion massique de disthène augmente également fortement (Figure III.85). Les cristaux de disthène sont de petite taille ($\sim 10 \mu\text{m}$; Figure III.84).

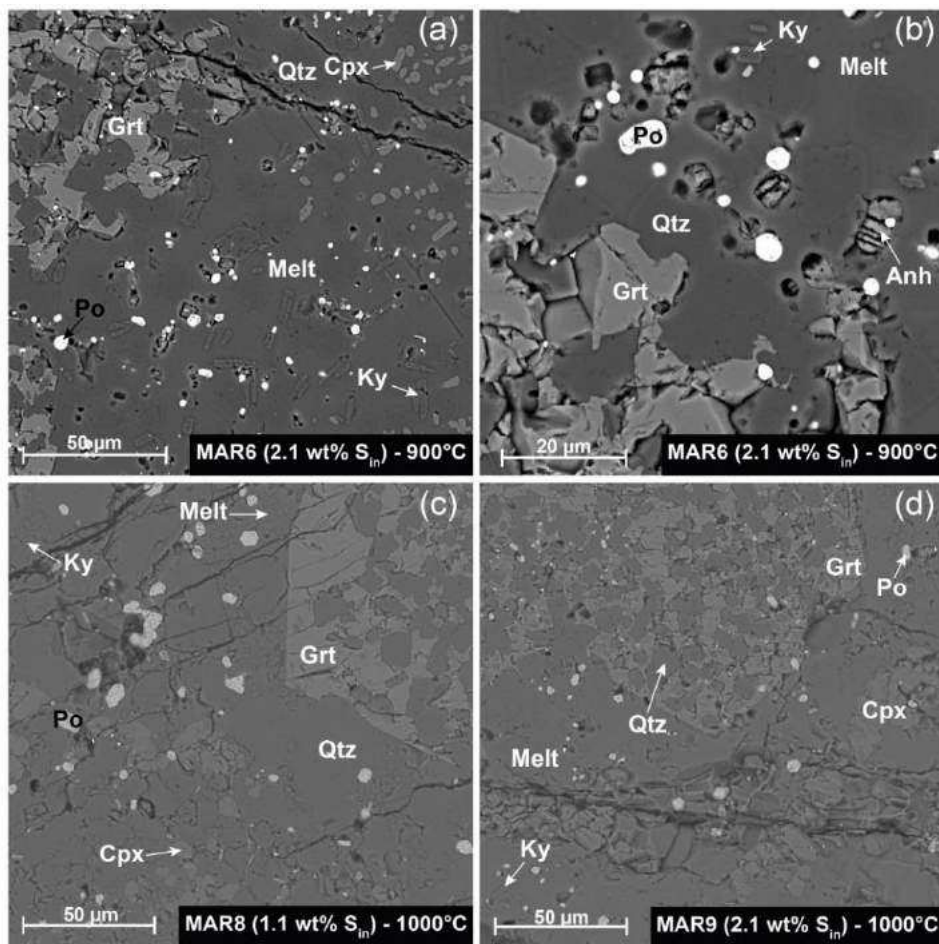


Figure III.84 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des charges produites lors de la cristallisation du verre marneux B4G dopé en soufre élémentaire. (a,b) 900°C et 2.1 wt% S_{in}, (c) 1000°C et 1.1 wt% S_{in}, (d) 1000°C et 2.1 wt% S_{in}. Abréviations comme dans la figure III.81.

A 900°C, l'ajout de soufre conduit à une légère diminution de la proportion de verre silicaté alors que la proportion de quartz augmente (Figure III.85). A 1000°C, l'ajout de soufre ne joue pas fortement sur les proportions de verre silicaté et de quartz (Figure III.85). Des vésicules apparaissent dans le verre silicaté pour les expériences dopées en soufre surtout à 900°C (Figure III.84a,b). On note la présence d'anhydrite dans l'expérience MAR6 (900°C ; 2.1 wt% S_{in}) – Figures III.84b et III.85. L'anhydrite se présente sous la forme de petits cristaux (< 10 µm) prismatiques automorphes (Figure III.84b). Des sulfures apparaissent dans les expériences dopées en soufre (Figure III.84) et leur proportion augmente avec l'ajout de soufre (Figure III.85).

Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, la taille de certaines phases (grenat, clinopyroxène, sulfures) augmente (Figure III.84). La proportion massique de grenat diminue avec la température à 2.1 wt% S_{in} alors que la proportion de clinopyroxène augmente avec la température (Figure III.85). La proportion de disthène augmente légèrement avec la température tout comme la proportion de sulfures (Figure III.85). Les proportions de verre silicaté et de quartz évoluent peu avec l'augmentation de la température (Figure III.85). L'anhydrite est présente à 900°C mais absente à 1000°C pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.85).

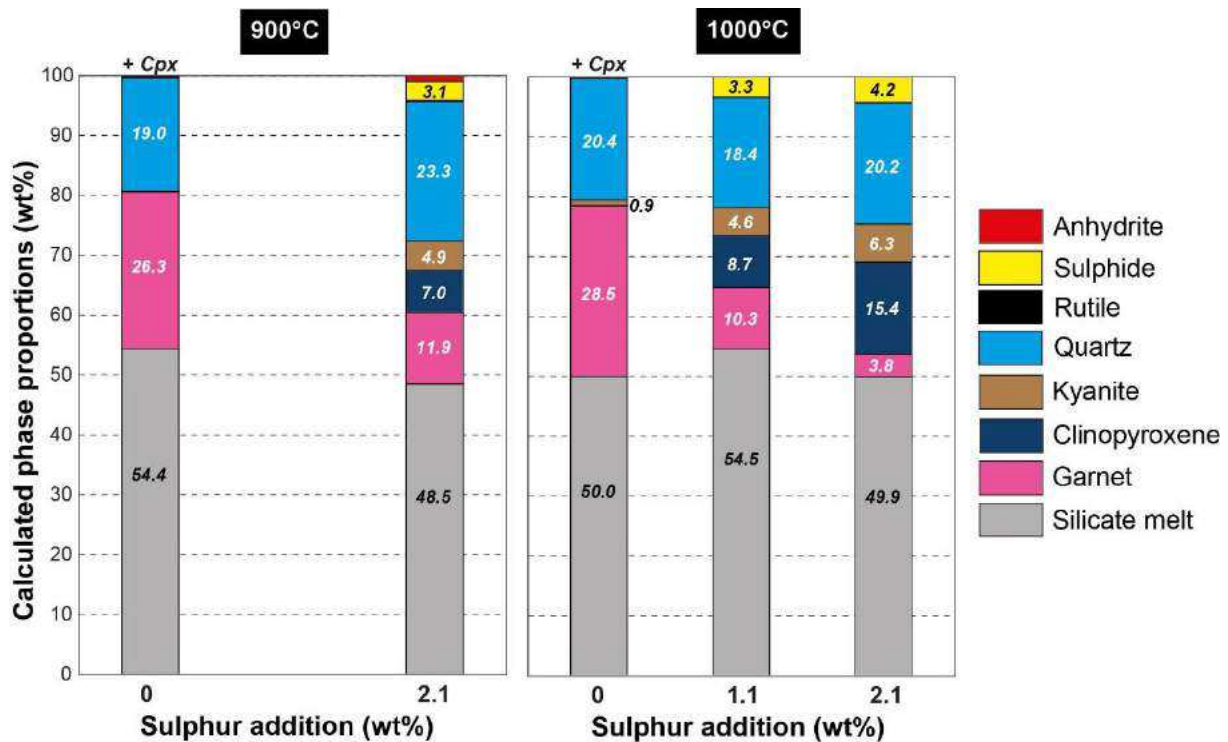


Figure III.85 : Proportions massiques (wt%) des phases calculées pour les expériences de cristallisation B4G + S montrant l'effet de l'ajout de soufre et de la température sur la nature et la proportion des phases.

III.2.2.2 - Composition en éléments majeurs

a) Grenat

Les grenats sont présents dans toutes les expériences excepté les expériences de fusion (B4) dopées à 2 wt% S à 800 et 900°C.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une forte augmentation de la composante pyrope, une diminution de la composante almandin et une légère diminution de la composante grossulaire (Figure III.86a,b). Le Mg# des grenats augmente fortement avec l'ajout de soufre (Figure III.86c,d). Les teneurs en Ti (pfu), Mn (pfu), Fe (pfu) et Ca (pfu) diminuent avec l'ajout de soufre quand la teneur en Mg (pfu) augmente (Figure III.87).

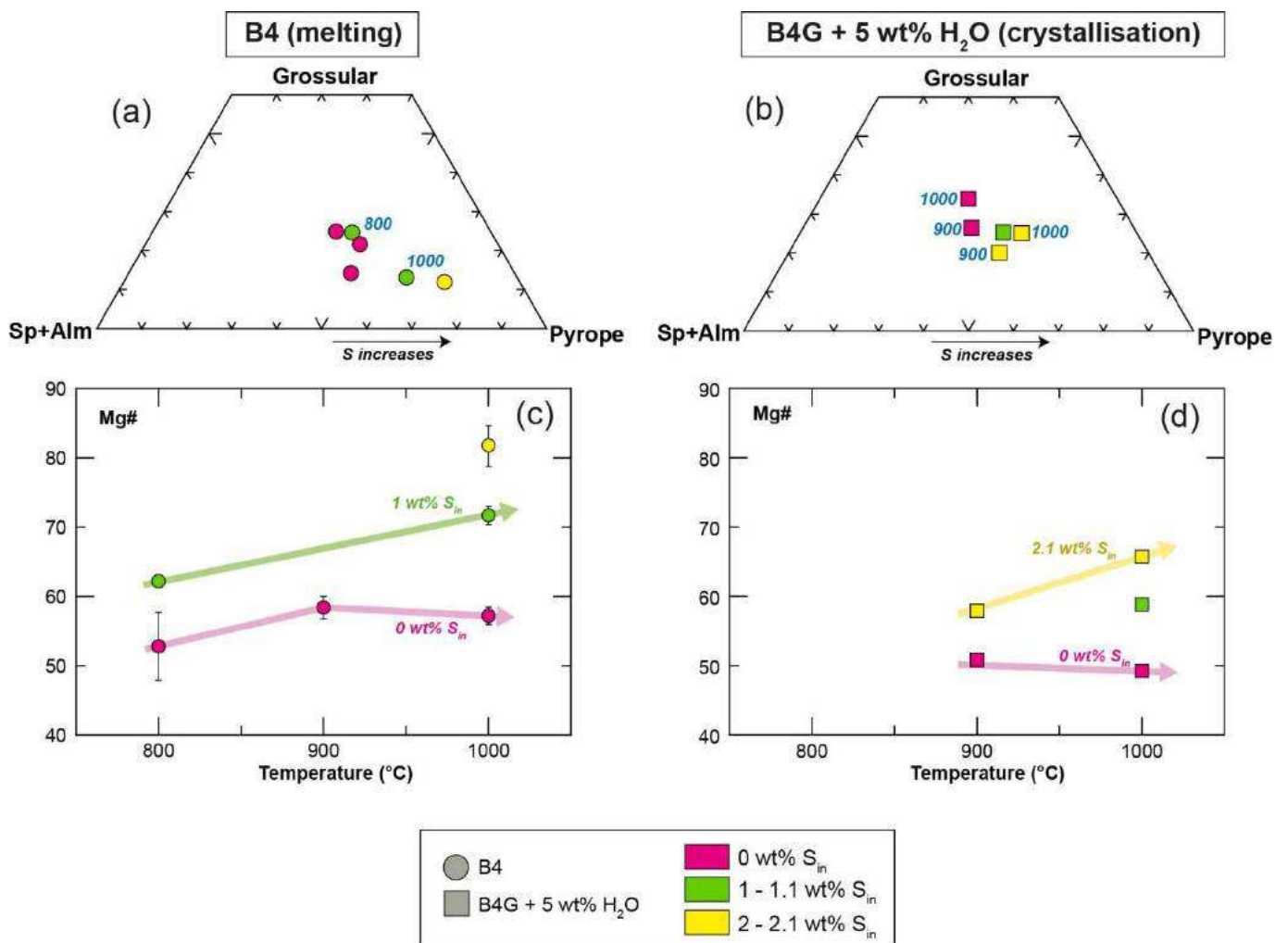


Figure III.86 : Composition en éléments majeurs des grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b) diagramme ternaire représentant les proportions molaires de spessartine (Mn) + almandin (Fe), grossulaire (Ca) et pyrope (Mg) ; (c,d) variation du Mg# en fonction de la température.

Pour les **expériences de fusion (B4)**, avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une augmentation de la composante pyrope et une diminution de la composante grossulaire (Figure III.86a). Le Mg# des grenats augmente légèrement avec la température (Figure III.86c). Les teneurs en Mg (pfu) augmentent quand les teneurs en Ca (pfu) diminuent (Figure III.87g,k). Les teneurs en Si (pfu), Ti (pfu), Mn (pfu) et Fe (pfu) restent relativement stables avec la température (Figure III.87a,c,e,i).

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une légère augmentation de la composante grossulaire et une diminution de la composante almandin (Figure III.86b). Le Mg# des grenats augmente légèrement avec la température pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.86d). Les teneurs en Si (pfu) augmentent pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.87b). Les teneurs en Ca (pfu) augmentent quand les teneurs en Fe (pfu) diminuent (Figure III.87j,l). Les teneurs en Ti (pfu), Mn (pfu) et Mg (pfu) restent relativement stables (Figure III.87d,f,h).

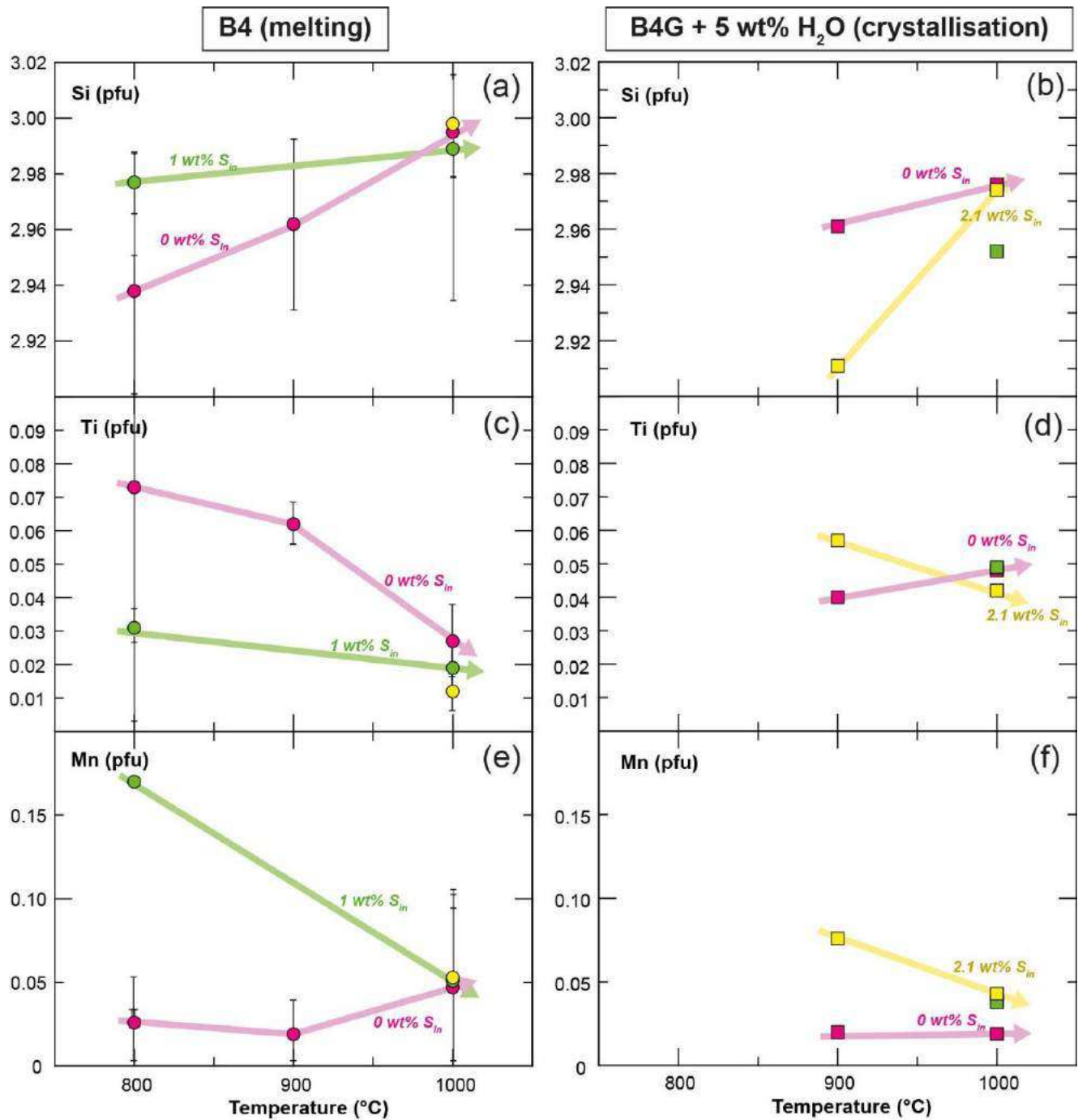


Figure III.87 : Variations des teneurs en Si, Ti et Mn (p.f.u, normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température des grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.86.

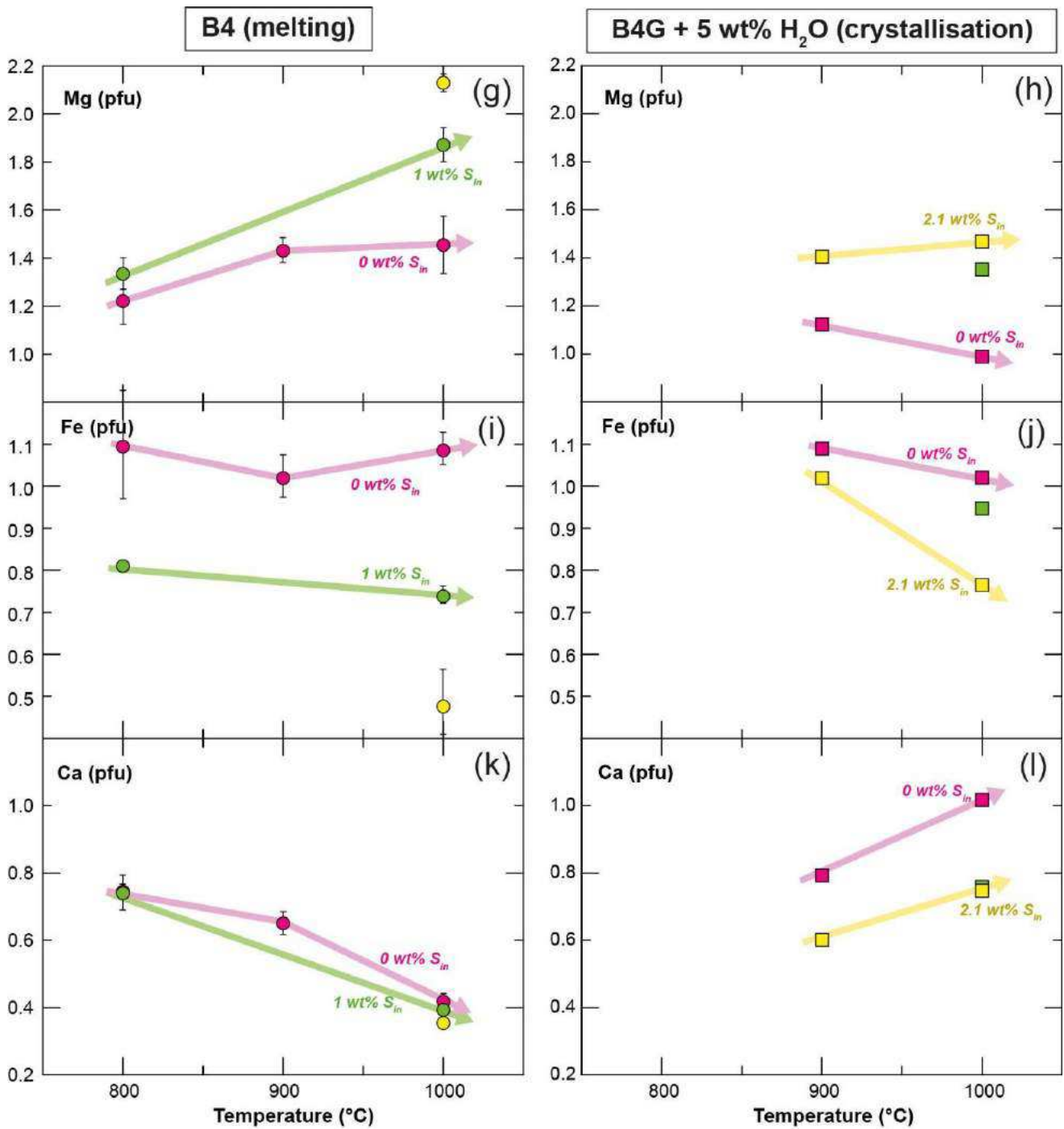


Figure III.87 (suite): Variations des teneurs en Mg, Fe et Ca (p.f.u, normalisation à 12 oxygènes) en fonction de la température des grenats produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.86.

b) Clinopyroxène et orthopyroxène

Les clinopyroxènes sont présents dans toutes les expériences de cristallisation (B4) et dans les expériences de fusion (B4) à 800°C (MAR16, MAR17, MAR18). Ils ont une composition de type diopside-fassaïte ($En_{35-47}Wo_{45-52}Fs_{5-19}$) – Figure III.88. Leur teneur en Mg# est comprise entre 65 et 90.

Pour les expériences de fusion (B4), avec l’**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation du Mg# (diminution de la composante ferrosilite ; Figure III.88a). Les teneurs en Mg (pfu) augmentent et les teneurs en Si (pfu) et Fe (pfu) diminuent avec l’ajout de soufre.

Pour les expériences de cristallisation (B4G), avec l’**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation du Mg# liée à une augmentation des teneurs en Mg (pfu) et de la composante enstatite (Figure III.88b). Avec l’**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une légère augmentation des teneurs en Si (pfu) et Na (pfu) et une légère diminution des teneurs en Ti (pfu), Mg (pfu) et Ca (pfu).

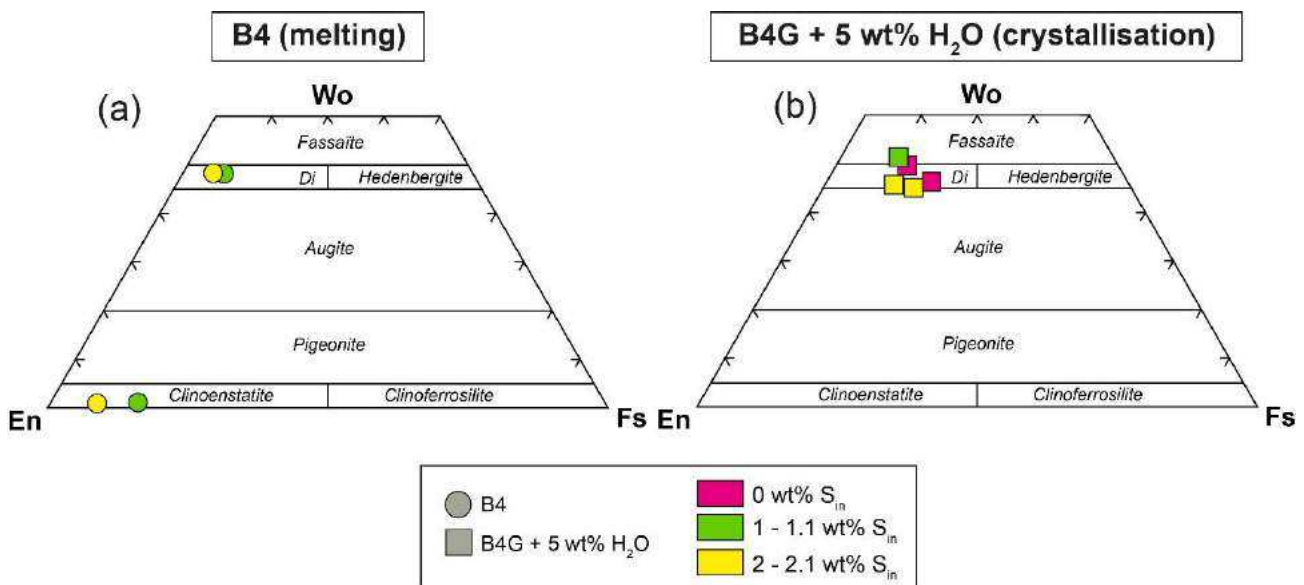


Figure III.88 : Composition en éléments majeurs des pyroxènes produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b) diagramme ternaire représentant les proportions molaires d’*enstatite* (Mg), *wollastonite* (Ca) et *ferrosilite* (Fe).

Les orthopyroxènes sont présents uniquement dans les expériences de fusion (B4) dopées en soufre à 900°C. Ils ont une composition de type enstatite (En₈₃₋₉₁) – Figure III.83a. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une diminution des teneurs en Fe (pfu) et Na (pfu) et une augmentation des teneurs en Mg (pfu). La composante en enstatite augmente fortement (Figure III.88a).

c) Epidote

Les épidotes sont présentes uniquement dans les expériences de fusion (B4) à 800°C (MAR16, MAR17, MAR18). Elles sont relativement riches en Si (3.08 – 3.20 ; pfu), Al (2.71 – 3.05 ; pfu) et modérément riches en Fe (0.09 – 0.38 ; pfu). On peut les classer dans le groupe des clinozoïstites voire des Fe-clinozoïsites (suivant la nomenclature de Armbruster *et al.*, 2006). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une forte diminution des teneurs en Fe (pfu) et une légère augmentation des teneurs en alcalins. Les teneurs pour les autres éléments majeurs restent relativement stables avec l'ajout de soufre.

d) Amphibole

L'amphibole n'est présente que pour les expériences de fusion (B4) dopées en soufre à 800°C (MAR17 et MAR18). Les amphiboles ont une composition de type alumino-edenite (suivant la nomenclature de Hawthorne *et al.*, 2012). Leur Mg# est compris entre 77.9 (MAR17 ; 1 wt% S_{in}) et 91.8 (MAR18 ; 2 wt% S_{in}). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une diminution des teneurs en Al (pfu), Fe (pfu) et Na (pfu) et une augmentation des teneurs en Mg (pfu) et Ca (pfu).

e) Autres minéraux

L'anhydrite n'a été identifiée que dans l'expérience MAR6 (cristallisation B4G ; 900°C – 2.1 wt% S_{in}). Elle contient 41.1 wt% CaO.

f) Verres silicatés

Comme pour les expériences non dopées en soufre (section III.2.1.2d), les verres silicatés sont majoritairement de composition granodioritique (Figure III.89a,b) et sont métalumineux à légèrement hyperalumineux (A/CNK compris entre 0.92 et 1.07). Les verres expérimentaux ont globalement une composition sodique (K/Na < 1 ; Figure III.90a,b). La teneur en Al₂O₃ élevée pour l'échantillon MAR10 (fusion B4 ; 900°C – 0 wt% S_{in}) (Figure III.91c) et doit être considérée avec précaution.

Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation du Mg# dans les verres silicatés d'autant plus importante que la température est élevée (Figure III.90c,d). Le X_{Ca} des verres silicatés diminue globalement avec l'ajout de soufre (Figure III.90e,f). Les teneurs en TiO_2 , Al_2O_3 et MgO augmentent quand les teneurs en FeO^* diminuent avec l'ajout de soufre (Figure III.91).

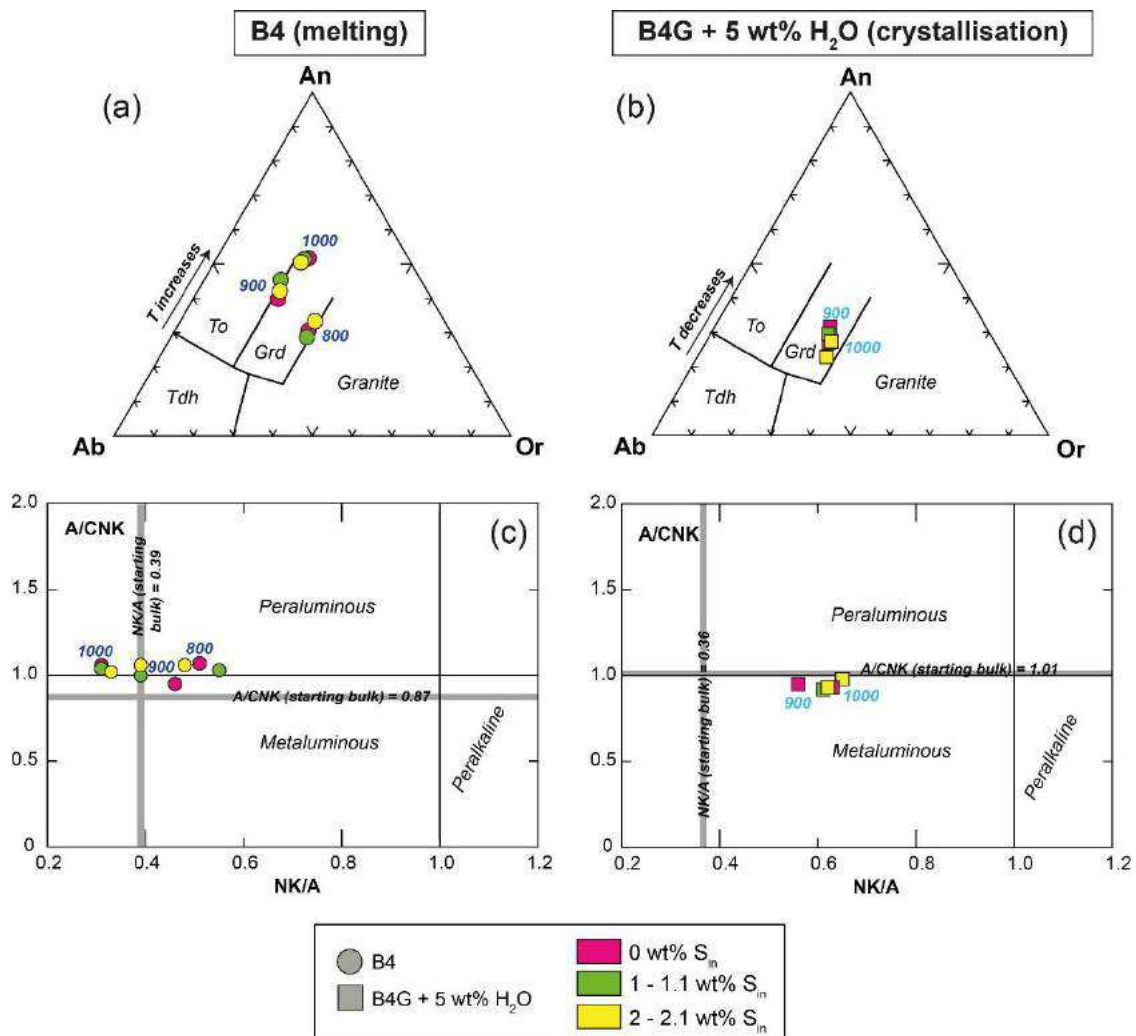


Figure III.89 : Composition en éléments majeurs des verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. (a,b,) triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (c,d) Variations du rapport A/CNK [Al/(2Ca+Na+K)] en fonction du rapport NK/A [(Na+K)/Al] en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhjemite).

Pour les **expériences de fusion (B4)**, avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe comme pour les expériences non dopées une diminution du degré d'alcalinité (NK/A) et une augmentation de la composante anorthite (Figure III.89a,c). Le rapport K/Na diminue puis augmente avec la température (Figure III.90a). Le Mg# reste stable à 1 wt% S_{in} et augmente légèrement pour les expériences dopées à 2 wt% S_{in} (Figure III.90c). Le X_{Ca} diminue (Figure III.90e) avec la température. La teneur en TiO_2 augmente (Figure III.91a) quand celle

en Al_2O_3 reste relativement stable entre 800 et 900°C puis diminue entre 900 et 1000°C (Figure III.91c). La teneur en FeO^* augmente d'autant moins que les expériences sont dopées en soufre (Figure III.91e). La teneur en MgO augmente d'autant plus que les expériences sont dopées en soufre (Figure III.91g).

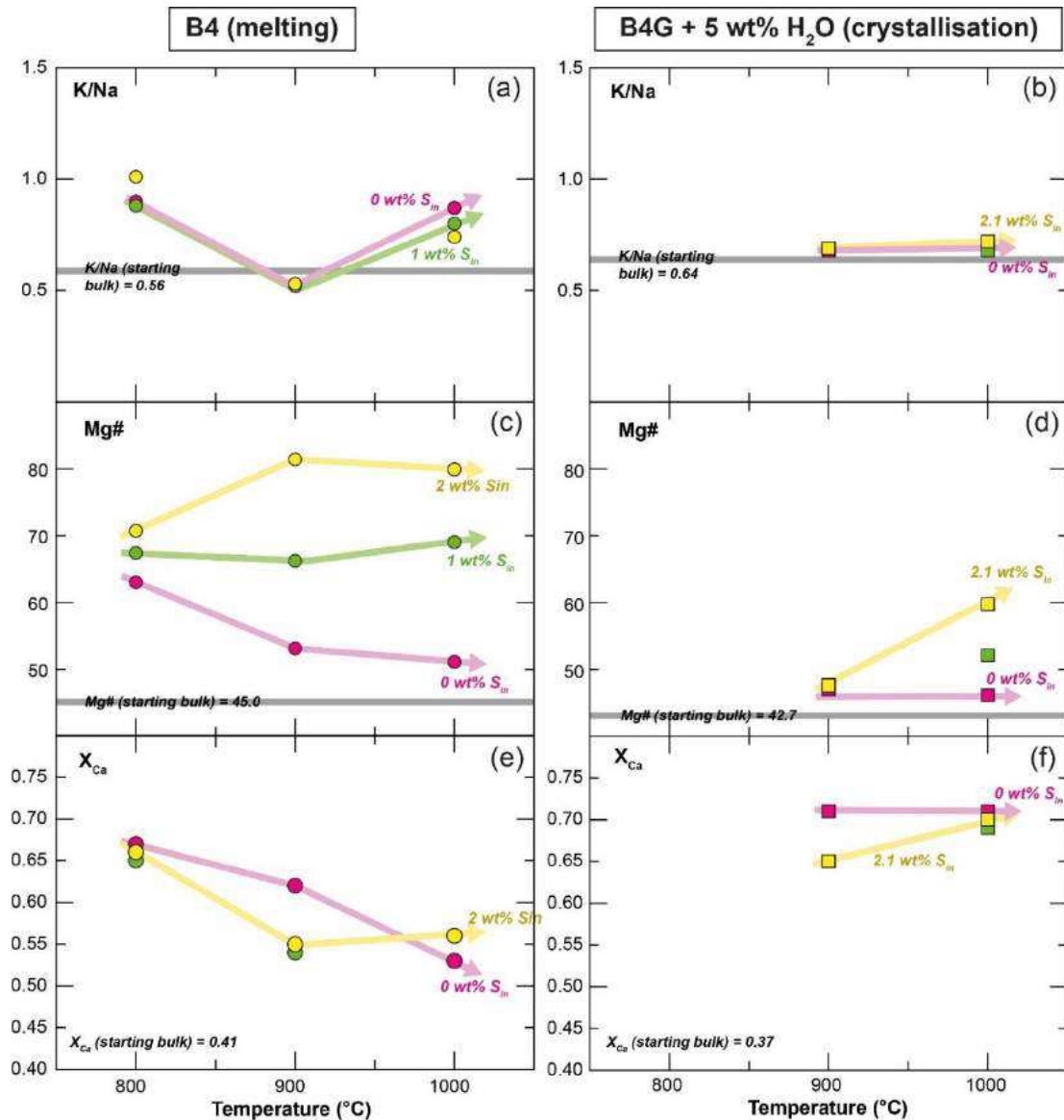


Figure III.90 : Variations des rapports molaires K/Na, Mg# ($[\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{tot}})] * 100$) et X_{Ca} $[\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Mg}+\text{Fe}^{\text{tot}})]$ en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.89.

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe comme pour les expériences non dopées une augmentation du degré d'alcalinité (NK/A) et une diminution de la composante anorthite (Figure III.89b,d). Le Mg# augmente pour les expériences dopées à 2.1 wt% S (Figure III.90d). Les teneurs en TiO_2 augmentent quand les teneurs en Al_2O_3 et FeO^* diminuent légèrement avec

l'augmentation de la température (Figure III.91b,d,f). Les teneurs pour les autres éléments majeurs varient peu avec la température (Figure III.91).

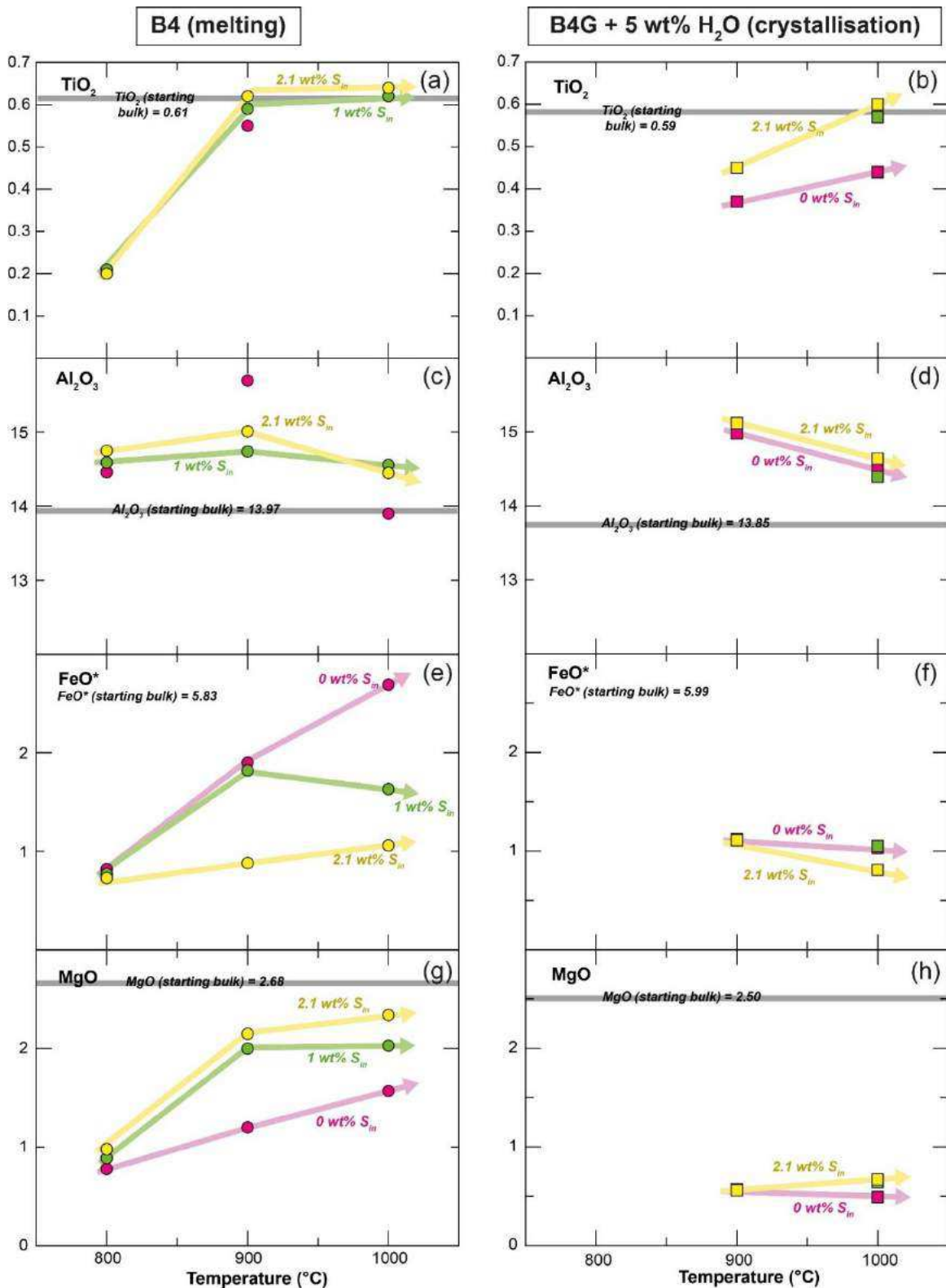


Figure III.91 : Variations des teneurs en TiO_2 , Al_2O_3 , FeO^* et MgO (wt%) en fonction de la température pour les verres silicatés produits lors des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.89.

III.2.2.3 - Teneur en soufre dans les liquides silicatés

Les teneurs en soufre dans les verres silicatés pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) sont représentées sur la figure III.92.

Pour les **expériences de fusion B4 + S** (Figure III.92a), les teneurs en soufre sont comprises entre 371 et 2985 ppm. Les teneurs en soufre augmentent avec l'augmentation de la température en particulier pour les expériences dopées à 2 wt% S. Les teneurs en soufre dans le verre silicaté augmentent avec l'ajout de soufre dans le système à 900 et 1000°C.

Pour les **expériences de cristallisation (B4G + S)**, les teneurs en soufre au sein des verres silicatés sont comprises entre 150 et 1044 ppm (Figure III.92b). Les teneurs en soufre augmentent avec l'augmentation de la température et avec l'ajout de soufre dans le système.

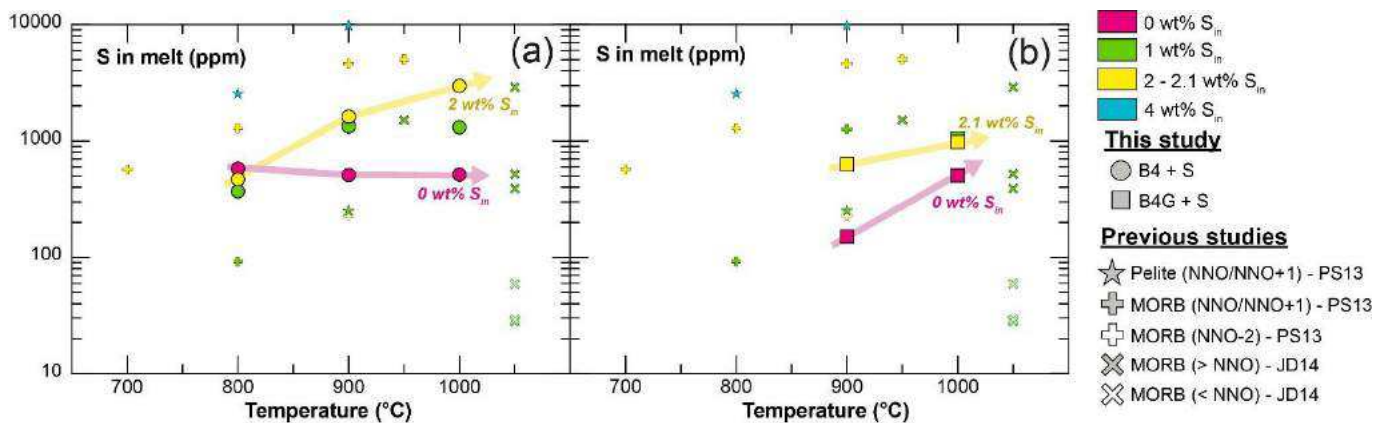


Figure III.92 : Teneurs en soufre (ppm) dans les verres silicatés en fonction de la température pour les expériences de fusion B4 (a) et les expériences de cristallisation B4G (b). Les données obtenues pour cette étude sont comparées avec les teneurs en soufre mesurées dans des verres silicatés obtenus lors de la fusion d'un sédiment pélicitique (PS13 : Prouteau & Scaillet, 2013) et lors de la fusion d'un MORB (PS13 : Prouteau & Scaillet, 2013 ; JD14 : Jégo & Dasgupta, 2014).

III.2.2.4 - Distribution des éléments en traces

Les compositions en éléments en traces des phases expérimentales se trouvent dans les tableaux de l'annexe 4.

a) Teneurs en éléments en traces dans les minéraux

Les figures III.93 et III.94 représentent les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les minéraux (grenat, clinopyroxène, épidote, amphibole) normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) respectivement pour les expériences de fusion (B4) et les expériences de cristallisation (B4G).

Comme pour les expériences non dopées en soufre, les grenats dans les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) sont relativement riches en Li, actinides (Th, U), Pb, Zr, Hf, MREE, Y et HREE. Ils sont enrichis en U par rapport au Th et en Sm par rapport au Nd. On observe globalement une augmentation des teneurs en éléments en traces dans le grenat avec la diminution de la température (Figures III.93a et III.94). Pour les expériences de fusion B4 (Figure III.93a), avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation des teneurs en Li, Y et HREE et une diminution des teneurs pour Zr, LREE et U dans le grenat. Pour les expériences de cristallisation B4G (Figure III.94), on observe globalement une augmentation des teneurs en éléments en traces avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**.

Le clinopyroxène est riche en Li et, dans une moindre mesure, en Zr, Hf, MREE et HREE (Figure III.93b). Les clinopyroxènes sont enrichis en Hf par rapport au Zr. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on note une augmentation générale des teneurs en éléments en traces en particulier pour les LREE et les HREE.

Comme pour l'expérience non dopée, les épidotes (Figure III.93c) sont riches en Li, actinides (Th, U), REE, Pb et Y. Elles sont assez pauvres en Ba, Sr, Zr, Hf et Ti. Elles sont enrichies en U par rapport à Th et LREE par rapport aux HREE (Figure III.93b). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe globalement une diminution des teneurs en éléments en traces.

L'amphibole (Figure III.93d) est riche en actinides (Th, U), REE, Pb et Y. On observe des anomalies négatives en Ba, Sr et HFSE. L'amphibole est légèrement enrichie en Th par rapport à U ; en Ta par rapport à Nb ; en Hf par rapport à Zr.

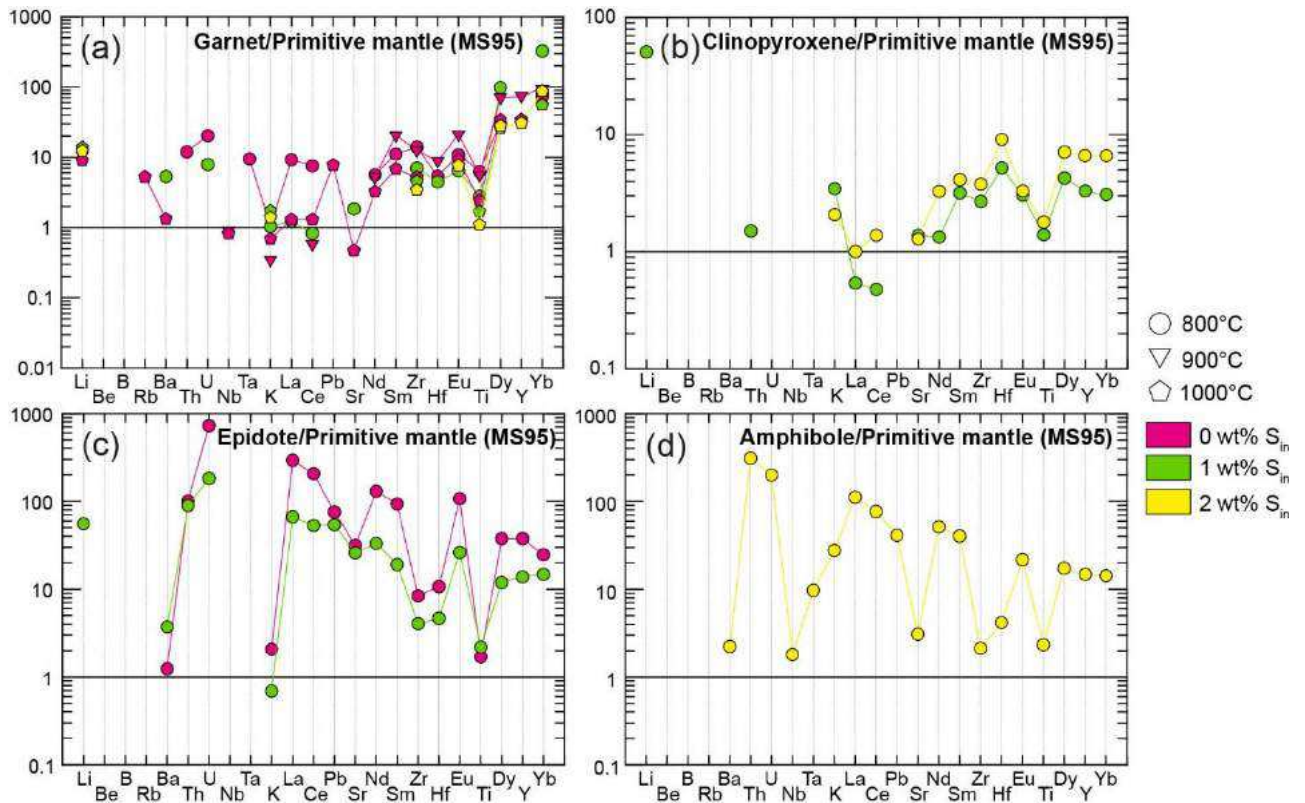


Figure III.93 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les minéraux résiduels des expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire (a) grenat ; (b) clinopyroxène ; (c) épidote ; (d) amphibole.

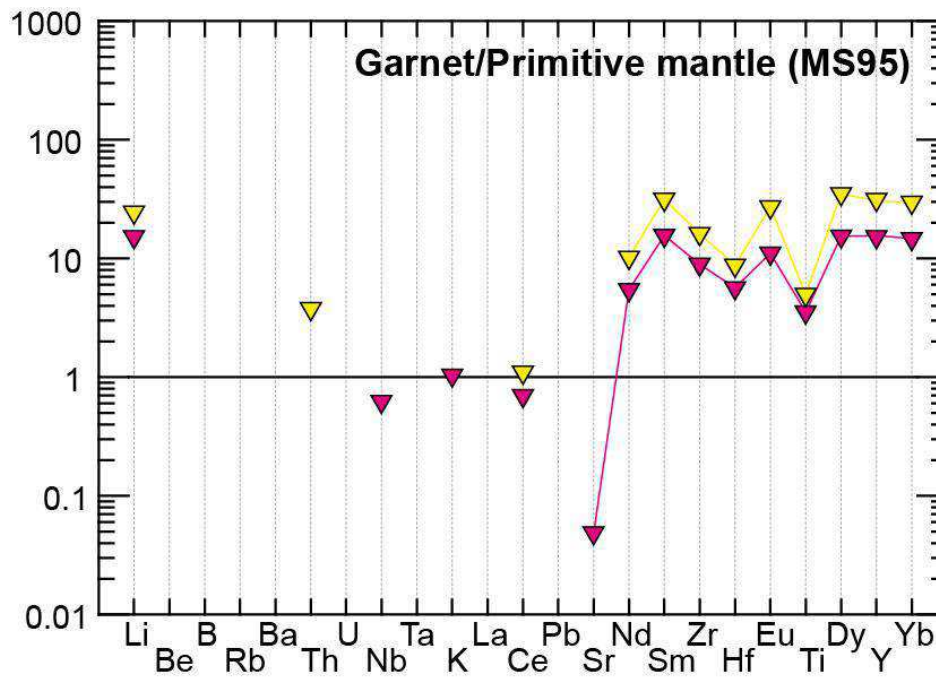


Figure III.94 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour le grenat dans les expériences de cristallisation (B4G). Légende comme dans la figure III.93.

b) Teneurs en éléments en traces dans les verres silicatés

La figure III.95 représente les teneurs en éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) dans les verres silicatés normalisées au manteau primitif (McDonough and Sun, 1995) pour les expériences de fusion (B4 + S) et les expériences de cristallisation (B4G + S). Les variations des teneurs de certains éléments en traces avec la température sont représentées dans la figure III.96.

Comme pour les expériences non dopées, les verres silicatés obtenus pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) présentent des caractéristiques géochimiques communes avec les magmas d'arc soit : (1) un enrichissement en éléments légers (Li, Be, B), LILE (Rb, Ba, Sr), actinides (Th, U) et Pb ; (2) un appauvrissement marqué en HFSE (Nb, Ta, Ti) et ; (3) un enrichissement en LREE par rapport aux HREE.

Les verres produits pour les **expériences de fusion** à 800°C (MAR16, MAR17, MAR18) ont des teneurs en LREE et MREE bien inférieures à celles observées à 900 et 1000°C à cause de la présence d'épidote ± amphibole (Figure III.95a). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une légère augmentation des éléments légers (Li, Be), des REE et de Y et une légère diminution du Nb, Ta et des actinides (Th, U) – Figures III.95 et III.96. L'augmentation en REE et Y dans le verre silicaté est liée à la diminution progressive de la proportion de grenat avec l'ajout de soufre.

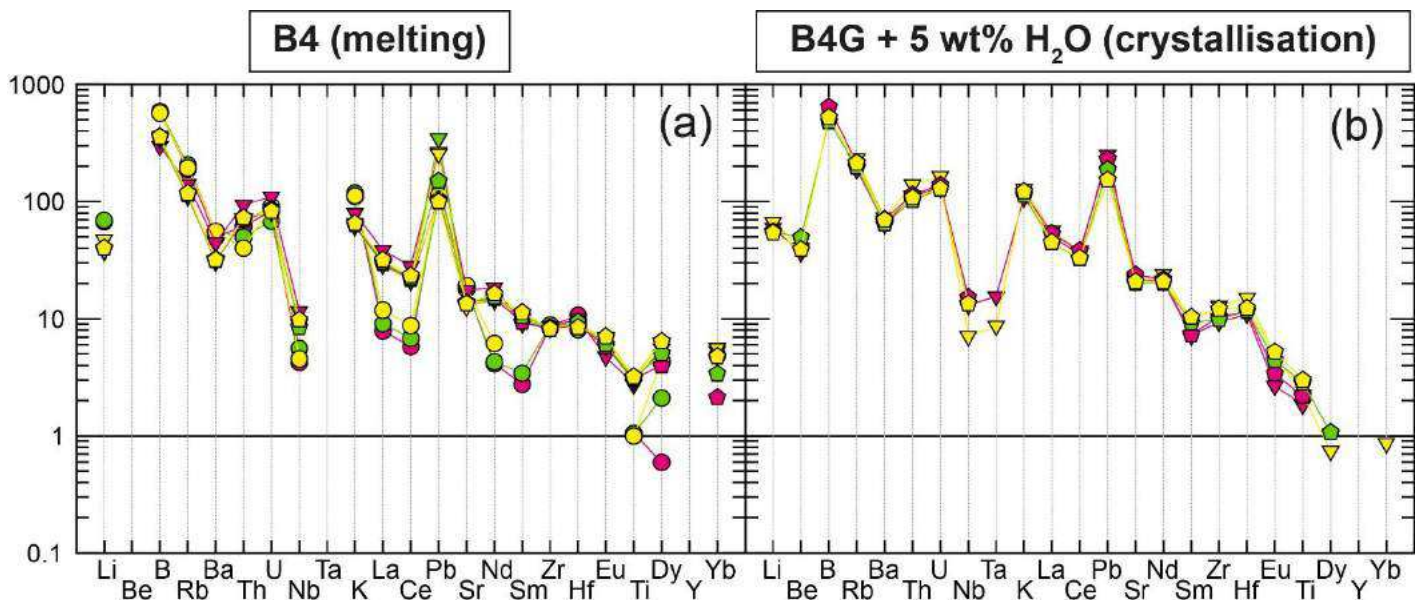


Figure III.95 : Teneurs en éléments en traces normalisées au manteau primitif (McDonough & Sun, 1995) pour les verres silicatés des expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la figure III.93

Pour les **expériences de fusion (B4)**, avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une diminution des teneurs en éléments légers (Li, Be ; Figure III.96a). Les teneurs en LILE (Rb, Ba, Sr) diminuent entre 800 et 900°C quand la teneur en Nb augmente pour la même gamme de température. Les teneurs en Zr et Hf restent relativement constantes avec la température. Les teneurs en REE augmentent fortement entre 800 et 900°C (Figures III.96c,e). Les teneurs en actinides (Th, U) et Pb augmentent entre 800 et 900°C puis diminuent entre 900 et 1000°C (Figure III.96g).

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, On observe peu de variations avec l'augmentation de la température si ce n'est une légère augmentation des teneurs en Nb et Y et une légère diminution de la teneur en Li (Figures III.95b et III.96b,d,f,h).

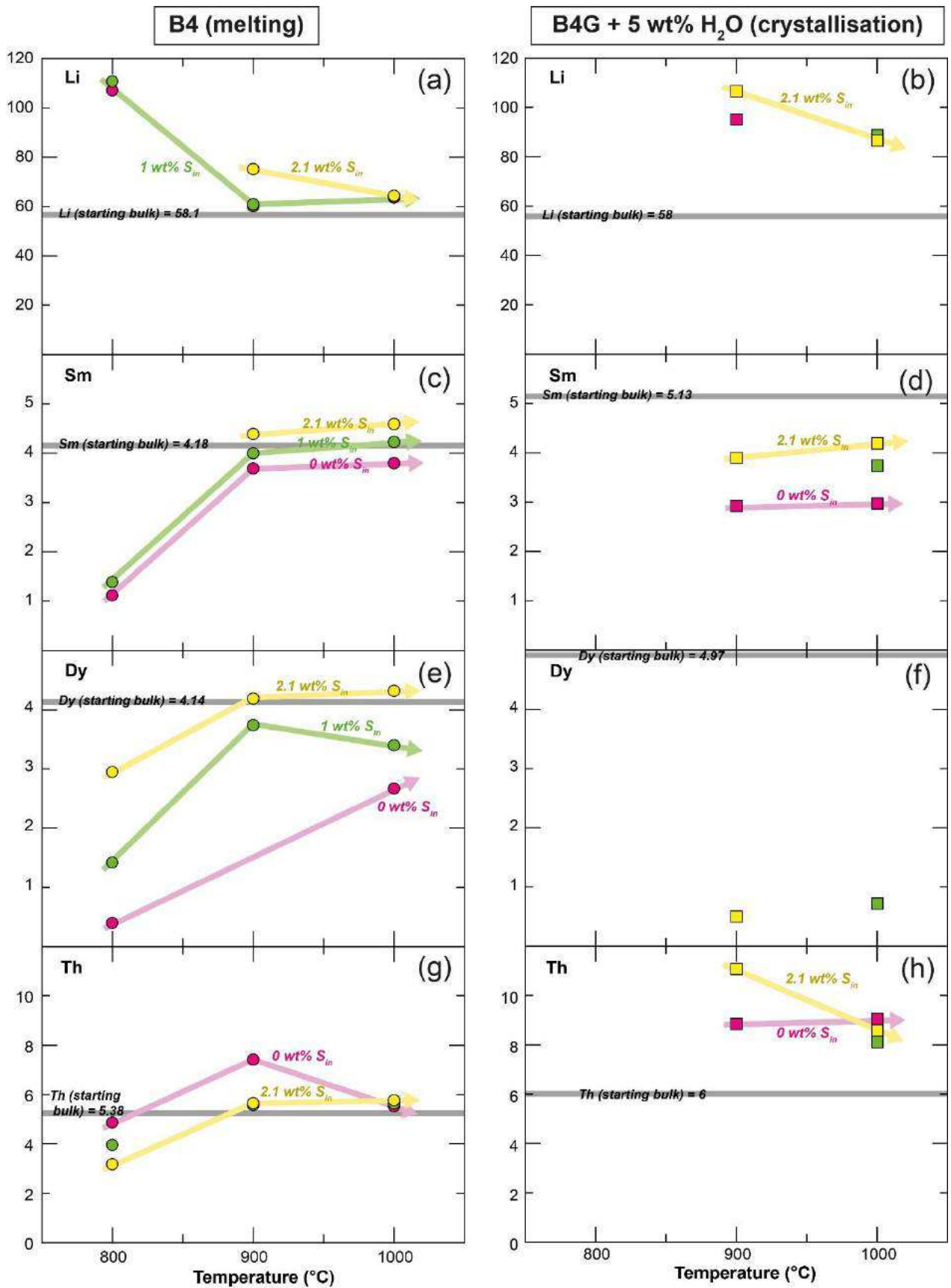


Figure III.96 : Variations des teneurs (ppm) en Li, Sm, Dy et Th pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la Figure III.89.

c) Partage des éléments en traces entre les minéraux et le verre silicaté

Les figures III.97, III.98, III.99 et III.100 représentent le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre les minéraux (respectivement grenat, clinopyroxène, épidote et amphibole) et le verre silicaté. Les coefficients de partage sont listés dans les tableaux III.13 ($D^{\text{grenat/melt}}$), III.14 ($D^{\text{clinopyroxene/melt}}$), III.15 ($D^{\text{épidote/melt}}$) et III.16 ($D^{\text{amphibole/melt}}$).

Comme pour les expériences non dopées en soufre, les grenats (Figure III.97 ; Tableau III.13) incorporent préférentiellement les HREE (Dy, Yb) et l'Y. A 800°C pour les expériences de fusion (B4) et dans les expériences de cristallisation (B4G), les grenats peuvent également incorporer des MREE (Sm, Eu) et du Zr (Figure III.97). Le grenat fractionne certains rapports d'éléments en traces : $D_{U/Th} > 1$; $D_{Zr/Hf} > 1$. On constate une augmentation des coefficients de partage ($D^{\text{grenat/melt}}$) avec la diminution de la température. Pour les expériences de fusion (B4), avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe globalement une diminution des coefficients de partage ($D^{\text{grenat/melt}}$) – Figure III.97a. On observe l'inverse pour les expériences de cristallisation (B4G) – Figure III.97b.

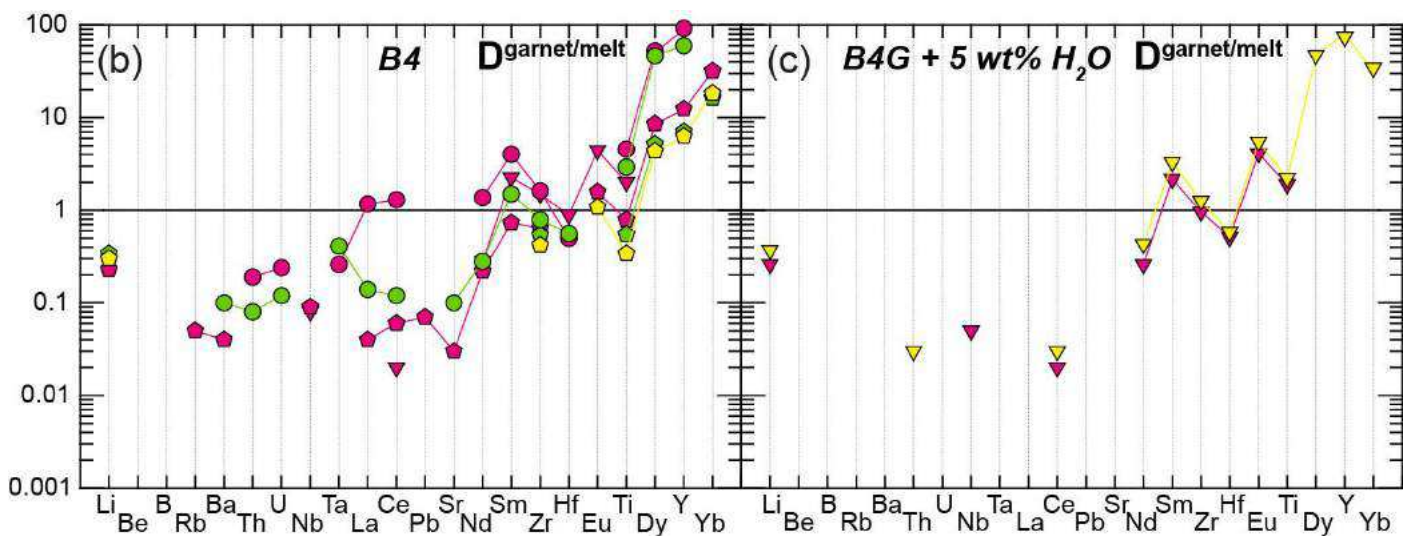


Figure III.97 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté ($D^{\text{grenat/melt}}$) pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la figure III.93.

Tableau III.13 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B4) et de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	MAR4		MAR6		MAR1		MAR16		MAR17		MAR10		MAR13		MAR14		MAR15	
Temperature (°C)	900		900		1000		800		800		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		25		256		256		95		91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	5.1		4.9		4.9		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		0		1		0		0		1		2	
<i>D garnet-glass</i>																		
Li	0.26	0.02	0.37	0.03	0.31	0.07	-	-	-	-	0.28	0.01	0.23	0.00	0.34	0.12	0.30	0.00
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	0.04	0.00	-	-	-	-	-	-	0.05	0.00	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	0.08	0.08	-	-	0.10	0.01	-	-	0.04	0.00	-	-	-	-
Th	-	-	0.03	0.00	0.14	0.09	0.19	0.04	0.08	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-
U	-	-	-	-	0.17	0.09	0.24	0.04	0.12	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	0.05	0.01	-	-	0.18	0.01	-	-	-	-	0.08	0.00	0.09	0.00	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-	0.41	0.21	0.26	0.08	0.41	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	-	0.09	0.07	1.17	0.20	0.14	0.01	-	-	0.04	0.00	-	-	-	-
Ce	0.02	0.00	0.03	0.01	0.14	0.06	1.30	0.19	0.12	0.03	0.02	0.00	0.06	0.00	-	-	-	-
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07	0.00	-	-	-	-
Sr	0.00	0.00	-	-	0.07	0.05	-	-	0.10	0.00	-	-	0.03	0.00	-	-	-	-
Nd	0.26	0.03	0.43	0.09	0.64	0.12	1.37	0.41	0.28	0.06	0.28	0.01	0.22	0.00	-	-	-	-
Sm	2.17	0.44	3.28	0.42	3.24	0.67	4.04	1.74	1.50	0.83	2.26	0.26	0.73	0.03	-	-	-	-
Zr	0.96	0.07	1.26	0.16	1.26	0.03	1.62	0.07	0.79	0.04	1.49	0.07	0.64	0.01	0.54	0.22	0.42	0.00
Hf	0.51	0.04	0.58	0.11	0.95	0.36	0.50	0.08	0.56	0.17	0.89	0.05	-	-	-	-	-	-
Eu	4.10	1.20	5.48	0.98	1.76	0.39	-	-	-	-	4.43	0.46	1.58	0.23	-	-	1.08	0.12
Ti	1.90	0.59	2.22	0.66	2.82	0.82	4.57	2.12	2.92	1.06	2.01	0.43	0.79	0.35	0.55	0.20	0.34	0.18
Dy	-	-	47.3	20.4	21.0	4.53	52.7	18.3	46.51	13.55	-	-	8.54	0.62	5.19	0.88	4.36	0.38
Y	80.3	14.2	80.6	36.7	26.8	7.36	99.6	14.3	62.95	5.52	114.4	45.0	12.2	0.32	7.13	0.75	6.67	0.09
Yb	-	-	34.3	12.9	-	-	-	-	-	-	-	-	31.8	3.91	16.4	3.0	18.3	2.3

Les clinopyroxènes (Figure III.98 ; Tableau III.14), présents uniquement dans les expériences de fusion (B4) dopées en soufre à 800°C, incorporent préférentiellement les HREE (Dy, Yb) et Y. Certains éléments en traces (Li, Nd, Sm, Hf) sont légèrement incompatibles. Le clinopyroxène fractionne certains rapports d'éléments en traces : Hf est moins incompatible que Zr ; Sm est moins incompatible que Nd. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe globalement une augmentation des coefficients de partage ($D^{\text{clinopyroxene/melt}}$).

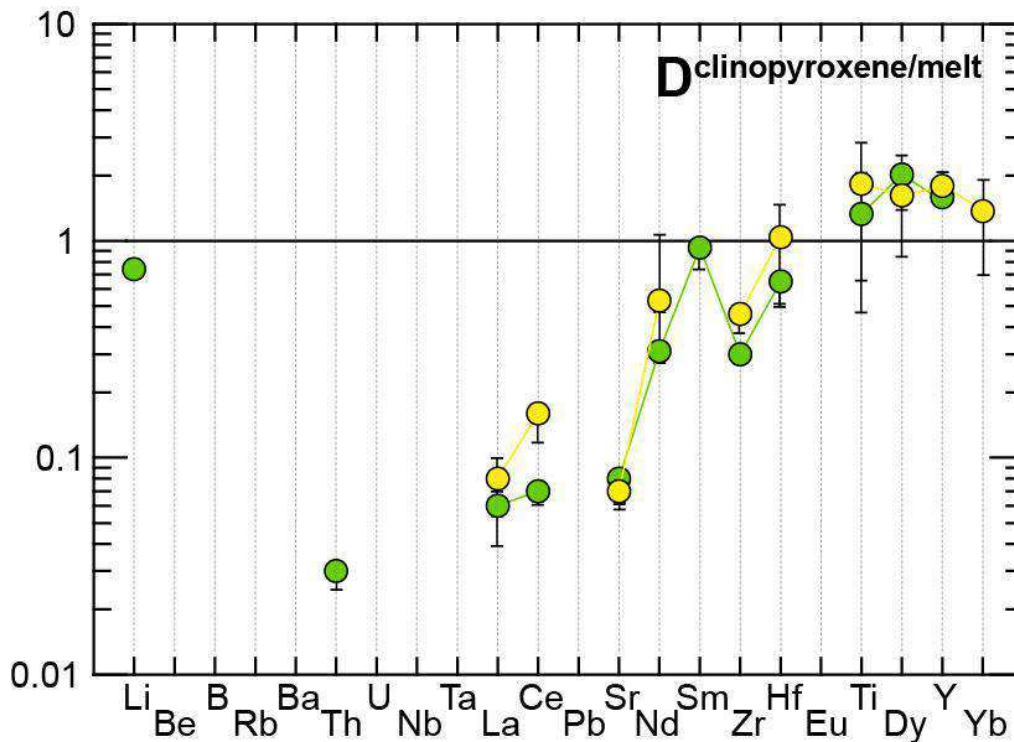


Figure III.98 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le grenat et le verre silicaté ($D^{\text{clinopyroxene/melt}}$) pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la figure III.93.

Les épidotes (Figure III.99 ; Tableau III.15), présentes uniquement dans les expériences de fusion (B4) à 800°C, incorporent préférentiellement les actinides (Th, U), Sr, les REE et Y. Ba est fortement incompatible. Pb et les HFSE sont légèrement incompatibles. L'épidote fractionne certains rapports d'éléments en traces : U est plus compatible que Th et $D_{\text{Ba/Th}} < 1$. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe globalement une diminution des coefficients de partage ($D^{\text{épidote/melt}}$).

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.14 : Coefficients de partage des éléments en traces entre le clinopyroxène et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire.

Run no.	MAR17		MAR18	
Temperature (°C)	800		800	
Duration (h)	256		265	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	1		2	

<i>D clinopyroxene-glass</i>				
Li	0.74	0.08	-	-
Be	-	-	-	-
B	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-
Th	0.03	0.00	-	-
U	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-
La	0.06	0.00	0.08	0.04
Ce	0.07	0.00	0.16	0.03
Pb	-	-	-	-
Sr	0.08	0.00	0.07	0.00
Nd	0.31	0.02	0.53	0.20
Sm	0.93	0.16	-	-
Zr	0.30	0.01	0.46	0.06
Hf	0.65	0.11	1.04	0.51
Eu	-	-	-	-
Ti	1.33	0.84	1.83	1.14
Dy	2.02	0.58	1.62	0.74
Y	1.66	0.13	1.91	0.28
Yb	-	-	1.37	0.64

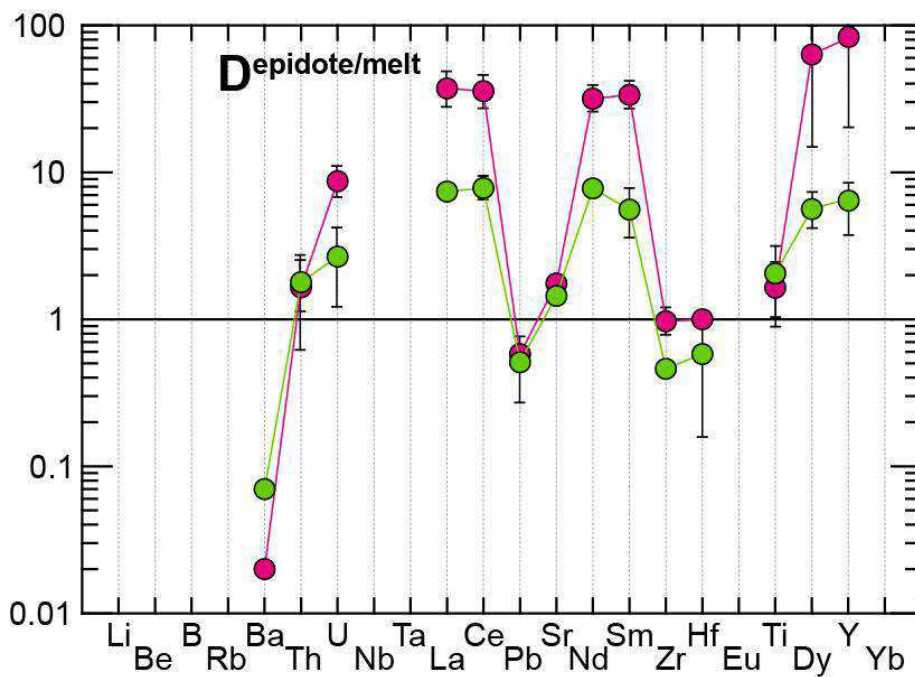


Figure III.99 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'épidote et le verre silicaté ($D^{\text{epidote/melt}}$) pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire. Légende comme dans la figure III.93.

Tableau III.15 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'épidote et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire. L'expérience mise en valeur en rose n'est pas dopée en soufre.

Run no.	MAR16		MAR17	
Temperature (°C)	800		800	
Duration (h)	256		256	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1	
<i>D epidote-glass</i>				
Li	-	-	-	-
Be	-	-	-	-
B	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-
Ba	0.02	0.00	0.07	0.00
Th	1.65	1.06	1.79	0.70
U	8.69	2.17	2.67	1.50
Nb	-	-	-	-
Ta	-	-	-	-
La	37.22	10.54	7.39	0.85
Ce	35.66	9.53	7.80	1.52
Pb	0.58	0.06	0.51	0.25
Sr	1.75	0.22	1.44	0.05
Nd	31.69	6.93	7.77	0.61
Sm	33.65	7.57	5.57	2.12
Zr	0.97	0.22	0.46	0.02
Hf	1.00	0.07	0.58	0.43
Eu	-	-	-	-
Ti	1.64	0.78	2.05	1.06
Dy	63.34	49.10	5.62	1.61
Y	74.58	55.16	5.98	2.40
Yb	-	-	-	-

Les amphiboles (Figure III.100 ; Tableau III.16) ne sont présentes que dans les expériences de fusion (B4) dopées en soufre. L'amphibole incorpore préférentiellement les actinides (Th, U), les REE et Y. L'amphibole fractionne certains rapports d'éléments en traces : Th est plus compatible que U ; Hf est moins incompatible que Zr.

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.16 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'amphibole et le verre silicaté pour l'expérience MAR18 (fusion B4 ; 800°C – 2 wt% S_{in})

Run no.	MAR18	
Temperature (°C)	800	
Duration (h)	265	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72	
S _{in} (wt %)	2	

<i>D amphibole-glass</i>		
Li	-	-
Be	-	-
B	-	-
Rb	-	-
Ba	0.04	0.00
Th	7.75	0.50
U	2.20	0.39
Nb	0.40	0.07
Ta	-	-
La	9.45	0.47
Ce	8.77	0.69
Pb	0.37	0.02
Sr	0.16	0.00
Nd	8.36	0.99
Sm	-	-
Zr	0.26	0.01
Hf	0.47	0.15
Eu	-	-
Ti	2.35	1.74
Dy	3.97	1.33
Y	3.43	0.21
Yb	-	-

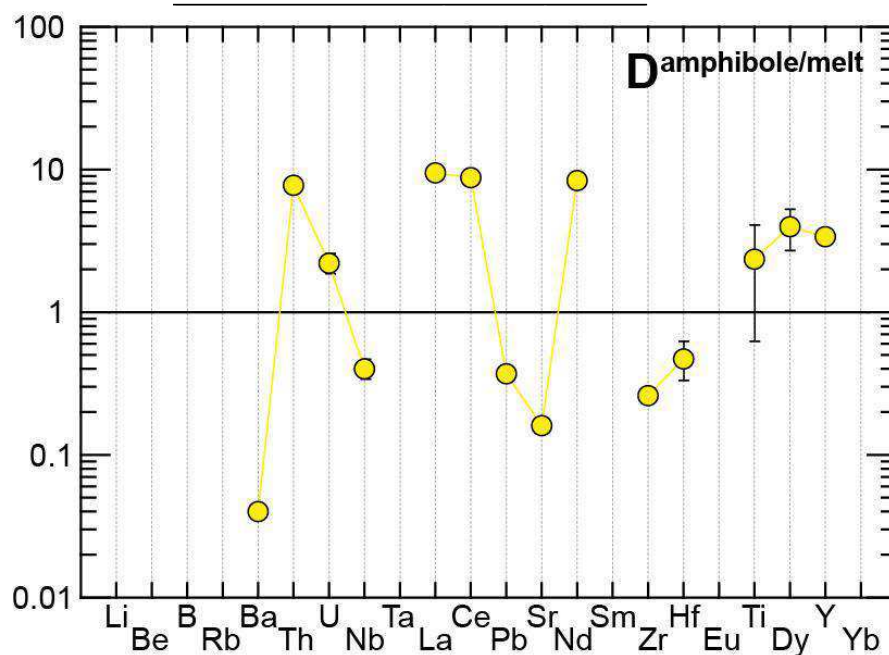


Figure III.100 : Coefficients de partage des éléments en traces entre l'amphibole et le verre silicaté ($D_{\text{amphibole/melt}}$) pour l'expérience MAR18 (fusion B4 ; 800°C – 2 wt% S_{in}). Légende comme dans la figure III.93.

d) Fractionnement des éléments en traces dans le verre silicaté par rapport au produit de départ

La figure III.101 représente le partage des éléments en traces (Li, Be, B, LILE, HFSE, actinides, Pb, Y, REE) entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de fusion (B4) et les expériences de cristallisation (B4G). Les coefficients de partage ($D^{\text{melt/starting bulk}}$) sont listés dans le tableau III.17.

Pour les **expériences de fusion (B4)** à 800°C (Figure III.101a), on observe que seuls les éléments légers (Li, B), LILE (Rb, Ba, Sr), Pb, Zr et Hf sont enrichis par rapport au produit de départ. Les actinides (Th, U) sont légèrement appauvris. Nb et les REE sont modérément appauvris. Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T = 800°C)**, on observe une diminution des coefficients de partage pour Th et Pb et une augmentation des coefficients de partage pour U et les REE (Figure III.101a). Pour les **expériences de fusion (B4)** à 900 et 1000°C (Figure III.101b,d), les éléments en traces sont très peu fractionnés par rapport au produit de départ. On note, néanmoins, un remarquable enrichissement en Pb qui est plus accentué à 900°C qu'à 1000°C (Figure III.101b,d). Les HREE et Y sont légèrement fractionnés à 1000°C et les coefficients de partage pour ces éléments augmentent avec l'ajout de soufre.

Pour les **expériences de cristallisation (B4G)**, on observe que la plupart des éléments en traces sont enrichis par rapport au produit de départ et qu'il existe une forte anomalie positive en Pb. Seuls les MREE (Sm, Eu), HREE (Dy, Yb), Ti et Y sont appauvris par rapport au produit de départ (Figure III.101c,d). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T = 900°C)**, on observe une augmentation des coefficients de partage pour la majorité des éléments en traces. Cependant, D_{Nb} , D_{Ta} et D_{Pb} diminuent avec l'ajout de soufre dans le système (Figure III.101c). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T = 1000°C)**, on observe une diminution des coefficients de partage pour les éléments légers (Be, B), Pb, LREE, Sr et une augmentation des coefficients de partage pour les MREE (Sm, Eu), Zr, Hf et Ti (Figure III.101e).

Tableau III.17 : Partage des éléments en traces entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	MAR16		MAR17		MAR18		MAR10		MAR11		MAR12		MAR13		MAR14		MAR15	
Temperature (°C)	800		800		800		900		900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	256		256		265		95		95		95		91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1		2		0		1		2		0		1		2	
<i>D glass-starting bulk</i>																		
Li	1.84	0.15	1.91	0.22	-	-	1.04	0.02	1.05	0.00	1.29	0.01	1.10	0.01	1.11	0.02	1.11	0.00
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	1.83	0.04	1.88	0.08	1.82	0.07	0.95	0.05	1.08	0.04	1.14	0.01	1.15	0.04	1.13	0.05	1.13	0.03
Rb	2.20	0.06	2.40	0.18	2.27	0.26	1.63	0.01	1.29	0.01	1.33	0.01	1.34	0.01	1.35	0.01	1.38	0.00
Ba	1.80	0.04	2.01	0.09	2.01	0.08	1.61	0.09	1.11	0.01	1.14	0.01	1.14	0.01	1.16	0.01	1.15	0.01
Th	0.91	0.05	0.74	0.10	0.59	0.04	1.38	0.02	1.04	0.01	1.05	0.01	1.03	0.02	1.05	0.02	1.07	0.02
U	1.09	0.04	0.89	0.09	1.18	0.21	1.44	0.06	1.07	0.02	1.13	0.03	1.12	0.08	1.13	0.05	1.09	0.04
Nb	0.47	0.06	0.62	0.30	0.50	0.09	1.27	0.06	0.98	0.02	1.04	0.03	1.05	0.02	0.94	0.03	1.08	0.02
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	0.28	0.01	0.32	0.03	0.42	0.02	1.36	0.01	1.01	0.01	1.04	0.01	1.04	0.01	1.07	0.01	1.12	0.01
Ce	0.27	0.00	0.31	0.02	0.40	0.03	1.29	0.02	0.97	0.01	0.99	0.01	1.00	0.01	1.02	0.02	1.07	0.01
Pb	2.28	0.08	1.86	0.07	1.97	0.11	4.62	0.48	6.02	0.10	4.47	0.15	1.82	0.02	2.62	0.06	1.75	0.03
Sr	1.39	0.03	1.38	0.04	1.47	0.03	1.35	0.02	0.99	0.00	0.98	0.00	1.05	0.00	1.05	0.01	1.03	0.00
Nd	0.27	0.05	0.28	0.02	0.40	0.05	1.21	0.04	0.95	0.00	1.01	0.01	0.98	0.02	1.01	0.03	1.07	0.02
Sm	0.27	0.06	0.33	0.06	0.49	0.14	0.88	0.10	0.96	0.07	1.05	0.06	0.91	0.04	1.01	0.10	1.10	0.09
Zr	0.96	0.02	0.99	0.03	0.93	0.04	0.94	0.05	0.92	0.00	0.94	0.01	0.90	0.01	0.94	0.01	0.91	0.01
Hf	1.23	0.09	0.93	0.15	-	-	1.15	0.07	1.03	0.09	1.02	0.08	1.03	0.08	1.08	0.04	0.97	0.02
Eu	-	-	-	-	-	-	0.77	0.08	0.94	0.07	1.11	0.13	0.94	0.14	0.98	0.06	1.13	0.12
Ti	0.34	0.15	0.35	0.12	0.33	0.19	0.91	0.17	0.97	0.16	1.02	0.17	1.02	0.18	1.03	0.13	1.06	0.19
Dy	0.10	0.03	0.34	0.10	0.71	0.24	-	-	0.90	0.03	1.01	0.04	0.64	0.05	0.82	0.06	1.04	0.09
Y	0.06	0.00	0.33	0.03	0.57	0.03	0.10	0.04	0.79	0.01	0.82	0.01	0.49	0.01	0.68	0.01	0.81	0.01
Yb	-	-	-	-	0.85	0.28	-	-	0.92	0.11	0.98	0.06	0.37	0.05	0.59	0.10	0.83	0.11

Chapitre III : Fusion et cristallisation de sédiments variablement enrichis en soufre

Tableau III.17 (suite) : Partage des éléments en traces entre le verre silicaté et le produit de départ pour les expériences de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire. Les expériences mises en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées.

Run no.	MAR4		MAR6		MAR7		MAR8		MAR9	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		92		92		92	
H ₂ O _{in} (wt %)	5.1		4.9		5		4.9		4.9	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1.1		2.1	
<i>D glass-starting bulk</i>										
Li	1.64	0.14	1.84	0.01	1.50	0.11	1.53	0.01	1.49	0.01
Be	1.64	0.47	1.80	0.25	-	-	2.21	0.21	1.75	0.18
B	-	-	-	-	2.39	0.13	1.79	0.00	1.93	0.00
Rb	1.56	0.02	1.92	0.02	1.78	0.04	1.64	0.02	1.77	0.03
Ba	1.51	0.04	1.71	0.05	1.65	0.10	1.52	0.02	1.63	0.03
Th	1.47	0.13	1.85	0.05	1.51	0.08	1.35	0.07	1.43	0.07
U	1.47	0.13	1.83	0.07	1.54	0.09	1.43	0.05	1.44	0.07
Nb	1.49	0.02	0.81	0.03	1.73	0.04	1.53	0.03	1.53	0.01
Ta	1.08	0.67	0.61	0.58	-	-	-	-	-	-
La	1.47	0.09	1.65	0.02	1.58	0.04	1.31	0.04	1.33	0.04
Ce	1.41	0.09	1.50	0.02	1.50	0.03	1.28	0.04	1.29	0.03
Pb	4.01	0.72	3.52	0.04	3.70	0.14	3.00	0.29	2.45	0.29
Sr	1.45	0.03	1.40	0.02	1.58	0.05	1.34	0.01	1.38	0.03
Nd	1.14	0.07	1.30	0.01	1.17	0.06	1.10	0.02	1.13	0.04
Sm	0.57	0.06	0.76	0.01	0.58	0.10	0.73	0.03	0.82	0.05
Zr	0.94	0.06	1.28	0.01	1.05	0.10	0.99	0.01	1.22	0.06
Hf	0.99	0.08	1.36	0.04	1.04	0.04	1.05	0.04	1.10	0.06
Eu	0.34	0.09	0.63	0.03	0.43	0.10	0.56	0.04	0.67	0.07
Ti	0.63	0.07	0.76	0.17	0.75	0.07	0.95	0.19	1.01	0.19
Dy	-	-	0.10	0.03	-	-	0.15	0.02	-	-
Y	0.02	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.07	0.00	0.08	0.01
Yb	-	-	0.13	0.01	-	-	-	-	-	-

L'augmentation des $D^{\text{melt/starting bulk}}$ pour Y et les HREE avec l'ajout de soufre est liée à la diminution de la proportion de grenat. La diminution des coefficients de partage D_{Th} et D_{Pb} avec l'ajout de soufre pour les expériences de fusion B4 à 800°C est liée à la présence d'amphibole dans les expériences dopées en soufre. La diminution des coefficients de partage pour U, LREE (La, Ce, Nd) et MREE (Sm, Eu) dans les expériences de fusion B4 s'explique par la diminution de la proportion d'épidote avec l'ajout de soufre.

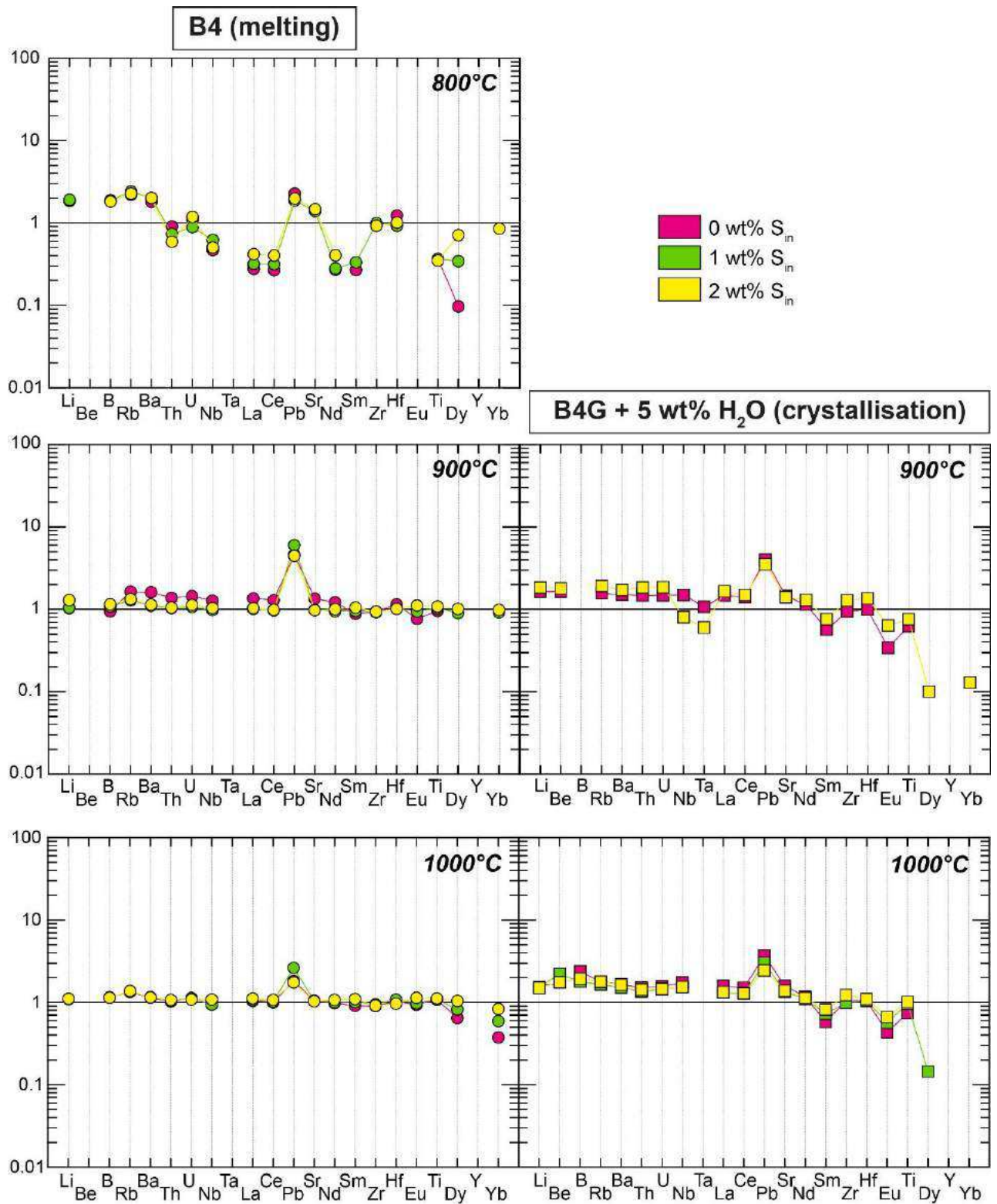


Figure III.101 : Teneurs en éléments en traces des verres silicatés normalisées au produit de départ ($D^{\text{melt}/\text{starting bulk}}$) pour les expériences de fusion (B4) et les expériences de cristallisation (B4G) dopées avec du soufre élémentaire.

e) Partage des métaux entre les sulfures et le verre silicaté

Les teneurs en métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Au) et Pb dans les verres silicatés et dans les sulfures sont reportées dans les tableaux de l'annexe 4 (fusion B4). Les données obtenues pour le partage des métaux de transition (Mn, Co, Cu, Zn, Mo, Au) et Pb entre les sulfures et le verre silicaté sont répertoriées dans le tableau III.18 et représentées sur la figure III.102.

Tableau III.18 : Coefficients de partage des métaux de transition et du Pb entre les sulfures et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B4)

Run no.	MAR11		MAR12		MAR14		MAR15	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000	
Duration (h)	95		95		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	1		2		1		2	
<i>D sulphide-glass</i>								
Cr	1.45	0.67	6.17	1.08	-	-	-	-
Mn	0.94	0.06	1.74	0.16	0.58	0.09	1.20	-
Co	-	-	131.4	17.6	115.0	30.9	54.5	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	1.35	0.10	2.61	0.53	1.50	0.14	2.23	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	578	40	1316	585	2110	1962	1064	-
Pb	0.06	0.01	0.30	0.01	0.33	0.04	0.38	0.01

Les verres silicatés sont relativement pauvres en métaux (teneurs < 50 ppm) excepté pour Mn (120 – 600 ppm) et Zn (150 – 350 ppm). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation de teneurs en Mn et Au dans les verres silicatés et une diminution de la teneur en Pb (T = 1000°C). Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une diminution des teneurs en Zn et Pb tandis que les teneurs en Mn et Au ne varient pas dans le verre silicaté.

Les sulfures sont riches en métaux et particulièrement en Ni (900 – 3600 ppm) et Au (700 – 3300 ppm). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on constate une diminution des teneurs en Ni et Co et une augmentation des teneurs en Cr et Cu dans les sulfures. Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une diminution des teneurs en Cr, Mn et Zn et une augmentation des teneurs en Ni, Cu, Mo et Au.

Tous les métaux sont compatibles dans les sulfures par rapport au verre silicaté excepté Pb et dans une moindre mesure Mn pour les expériences peu dopées en soufre (Figure III.102 ; Tableau III.18). Avec l'**augmentation de la teneur en soufre ajoutée (T fixée)**, on observe une augmentation des coefficients de partage pour les métaux excepté pour Co (Figure III.102b). Avec l'**augmentation de la température (S_{in} fixée)**, on observe une diminution des coefficients de partage pour Co (Figure III.102b) et une légère augmentation pour Pb (Figure III.102f).

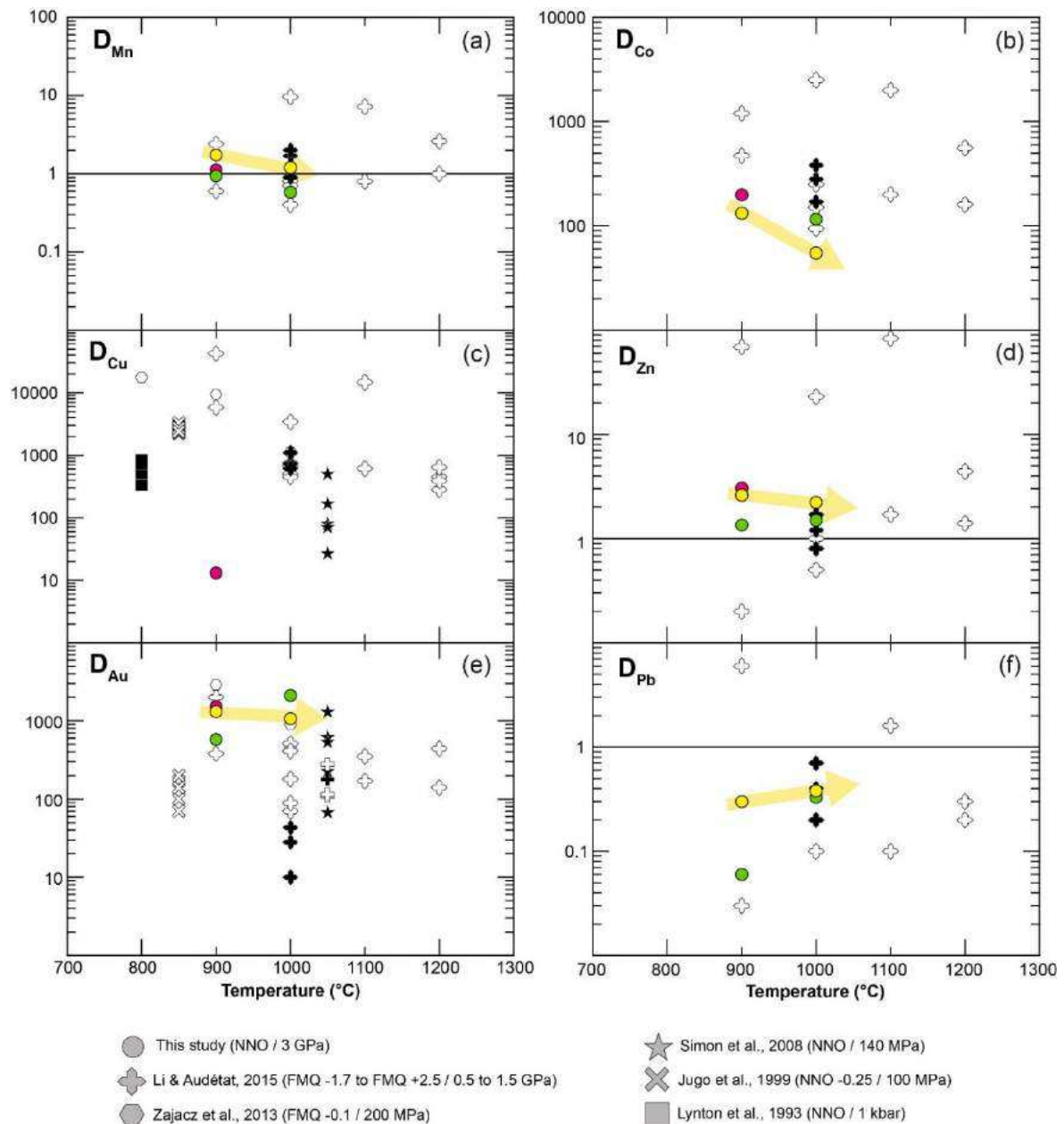


Figure III.102 : Coefficients de partage des métaux de transition (Mn, Co, Cu, Zn, Au) et du Pb entre les sulfures et le verre silicaté pour les expériences de fusion (B4) dopées avec du soufre élémentaire. Légende pour les couleurs comme dans la figure III.101. Pour les données de la littérature, les symboles noirs correspondent à des expériences réalisées à des $f_{O_2} > NNO$ alors que les symboles blancs correspondent à des expériences réalisées à des $f_{O_2} < NNO$.

III.2.3 - Discussion

Pour la discussion des données, nous nous focalisons sur les résultats obtenus lors des expériences de fusion (B4) comme cela a été le cas pour la discussion des expériences sur la pélite (section III.1.4).

III.2.3.1 - Relations de phases dans le système non dopé en soufre

Dans cette étude, la fusion de la marne riche en éléments volatils (non dopée en soufre) produit du liquide silicaté de composition granodioritique (sodique) métallumineux à légèrement hyperalumineux en équilibre avec un résidu constitué de grenat ± épidote ± clinopyroxène + quartz ± disthène + rutilite + pyrrhotite ± carbonates et/ou phases riches en Cl. L'épidote (clinozoïsite) ainsi que le clinopyroxène disparaissent entre 800 et 900°C.

La réaction de fusion implique une diminution des proportions de grenat, épidote, clinopyroxène et quartz pour produire du liquide silicaté légèrement hyperalumineux à métallumineux. Ce qui suggère la réaction :



Avec l'augmentation de la température, le liquide silicaté tend vers le pôle anorthite (Ca) et voit les teneurs en FeO*, MgO et TiO₂ augmenter. Les rapports molaires Mg# et X_{Ca} diminuent avec l'augmentation de la température. Ces variations sont cohérentes avec la déstabilisation progressive du grenat et de l'épidote avec la température.

Dans les études précédentes se focalisant sur les sédiments carbonatés en présence de fluides (Mann and Schmidt, 2015; Skora *et al.*, 2015), les réactions de fusion impliquent comme réactants de la phengite, une phase SiO₂, du clinopyroxène et des carbonates afin de produire du liquide silicaté, du grenat et, dans le cas de l'étude de Skora *et al.* (2015) du disthène. Le liquide silicaté ainsi produit est de composition granitique. Les produits de départ utilisés dans ces expériences sont globalement plus potassiques (K/Na = 1.06 – 1.10 pour MP3 et LC) que la marne B4 utilisée dans cette étude (K/Na = 0.56) et explique l'absence de phengite dans nos expériences. Les compositions de liquide silicaté (granodioritique) obtenus dans notre étude se rapprochent davantage de celles obtenues par Tsuno and Dasgupta (2012). Cependant, l'épidote est absente dans leurs expériences.

III.2.3.2 - Effet du soufre sur les relations de phases

Comme pour le sédiment pélitique, l'ajout de soufre dans le système conduit à une précipitation de sulfures (pyrrhotites) suivant la réaction (Baker & Moretti, 2011) :



La mobilisation du fer (Fe^{2+}) par les sulfures conduit à une augmentation globale du Mg# (lié à une augmentation globale du MgO et une diminution du FeO^*) dans les liquides silicatés et les phases ferromagnésiennes (grenat, épidote, pyroxènes, amphibole) pour les systèmes dopés en soufre.

A 800°C, l'augmentation de la teneur en soufre dans le système induit la déstabilisation du grenat et de l'épidote ainsi que de la diminution de la proportion de quartz et d'une augmentation des proportions de clinopyroxène, amphibole, disthène et verre silicaté.

L'apparition d'amphibole dans les expériences de fusion de la marne dopée en soufre est cohérente avec les résultats obtenus dans l'étude de Prouteau & Scaillet (2013) dans le système MORB. En effet, ils ont constaté que l'ajout de soufre (à T fixée) permettait d'augmenter le domaine de stabilité de l'amphibole dans les expériences de fusion réalisées à partir d'un MORB. Les conditions plus favorables à la stabilisation de l'amphibole dans les systèmes dopés en soufre sont causées par l'augmentation du Mg# dans le système tout comme l'ajout de soufre favorise la stabilisation de la biotite par rapport à la phengite dans le système pélitique (voir section III.1.4.2). En revanche, contrairement aux résultats obtenus par Prouteau & Scaillet (2013) sur les MORB, la proportion de clinopyroxène augmente avec l'ajout de soufre pour les expériences réalisées à partir de la marne B4 à 800°C.

A 900°C, l'orthopyroxène apparaît dans les expériences dopées en soufre et remplace progressivement le grenat.

Pour toute la gamme de température étudiée, on observe une diminution de la proportion de quartz et une augmentation de la fraction de liquide silicaté avec l'ajout de soufre (à T fixée). Il semblerait donc que le soufre agisse comme un fondant dans les expériences réalisées à partir du sédiment marneux.

III.2.3.3 - Transfert des éléments en traces

A 800°C, les liquides silicatés sont légèrement enrichis en éléments légers (Li, B), LILE (Rb, Ba, Sr) et Pb et appauvris en Nb et REE par rapport au sédiment B4. U, Zr et Hf ne sont pas fractionnés dans les liquides expérimentaux à 800°C par rapport au produit de départ. A 900 et à 1000°C, les éléments en traces dans les liquides expérimentaux sont très peu fractionnés par rapport au sédiment B4. Les liquides expérimentaux présentent, cependant, une très forte anomalie positive en Pb.

On n'observe pas d'anomalies marquées en HFSE dans les liquides expérimentaux produits à partir de la marne (Figure III.103f,g) contrairement à ce qui a pu être observé dans les liquides produits à partir du sédiment pélitique (section III.1.4.5). On observe une légère anomalie positive en Nb à 800°C (Nb/Nb^* ; Figure III.103f) du fait de la mobilisation des LREE par l'épidote et l'amphibole. Le rapport Zr/Zr^* (Figure III.103g) diminue avec l'ajout de soufre (à T fixée). Cette variation est liée à la déstabilisation du grenat (où Zr est légèrement compatible; Figure III.97a). L'absence de fortes anomalies en HFSE dans les liquides expérimentaux produits à partir de la marne s'explique par la faible proportion de rutile (< 0.2) et par l'absence de zircon.

Les actinides (Th, U) sont compatibles avec l'épidote et l'amphibole à 800°C (respectivement Figures III.99 et III.100). Contrairement aux résultats obtenus par Klimm *et al.*, (2008) qui montraient que $D_{Th} > D_U$ dans l'allanite (variété d'épidote riche en REE) par rapport au liquide silicaté, notre étude montre que $D_U > D_{Th}$ dans l'épidote par rapport au liquide silicaté (Figure III.99). Pour l'amphibole, $D_{Th} > D_U$ par rapport au liquide silicaté (Figure III.100). Dans les expériences à 800°C, $D_{Th/U} < 1$ dans les liquides silicatés par rapport au produit de départ (Figure III.103e). L'excès en U dans les liquides silicatés par rapport au produit de départ est accentué avec l'ajout de soufre du fait de la déstabilisation du grenat et de l'épidote (car $D_{U/Th} > 1$ dans ces minéraux par rapport au liquide silicaté). Le rapport Th/U dans les liquides silicatés augmente avec la température à cause de la disparition de l'épidote et de l'amphibole entre 800 et 900°C. Le rapport Th/U n'est plus fractionné dans les liquides silicatés par rapport au produit de départ à partir de $T = 900^\circ C$.

Le fractionnement du rapport Ba/Th à 800°C (Figure III.103a) dans le liquide silicaté par rapport au produit de départ est lié à la présence d'épidote et, dans une moindre mesure, d'amphibole. L'effet de l'épidote sur le fractionnement du rapport Ba/Th a été largement

souligné dans les études de Carter *et al.* (2015) et Skora *et al.* (2015). Ces études ont montré que le fractionnement du rapport Ba/Th dans les liquides expérimentaux par rapport au produit de départ était d'autant plus marqué quand la phengite était absente dans le résidu de fusion. Dans nos expériences, $D_{Ba/Th}$ (dans le liquide silicaté par rapport au produit de départ) augmente avec l'ajout de soufre. On peut l'expliquer par l'apparition d'amphibole dans le résidu (ce minéral incorpore préférentiellement Th ; Figure III.100) dans les systèmes dopés en soufre.

Dans les expériences à 800°C, le rapport Th/La est fortement fractionné par rapport au produit de départ (Figure III.103d) à cause de la présence d'épidote. Avec l'ajout de soufre, on observe une diminution de $D_{Th/La}$ (dans le liquide silicaté par rapport au produit de départ) liée à la diminution progressive de l'épidote dans les systèmes dopés en soufre.

Pb est systématiquement incompatible lors des expériences de fusion du sédiment B4. Le rapport Ce/Pb (Figure III.103b) augmente dans les liquides silicatés avec la température. Ce comportement est lié à la disparition des phases porteuses de LREE (épidote et amphibole) entre 800 et 900°C puis à la diminution de la teneur en Pb dans les liquides silicatés entre 900 et 1000°C.

Les terres rares sont peu fractionnées dans les liquides silicatés (par rapport au produit de départ ; Figure III.103c) contrairement à ce que l'on a pu observer dans les expériences réalisées avec le sédiment pélitique (section III.1.4.5). A 800°C, les terres rares sont compatibles dans l'épidote (LREE, MREE et HREE), dans l'amphibole (LREE, MREE, HREE), dans le grenat (MREE, HREE) et dans le clinopyroxène (HREE). On observe un léger fractionnement entre les LREE et HREE dans les liquides silicatés (par rapport au sédiment de départ) pour les systèmes non dopés à 800 et 1000°C. Ce fractionnement est contrôlé par la présence de grenat. On observe une diminution du rapport LREE/HREE avec l'ajout de soufre lié à la déstabilisation du grenat (comme cela a été observé dans le système pélitique ; section III.1.4.5).

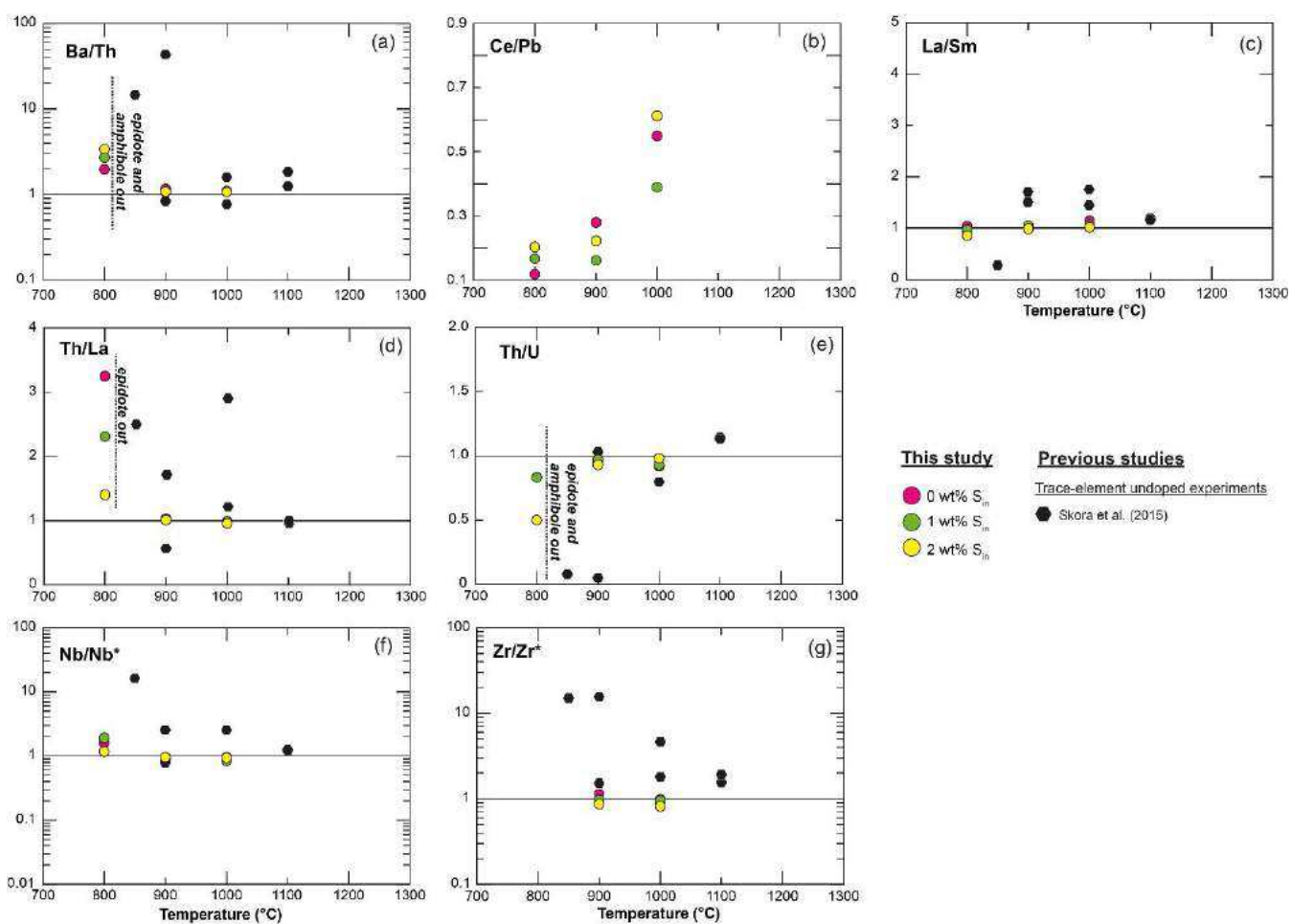


Figure III.103 : Variations des rapports d'éléments en traces (normalisés au produit de départ) en fonction de la température pour les expériences de fusion (B4) de cette étude et pour des expériences de la littérature. Les expériences réalisées par Skora et al. (2015) ont été réalisées à partir de sédiments naturels (marnes) non dopés en éléments en traces.

CHAPITRE IV : ETUDE PETRO- GEOCHIMIQUE DE XENOLITES MANTELLIQUES DE GRENADÉ (ARC DES PETITES ANTILLES)

IV.1 Introduction

IV.1.1 – Présentation de l'arc des Petites Antilles

L'arc volcanique des Petites Antilles (800 km de long) résulte de la subduction lente (~2-4 cm/an ; e.g. Macdonald et al., 2000) de la lithosphère Atlantique (plaques Sud- et Nord-Américaine) sous la plaque Caraïbe (Figure 1a). Il est subdivisé en deux branches : à l'est un arc ancien (Eocène-Oligocène moyen) recouvert par des formations de calcaires récifaux et à l'ouest un arc récent (et actif depuis le Miocène) – Figure IV.01.

L'arc actif peut être subdivisé en trois branches :

- Les **îles du nord** (Saba à Montserrat ; Figure IV.01) où l'on retrouve principalement des magmas tholéitiques et pauvres en potassium (Figure IV.02)
- Les **îles centrales** (Guadeloupe à Saint Vincent) où l'on retrouve essentiellement des magmas calco-alcalins pauvres à modérément riches en potassium (Figure IV.02)
- Les **îles du sud (Grenade et Grenadines)** où l'on retrouve des magmas calco-alcalins à alcalins modérément riches en potassium (Figure IV.02). On note la présence de deux séries de magmas : (1) les M-séries caractérisées par des teneurs élevées en MgO (jusqu'à 16 wt%), elles correspondent, à ce titre, aux magmas les plus primaires échantillonnés dans l'arc des Petites Antilles (e.g. Devine *et al.*, 1995; Shimizu and Arculus, 1975) ; (2) les C-séries sont caractérisées par des teneurs élevées en CaO avec la présence de roches ankaramitiques (jusqu'à 40 % d'accumulation de clinopyroxène). Les études les plus récentes (e.g. Stamper *et al.*, 2014) considèrent que les M-séries et les C-séries dérivent de la même source picritique et que les C-séries résultent de processus de cristallisation fractionnée à basse pression (où de l'olivine est fractionnée du liquide silicaté de manière à enrichir significativement le liquide résiduel en CaO).

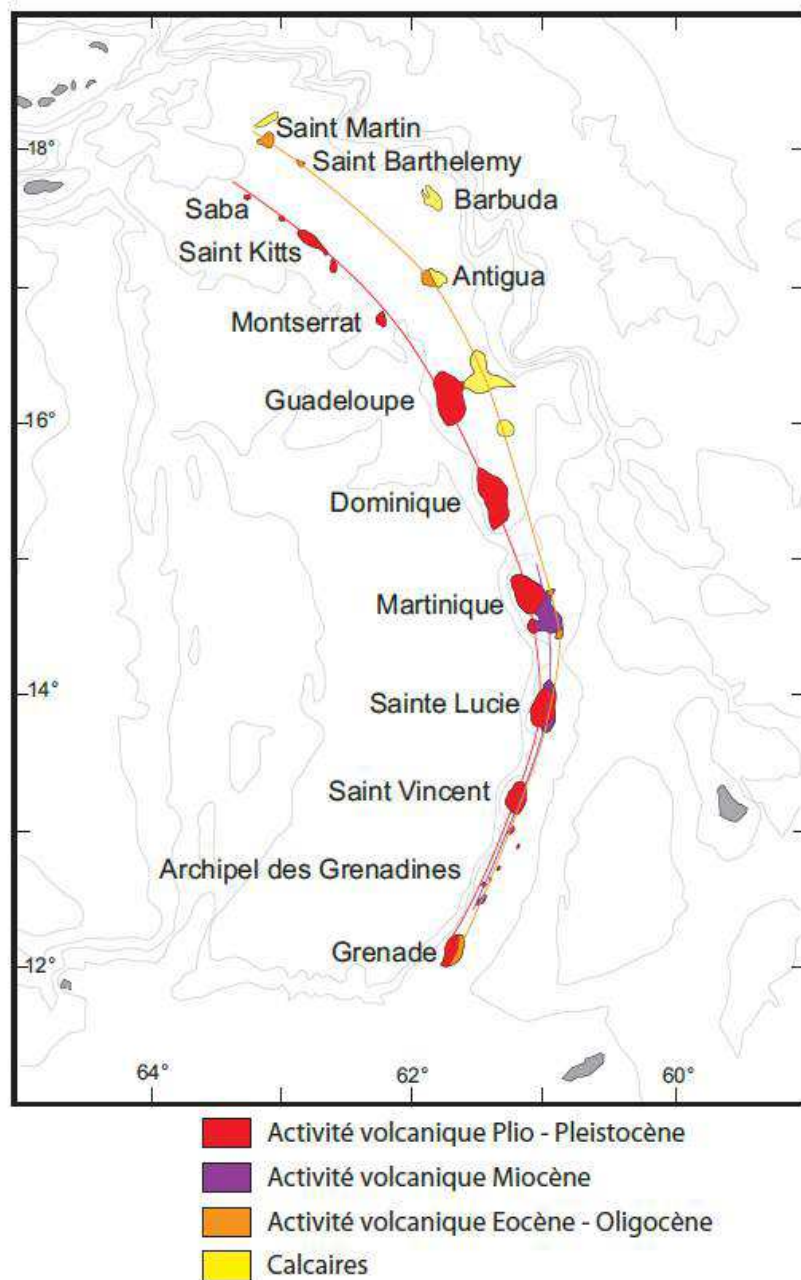


Figure IV.01 : Schéma simplifié de l'arc volcanique des Petites Antilles. Figure d'après Labanieh (2009).

Les magmas des îles du sud ainsi que certains magmas des îles centrales présentent une forte signature crustale (enrichissement des rapports isotopiques du Sr et du Pb notamment ; White and Dupré, 1986). La signification de cette signature crustale est débattue. Pour certains auteurs, cela signifie une contamination intra-crustale lors de la remontée et du stockage des magmas (Bezard *et al.*, 2014, 2015a, 2015b; Davidson, 1987; Thirlwall *et al.*, 1996) et ce particulièrement pour les termes les plus différenciés ($MgO < 6$ wt%). Pour d'autres auteurs, cette signature marque une contribution des sédiments subduits dans la source des magmas

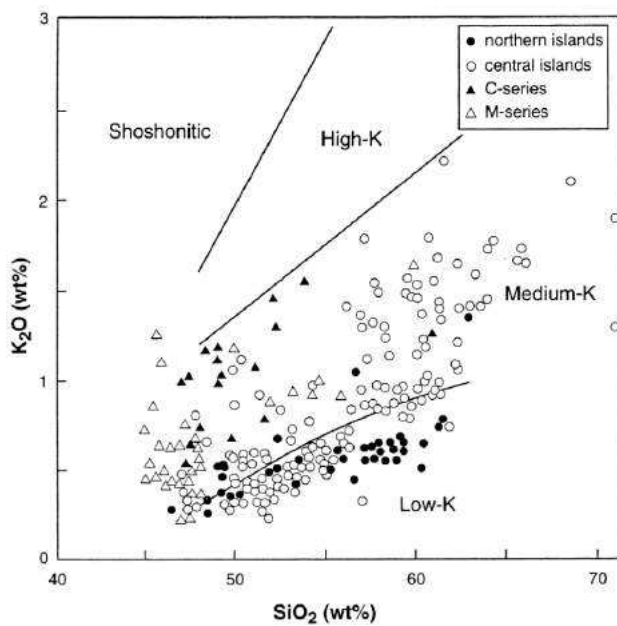


Figure IV.02 : Diagramme SiO₂ vs. K₂O montrant la composition des magmas des Petites Antilles. Les frontières entre les domaines potassiques suivent les recommandations de Tatsumi & Eggins (1995). Figure d'après Macdonald et al. (2000).

d'arc (Bouvier et al., 2010; Carpentier et al., 2008; DuFrane et al., 2009; Labanieh et al., 2010; Thirlwall et al., 1996; Turner et al., 1996; White and Dupré, 1986). Même si la contamination intra-crustale peut expliquer certaines caractéristiques géochimiques telles que les signatures fortement radiogéniques en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pour certains magmas émis à Martinique, Ste Lucie et Béquia (e.g. Macdonald et al., 2000), la contribution de sédiments subduits dans la source mantellique des IAB est systématiquement proposée pour l'île de Grenade (Bezard et al., 2015b). La contribution de sédiments subduits dans la source des magmas produits dans les îles du sud est estimée entre 0.2 et 15 % selon les auteurs (entre 0.2 et 15 % ; Carpentier *et al.*, 2008; DuFrane *et al.*, 2009; Plank, 2005; Thirlwall *et al.*, 1996; Turner *et al.*, 1996).

Les basaltes des îles du sud (Grenade et Grenadines ; M-séries et C-séries) sont également caractérisés par des rapports élémentaires élevés pour Ta/Zr, Th/La, Sr/Y et des spectres de terres rares fortement fractionnés comparés aux basaltes des autres îles (forts rapports Ce/Yb et La/Sm). D'un point de vue isotopique, ils présentent une signature faiblement radiogénique en ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd et une signature fortement radiogénique en ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr par rapport aux IAB des autres îles (Figure IV.03). Toutes ces caractéristiques mettent en évidence la contibution croissante d'un pôle crustal (faiblement radiogénique en Nd et fortement radiogénique en Sr et Pb) dans la source mantellique des magmas antillais du nord au sud de l'arc.

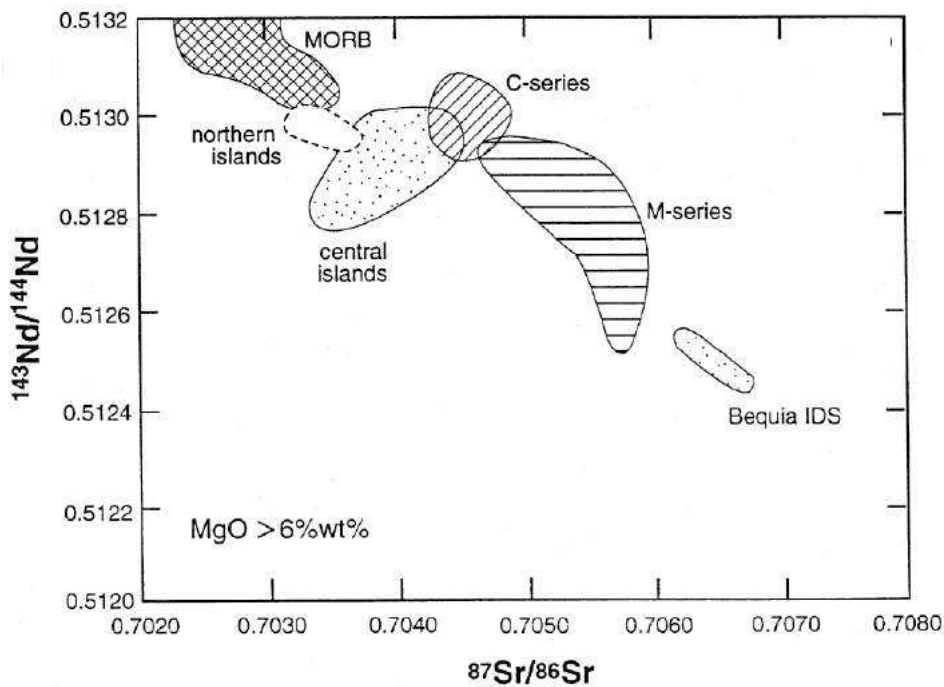


Figure IV.03 : Compositions isotopiques ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des magmas les plus mafiques ($\text{MgO} > 6 \text{ wt}\%$) des Petites Antilles. Bequia (Grenadines) ainsi que les C-series et les M-series correspondent aux magmas des îles du sud (Grenade et Grenadines). Figure d'après MacDonald et al. (2000).

IV.1.2 - Grenade, une île singulière au sein de l'arc

Grenade est l'île la plus au sud de l'arc des Petites Antilles (Figure IV.01). Le contexte géodynamique est particulier à Grenade : la proximité d'une large faille (El Pilar) conduit à des vitesses de coin mantellique quasiment nulles sous Grenade suggérant une empreinte plus marquée des fluides dérivant du slab. La fusion des lithologies du slab est également favorisée par le contact avec le manteau chaud du craton sud-américain (e.g. Vannucci *et al.*, 2007).

Le magmatisme de l'île est actif depuis le Miocène (Arculus, 1976). On note cinq centres volcaniques principaux : les dômes Nord (actifs au Miocène), le Mt. Moritz, le Mt. Maitland (Pliocène – Pléistocène), le Mt. Granby-Fedon's Camp (Pliocène – Pléistocène) et le Mt. St Catherine (Pléistocène) – Arculus (1976). Les dernières activités recensées (à la transition Pléistocène-Holocène ; Arculus, 1976) à Grenade correspondent à des cratères d'explosion (maars volcaniques) : Queen's Park, Grand Etang, Lake Antoine, Grenville (voir Figure IV.04).

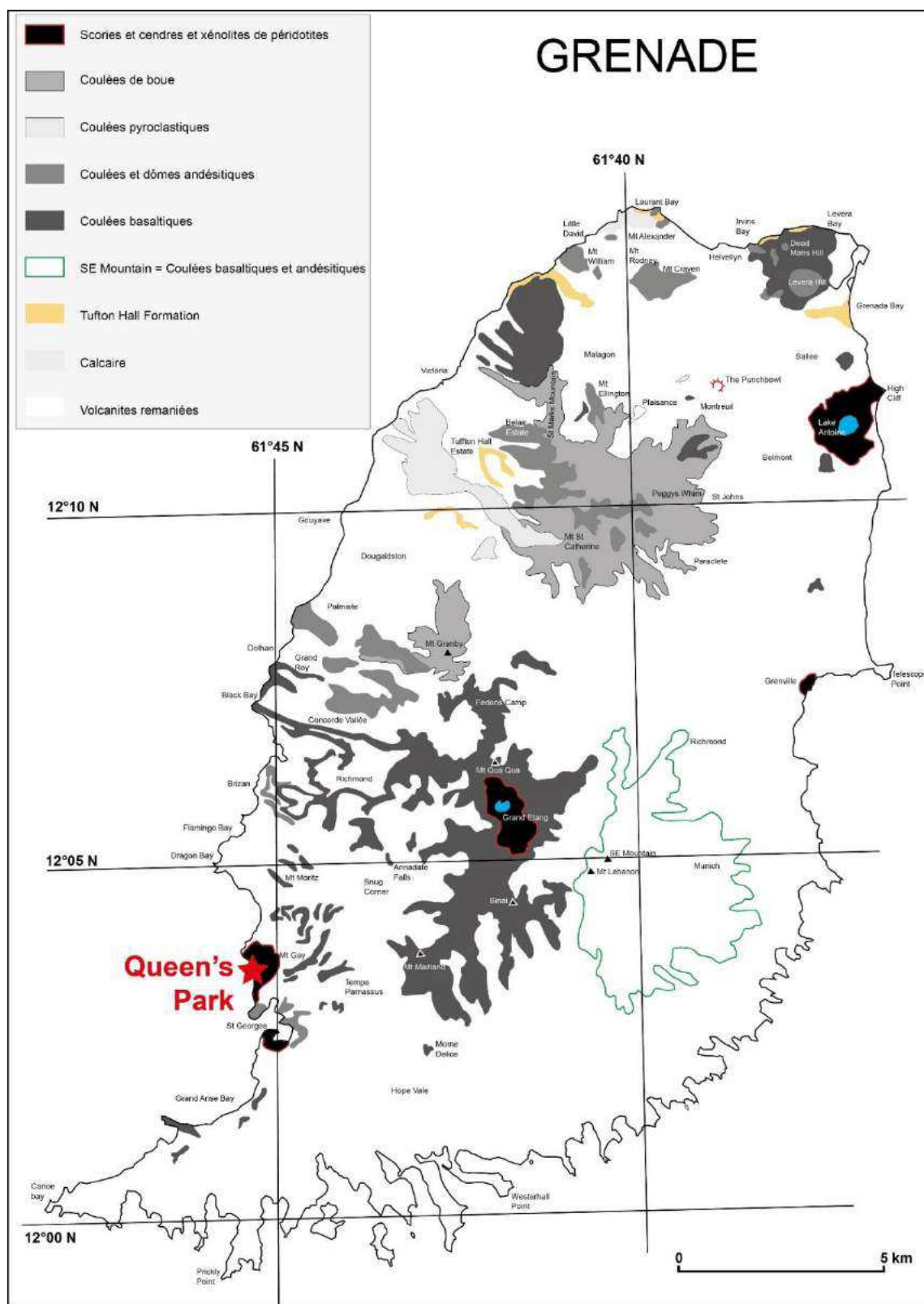


Figure IV.04 : Carte géologique de l'île de Grenade (Petites Antilles). Figure modifiée d'après Arculus (1976).

La grande majorité des magmas produits à Grenade sont peu différenciés (~ 50 % de basanites, basaltes sub-alcalins, basaltes alcalins). Les termes les plus différenciés sont représentés par des dacites (Arculus, 1976).

Des xénolites mantelliques ont été retrouvés dans des magmas de type M-series (voir section IV.1.1 pour la définition) dans deux localités (maars volcaniques) : Queen's Park et Pilot Hill. Ces xénolites forment des témoins majeurs des processus ayant cours au niveau du manteau lithosphérique sous Grenade.

IV.2 Etude pétrographique de xénolites mantelliques de l'île de Grenade

IV.2.1 - Echantillonnage et stratégie analytique

Les xénolites étudiés ont été échantillonnés sur l'île de Grenade en 2005 par Laurence Wulput et René Maury (Université de Brest). Les six échantillons retenus pour cette étude (11Aa, 11Ba, 11Bb, 11Bc, 11Be et 11e) proviennent de la zone de Queen's Park située au sud-ouest de l'île (représentée par une étoile rouge ; Figure IV.04). Les péridotites sont présentes sous forme d'enclaves de petite taille (maximum : 3 cm de long) au sein de roches basaltiques plus ou moins altérées. Ces xénolites sont similaires à ceux étudiés dans le cadre des études de Parkinson *et al.* (2003), Stamper *et al.*, (2014a) et Vannucci *et al.* (2007) et sont représentatifs du manteau lithosphérique dans le domaine de stabilité du spinelle (~ 15 kbar).

Des lames minces de 100 µm d'épaisseur ont été réalisées pour les analyses in-situ (cathodoluminescence, MEB, microsonde électronique ; voir Chapitre II pour le détail). Les teneurs en éléments majeurs et en éléments volatils (microsonde électronique) ont été mesurées dans les minéraux (olivine, clinopyroxène, orthopyroxène, plagioclases, oxydes) et les verres silicatés.

IV.2.2 – Caractéristiques pétrographiques

Le tableau IV.01 résume la minéralogie et les caractéristiques pétrographiques des échantillons étudiés et des images représentatives des échantillons sont illustrées dans la figure IV.05.

Globalement, les xénolites étudiés font tous partis du groupe des harzburgites (à l'exception de l'échantillon 11Bb qui peut être classé comme une dunite en raison de la

Chapitre IV : Etude pétrogéochimique de xénolites mantelliques de Grenade

prépondérance d'olivine). Ils présentent tous une texture protogranulaire avec des minéraux primaires (olivine et orthopyroxène) très larges (jusqu'à 1.5 mm). Les orthopyroxènes présentent, dans certains échantillons, des figures d'exsolution avec des lamelles de clinopyroxène, des inclusions de spinelle chromifère et des plages de liquide silicaté piégées au sein de l'orthopyroxène (Figure IV.05f,g,j,l).

Tableau IV.01 : Caractéristiques minéralogiques et pétrographiques des xénolites étudiés

Echantillon	Type de roche	Minéralogie	Commentaires
11Aa	Harzburgite	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle chromifère Plagioclase F-apatite	Xénolite : 2.5x2 cm. Texture protogranulaire. Présence de zones riches en clinopyroxène et spinelle (effet mosaïque) associées à du liquide silicaté. Faible interaction avec le basalte hôte (zone d'interaction caractérisée par la présence de clinopyroxène, plagioclase, spinelle).
11Ba	Harzburgite	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle chromifère Plagioclase	Xénolite : 1x1 cm. Texture protogranulaire. Présence de petites zones riches en clinopyroxène et spinelle associées à du liquide silicaté. Présence d'une large zone (1.5x3 mm) d'interaction avec le basalte hôte (clinopyroxène + plagioclase + spinelle + liquide silicaté + olivine secondaire). Exsolution au sein des larges cristaux d'orthopyroxène.
11Bb	Dunite/Harzburgite	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle Spinelle chromifère	Xénolite : 1.5x1 cm. Texture protogranulaire. Présence d'une large zone d'interaction avec le basalte d'hôte (clinopyroxène, olivine secondaire, spinelles entourées d'une couronne réactionnelle de spinelles chromifères, liquide silicaté). Exsolution au sein des larges cristaux d'orthopyroxène (lamelles de clinopyroxène et spinelles en inclusion).
11Bc	Harzburgite	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle Spinelle chromifère Plagioclase	Xénolite : 1.5x1 cm. Texture protogranulaire. Présence d'une large zone d'interaction : bordure de contact avec la basalte hôte présente des lamelles de clinopyroxène (jusqu'à 0.6 - 0.7 mm de long) + olivine secondaire + orthopyroxène + spinelles Cr + liquide silicaté. Présence d'un large cristal d'orthopyroxène très exsolvé. Présence de poches de liquide silicaté en bordure de l'orthopyroxène. Présence d'un large cristal de spinelle avec une couronne réactionnelle de spinelles Cr à la bordure entre le xénolite et le basalte hôte.
11Be	Harzburgite	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle chromifère Plagioclase	Xénolite : 1x1 cm. Texture protogranulaire. Présence de quelques zones riches en clinopyroxène + spinelle Cr + olivine secondaire + liquide silicaté. Exsolution marquée dans les cristaux d'orthopyroxène (avec lamelles de clinopyroxène, spinelle allongé, poches de liquide silicaté). Faible interaction avec le basalte hôte.
11e	Harzburgite + veine wehrlitique	Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Spinelle chromifère Plagioclase	Xénolite : 3x1.5 cm. Texture protogranulaire. Présence d'une fine bande (veine wehrlitique) qui recoupe le xénolite (clinopyroxène + olivine secondaire + spinelle Cr + liquide silicaté). Poches de liquide silicaté avec clinopyroxène + plagioclase + spinelle Cr + olivine secondaire. Présence d'exsolution dans un large cristal d'orthopyroxène (clinopyroxène, spinelle Cr et poches de liquide silicaté).

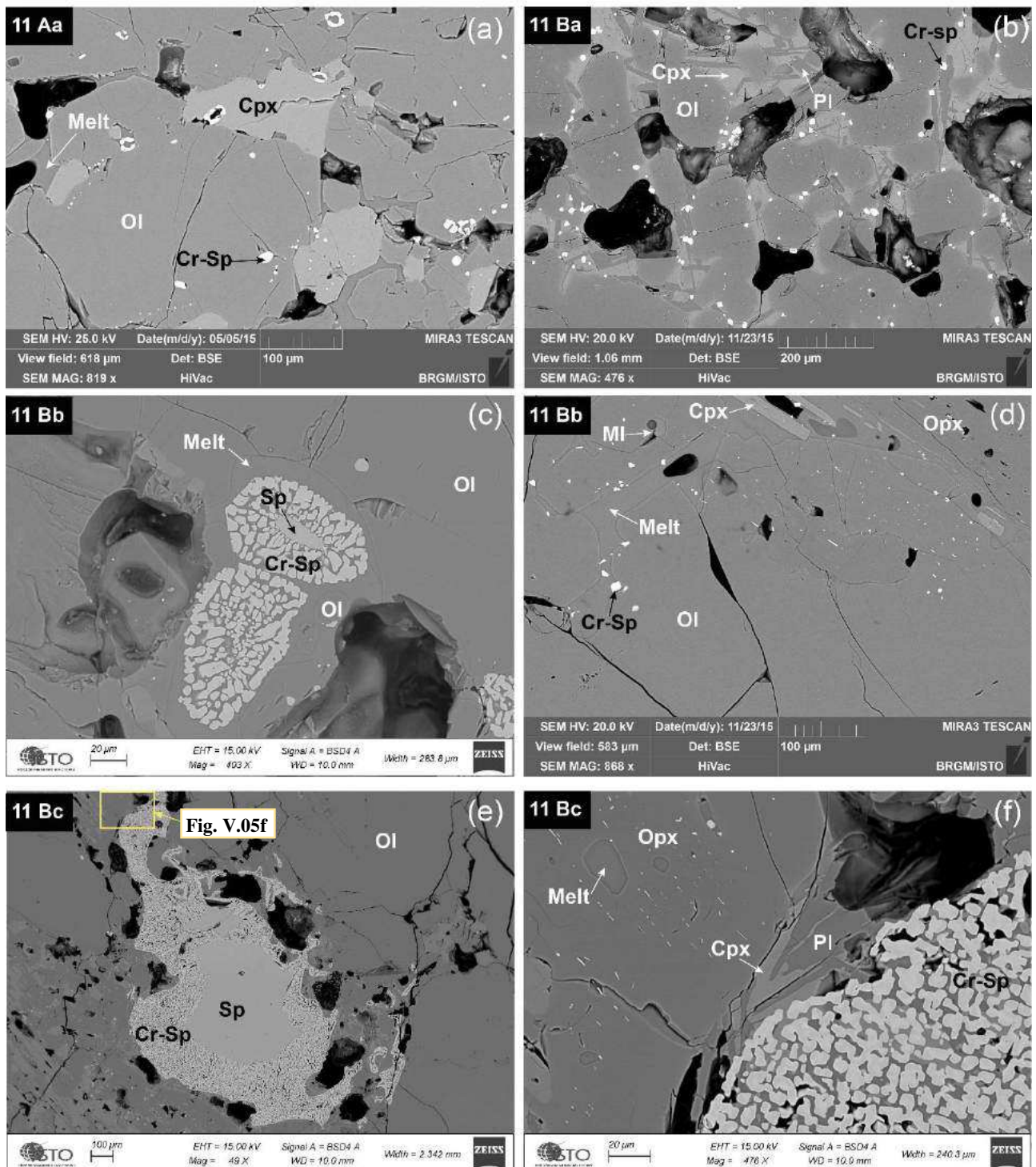


Figure IV.05 : Images en électrons rétrodiffusés (BSE) des xénolites mantelliques de Grenade. Abréviations : Melt (liquide silicaté) ; Cpx (clinopyroxène) ; Cr-Sp (spinnelle chromifère) ; Ol (olivine) ; Pl (plagioclase) ; Sp (spinnelle) ; MI (inclusion vitreuse) ; Opx (orthopyroxène).

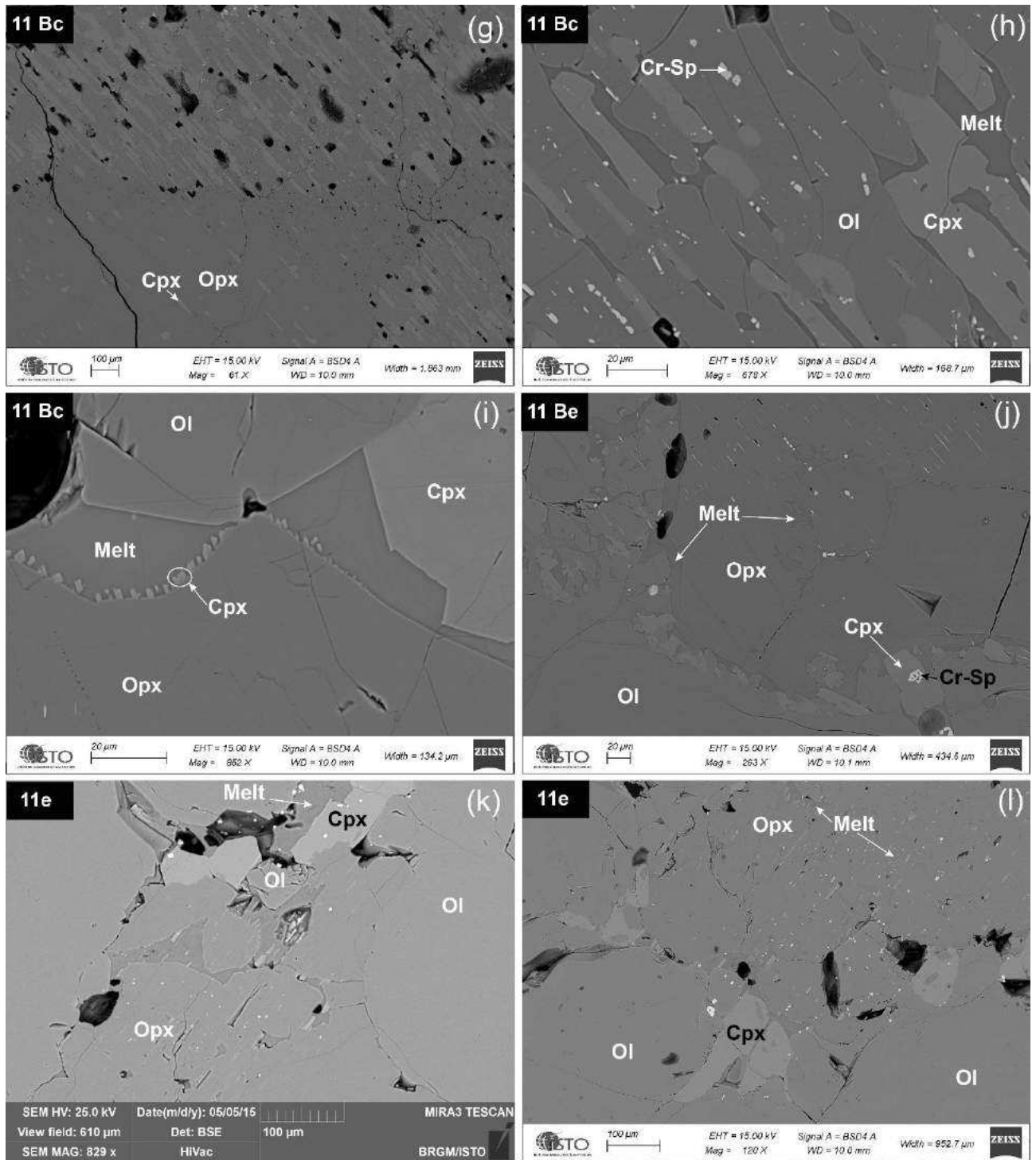


Figure IV.05 (suite)

Dans certaines expériences, on observe des zones d'interaction avec le basalte hôte (Figure IV.05b). Ces zones sont riches en clinopyroxène, plagioclase, spinelle chromifère et peuvent contenir quelques plages de liquide silicaté.

Dans toutes les expériences, on observe des veines de liquide silicaté associées avec du clinopyroxène, de l'olivine secondaire et du spinelle chromifère (Figure IV.05a,d,i,k). On retrouve souvent à proximité de ces veines de l'orthopyroxène exsolvé.

Dans deux échantillons (11Bb et 11Bc), on observe de larges cristaux de spinelles entourés de cristaux de plus petite taille de spinelles chromifère (Figure IV.05c,e,f). Dans plusieurs cas, ces phases (spinelle + couronne de spinelles Cr) sont entourées de liquide silicaté (Figure IV.05c).

L'échantillon Bc présente la particularité d'avoir une large bordure entre le xénolite mantellique et le basalte hôte constituée principalement de minéraux allongés d'olivine secondaire, de clinopyroxène (Figure IV.05h). Du verre silicaté est présent dans les interstices entre les minéraux allongés de clinopyroxène et d'olivine.

IV.3 Caractéristiques géochimiques

IV.3.1 - Minéralogie

Les compositions chimiques des minéraux (olivine, orthopyroxène, clinopyroxène, plagioclase, spinelles) se retrouvent dans les tableaux de l'annexe 4.

IV.3.1.1 - Olivine

Les olivines sont présentes dans tous les xénolites. Les olivines primaires sont larges (jusqu'à 1 – 2 mm de large) et ont une composition de type Fo₈₇₋₉₀ (typique des olivines mantelliques) et elles sont pauvres en CaO (< 0.11 wt%). Les olivines primaires sont riches en Zn (~ 170 ppm), Co (~ 130-140 ppm), NiO (jusque 0.9 wt%) et contiennent de faibles teneurs en Cr (~ 60-90 ppm) et Cu (~ 10 ppm). Elles peuvent contenir occasionnellement des inclusions vitreuses. Les olivines secondaires (situées dans les veines métasomatiques) sont globalement plus riches en CaO que les olivines primaires (jusque 0.83 wt% CaO) et sont très magnésiennes (Fo₈₈₋₉₂). Les olivines présentes au niveau des zones d'interaction avec le basalte hôte (échantillons 11Aa, 11Ba, 11Bc, 11e) ont des compositions proches de celles observées dans les veines (Fo₈₇₋₉₀ ; CaO ~ 0.13 – 0.19 wt%). Les olivines du basalte hôte n'ont été mesurées

que pour l'échantillon 11Ba. Elles sont légèrement moins magnésiennes que les olivines précédemment décrites ($Fe_{0.86-0.87}$) et sont relativement riches en CaO (0.14 – 0.23 wt%).

IV.3.1.2 - Orthopyroxène

Les orthopyroxènes sont présents dans tous les xénolites. Ils se présentent généralement sous la forme de larges cristaux et sont presque systématiquement exsolvés (lamelles de clinopyroxènes, spinelles Cr et poches de liquide silicaté). On les retrouve également parfois sous la forme de petits minéraux arrondis (quelques dizaines de μm) au niveau des veines de liquide silicaté.

Tous les orthopyroxènes analysés ont une composition de type enstatite ($En_{85-90}Fs_{9-14}$). Ils sont relativement enrichis en Cr_2O_3 (jusque 0.6 wt%) et Ni (~ 60 – 700 ppm) et contiennent de faibles teneurs en Co (50 – 60 ppm) et Zn (60 – 100 ppm). On n'observe pas de variations majeures dans les compositions des orthopyroxènes suivant leur nature (primaires, exsolvés, secondaires).

IV.3.1.3 – Clinopyroxène

Les clinopyroxènes ne sont présents qu'en tant que minéraux secondaires (dans les veines de liquide silicaté, sous la forme de lamelle dans les orthopyroxènes exsolvés ou au niveau des zones d'interaction avec le basalte hôte). Les figures IV.06 et IV.07 représentent les compositions des clinopyroxènes dans les six échantillons étudiés (on fait la distinction entre les clinopyroxènes contenus dans les veines métasomatiques, les lamelles de clinopyroxènes contenues dans les orthopyroxènes exsolvés et les clinopyroxènes situés au niveau des zones d'interaction entre le xénolite et le basalte hôte).

Dans le basalte hôte, les clinopyroxènes sont de type diopside (Figure IV.06), sont riches en Al_2O_3 (7.73 wt%) et ont un Mg# d'environ 78 (Figure IV.07).

Les clinopyroxènes situés dans les veines métasomatiques ou se présentant sous la forme de lamelles dans les orthopyroxènes exsolvés sont globalement de type augite (Figure IV.06). Ils sont plus riches en Mg# que les clinopyroxènes présents dans le basalte hôte et ont une composition en Al_2O_3 beaucoup plus basses (entre 0.2 et 6 wt%) – Figure IV.07.

Enfin, les clinopyroxènes situés dans les zones d'interaction entre le xénolite et le basalte hôte ont une composition intermédiaire entre celle des clinopyroxènes dans le basalte (type

diopside, riche en Al_2O_3 et avec un faible Mg#) et celle des clinopyroxènes situés dans les veines métasomatiques (type augite, pauvre en Al_2O_3 et fort Mg#) – Figure IV.06 et IV.07.

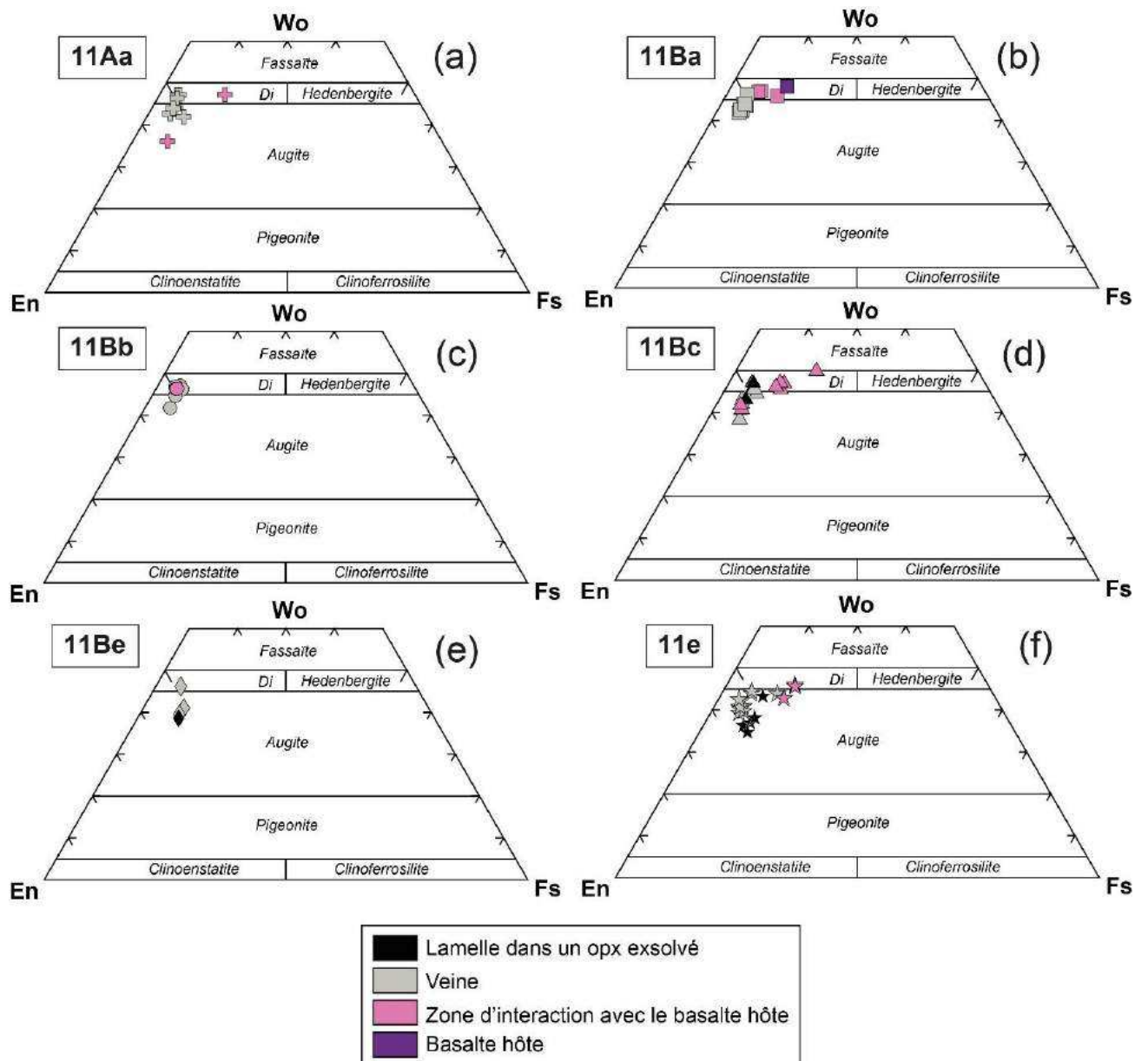


Figure IV.06 : Diagrammes ternaires représentant les proportions molaires d'enstatite (Mg), wollastonite (Ca) et ferrosilite (Fe) pour les clinopyroxènes analysés dans les xénolites de Grenade.

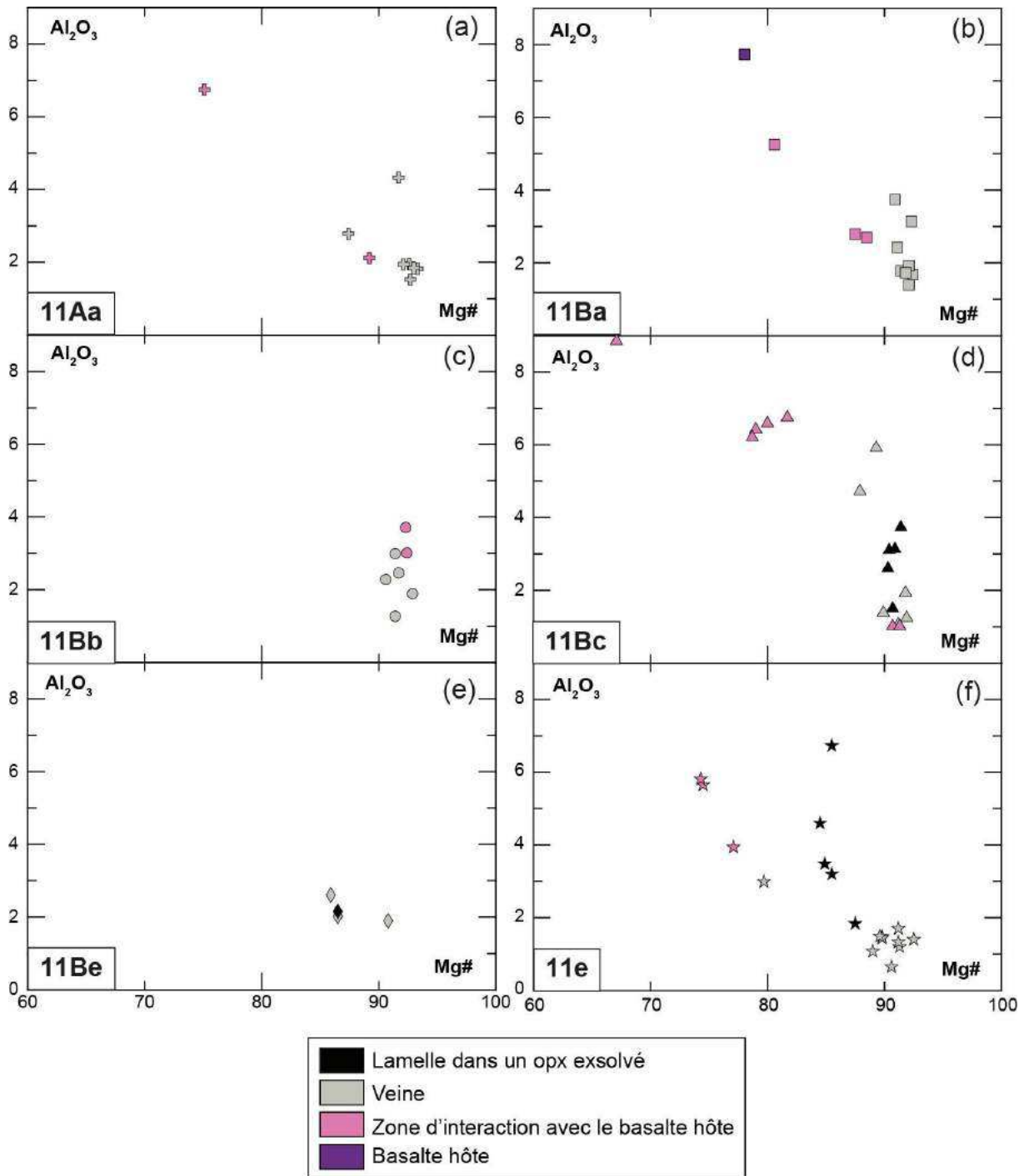


Figure IV.07 : Variations des compositions en Al_2O_3 (wt%) et Mg# des clinopyroxènes analysés dans les xénolites de Grenade.

IV.3.1.4 - Plagioclase

Les plagioclases ont été analysés dans quatre échantillons (11Aa, 11Ba, 11Bc et 11e). Ils sont présents dans certaines veines métasomatiques, dans les zones d'interaction entre le xénolite et le basalte hôte et en inclusion dans certains minéraux (clinopyroxène). Leur composition est représentée dans la figure IV.08.

Les plagioclases situés dans le basalte hôte ont une forte teneur en An (An_{83}). Les plagioclases situés dans les veines métasomatiques sont beaucoup plus sodiques (An_{41-63}) et sont de type andésine à labradorite. Enfin, les plagioclases situés dans les zones d'interaction entre le xénolite et le basalte hôte ont une composition intermédiaire entre les compositions riches en anorthite du basalte hôte et les compositions plus sodiques dans les veines métasomatiques.

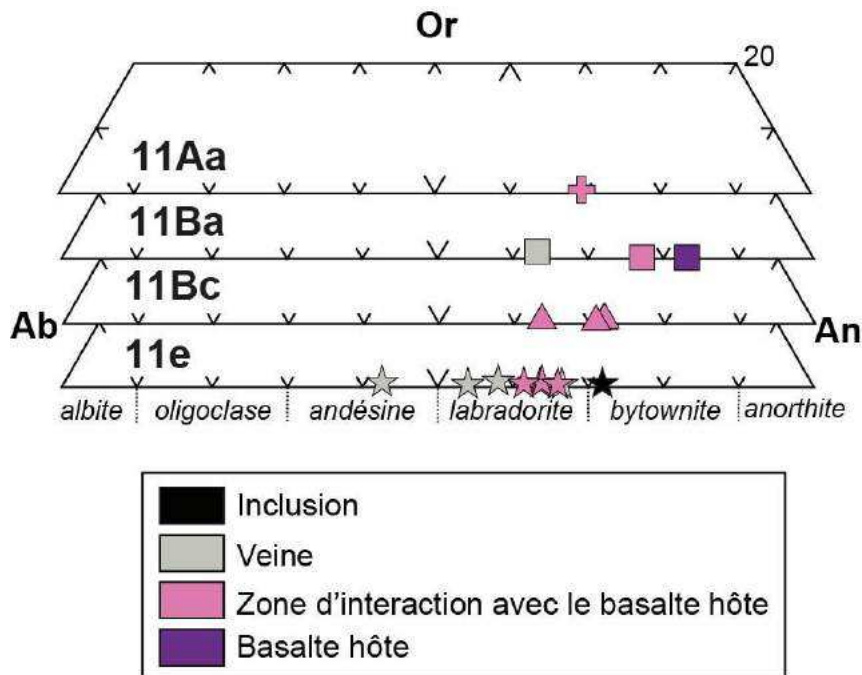


Figure IV.08 : Diagrammes ternaires représentant les proportions molaires d'albite (Na), anorthite (Ca) et orthoclase (K) dans les plagioclases analysés dans les xénolites de Grenade.

IV.3.1.5 - Spinelle

Deux types principaux de spinelles sont observés dans les xénolites mantelliques. Des spinelles riches en aluminium et pauvres en Cr qui forment des cristaux larges (échantillons 11Bb et 11Bc – Figure IV.05c,e). Ils sont systématiquement entourés de petits cristaux de spinelles chromifères. Ces spinelles chromifères constituent le deuxième type de spinelle observé. Ils sont présents autour des spinelles alumineux, dans les veines métasomatiques, dans

les zones d'interaction entre le xénolite et le basalte hôte ou en inclusion dans certains minéraux (pyroxènes essentiellement). Les compositions de ces spinelles sont représentées dans la figure IV.09. Dans le basalte hôte, les spinelles ont un faible Mg# (40) et un fort Cr# (62.5). Les spinelles chromifères situées dans les veines métasomatiques ont globalement un Mg# plus élevé que ceux mesurés dans le basalte hôte (entre 50 et 65) et ont des teneurs en Cr# très variables. Les spinelles alumineux retrouvés dans les échantillons 11Bb et 11Bc (Figure IV.05c,e) ont un Mg# élevé (entre 65 et 70) et ont un Cr# plus bas que ceux mesurés dans les spinelles des veines métasomatiques.

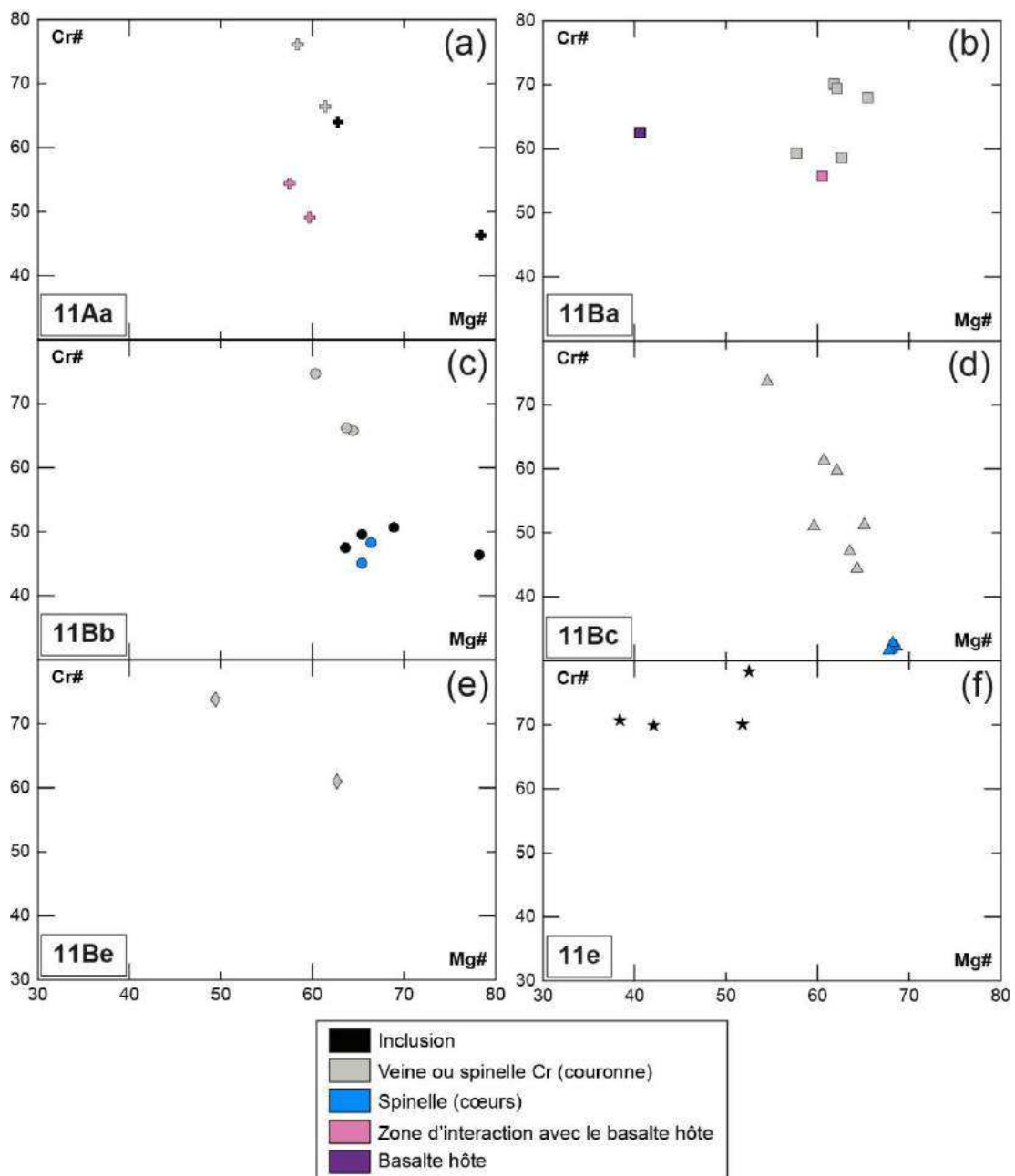


Figure IV.09 : Variations du Cr# et du Mg# dans les spinelles analysés dans les xénolites de Grenade

IV.3.1.6 - Autres minéraux

Dans l'échantillon 11Aa, des observations réalisées à l'aide d'un dispositif de cathodoluminescence ont permis de mettre en évidence la présence d'apatite (Figure IV.11b). Des analyses semi-quantitatives en EDS ont confirmé qu'il s'agissait de fluoro-apatite. Ces apatites sont situées près des veines (liquide silicaté + clinopyroxène + spinelles ; Figure IV.11a).

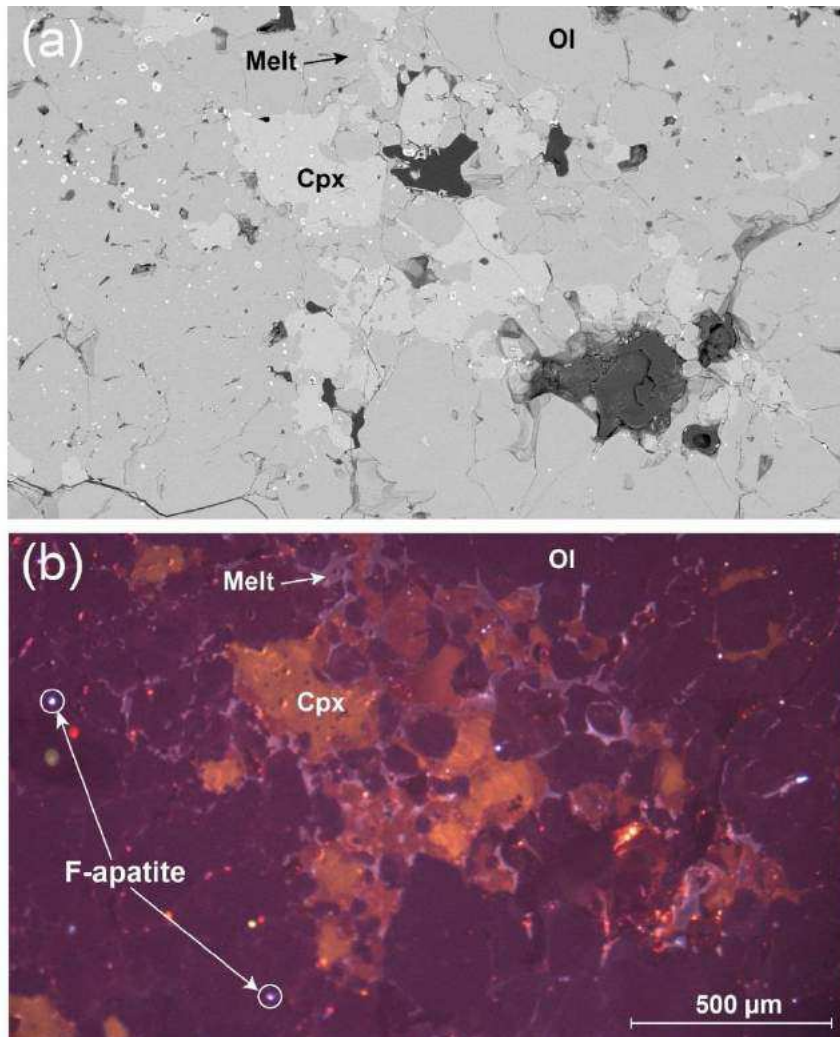


Figure IV.10 : (a) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon 11Aa ; (b) Observation avec un dispositif de cathodoluminescence de l'échantillon 11Aa qui met en évidence la présence de fluoro-apatites.

IV.3.2 - Liquides silicatés

Les compositions des liquides silicatés se retrouvent dans les tableaux de l'annexe 5.

Les liquides silicatés mesurés dans les xénolites mantelliques ont des teneurs en SiO_2 très variables (entre 55 et 72 wt%). Les liquides enregistrés dans les échantillons 11Ba, 11Bb, 11Bc et 11Be sont de type calco-alcalin (Figure IV.11b). Ils ont une composition andésitique pour l'échantillon 11Bb ($\text{SiO}_2 \sim 58 - 63 \text{ wt\%}$; $\text{CaO} \sim 7-8 \text{ wt\%}$; $\text{Na}_2\text{O} \sim 3.5 - 4.0 \text{ wt\%}$ et Mg\# compris entre 60 et 65). Pour les échantillons 11Ba, 11Bc et 11Be, ils sont majoritairement de composition dacitique. Pour deux échantillons (11Aa et 11e), les liquides sont particulièrement riches en SiO_2 ($> 68 \text{ wt\%}$) et ont une composition de type trachyte à rhyolithe. Ils sont beaucoup plus riches en alcalins que les liquides silicatés dans les autres xénolites (Figures IV.11a et IV.12b) et particulièrement en potassium (Figure IV.11b). Ces liquides silicatés appartiennent aux séries calco-alcalines riches en potassium (Figure IV.11b). Ils ont un Mg\# plus bas que dans les liquides des autres xénolites et sont également plus pauvres en CaO ($< 3 \text{ wt\%}$ contre une gamme comprise entre 4 et 12 wt% pour les liquides silicatés des autres xénolites).

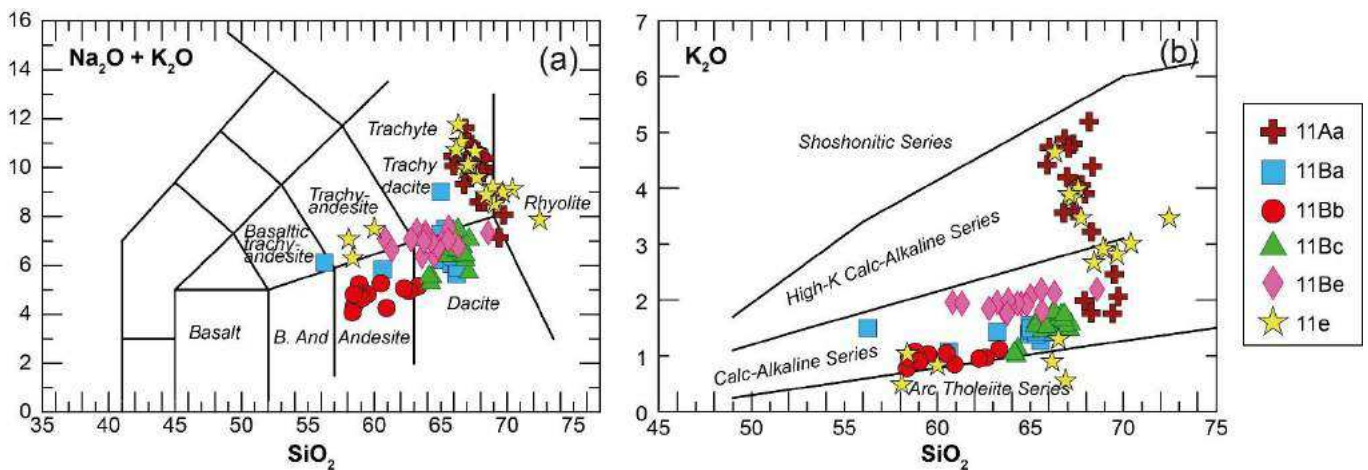


Figure IV.11 : Compositions des liquides silicatés interstitiels mesurés dans les xénolites de Grenade. (a) Diagramme TAS (Alcalins vs. silice ; d'après Le Bas et al., 1986). (b) Diagramme K_2O vs. SiO_2 d'après Peccerillo & Taylor (1976).

Les liquides silicatés enregistrés dans les xénolites 11Aa et 11e ont une composition de type trondhémite à granite (Figure IV.12a) et sont globalement légèrement hyperalumineux ($A/\text{CNK} > 1$). Alors que les liquides silicatés enregistrés dans les autres échantillons ont des compositions allant des trondhémites aux tonalites et sont systématiquement métalumineux (Figure IV.12).

Les teneurs en soufre dans les liquides silicatés sont comprises entre 0 et 850 ppm (moyenne : 250 ppm S). Les teneurs en Cl sont comprises entre 0 et 4500 ppm (moyenne : 1570 ppm Cl). Les teneurs en F sont comprises entre 0 et 2200 ppm (moyenne : 1040 ppm F). On n'observe pas de différence majeure dans la répartition des éléments volatils entre les liquides de composition andésitique à dacitique et les liquides plus riches en SiO_2 .

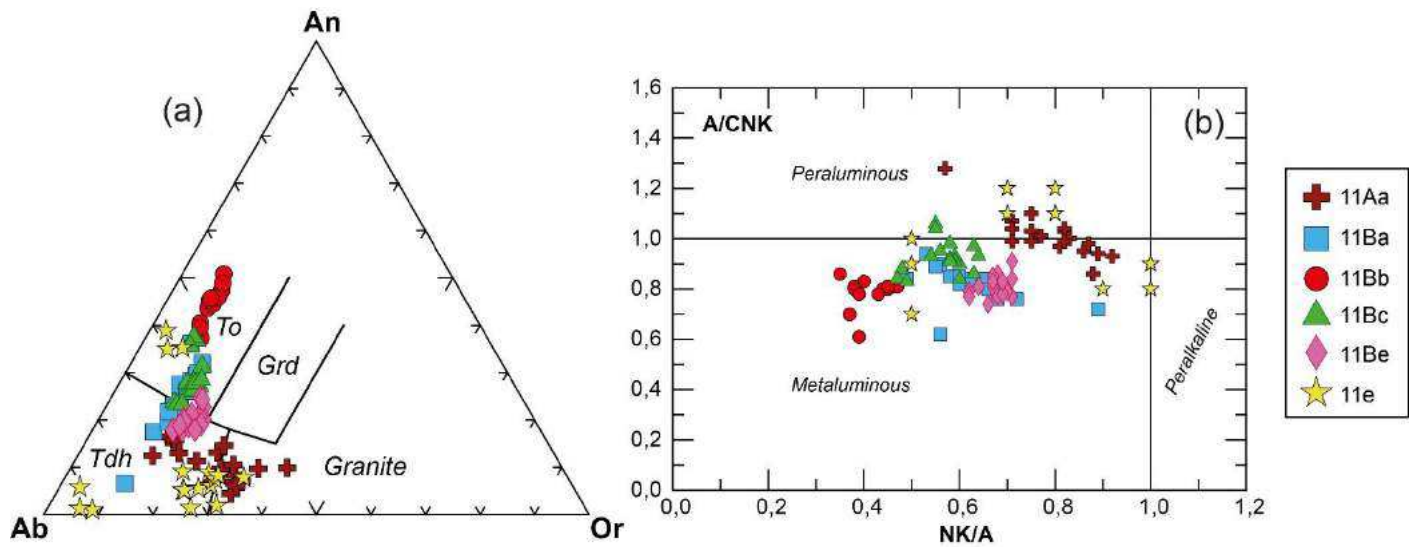


Figure IV.12 : Composition en éléments majeurs des liquides silicatés interstitiels mesurés dans les xénolites de Grenade. (a) Triangle normatif Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (b) Variations du rapport A/CNK $[Al/(2Ca+Na+K)]$ en fonction du rapport NK/A $[(Na+K)/Al]$ en mols. Abréviations : To (tonalite) ; Grd (granodiorite) ; Tdh (trondhémite).

IV.4 Discussion

Les liquides silicatés de deux échantillons (11 Aa et 11e) se distinguent des autres liquides analysés par leur richesse en SiO_2 (> 67 wt%) et en alcalins (Figure IV.11). Ces liquides sont de composition trondhémitique à granitique (Figure IV.12a) et peuvent être légèrement hyperalumineux (Figure IV.12b).

Pour expliquer l'origine de ces liquides trondhémitiques et granitiques, nous pouvons explorer deux hypothèses :

- **1^{ère} hypothèse** : appartenance à la série de différenciation des magmas de Grenade ?

Cette hypothèse est illustrée dans la figure IV.13. On observe que la série volcanique de Grenade s'étend depuis les basanites/basaltes vers les dacites (Arculus, 1973; Devine, 1995; Graham, 1980; Sigurdsson *et al.*, 1973; Thirlwall *et al.*, 1994, 1996; Turner *et al.*, 1996; Woodland *et al.*, 2002). Aucune rhyolithe n'a été repérée à Grenade. Les liquides enregistrés dans les échantillons 11Aa et 11e n'ont donc pas d'équivalent dans la série de différenciation de magmas de Grenade.

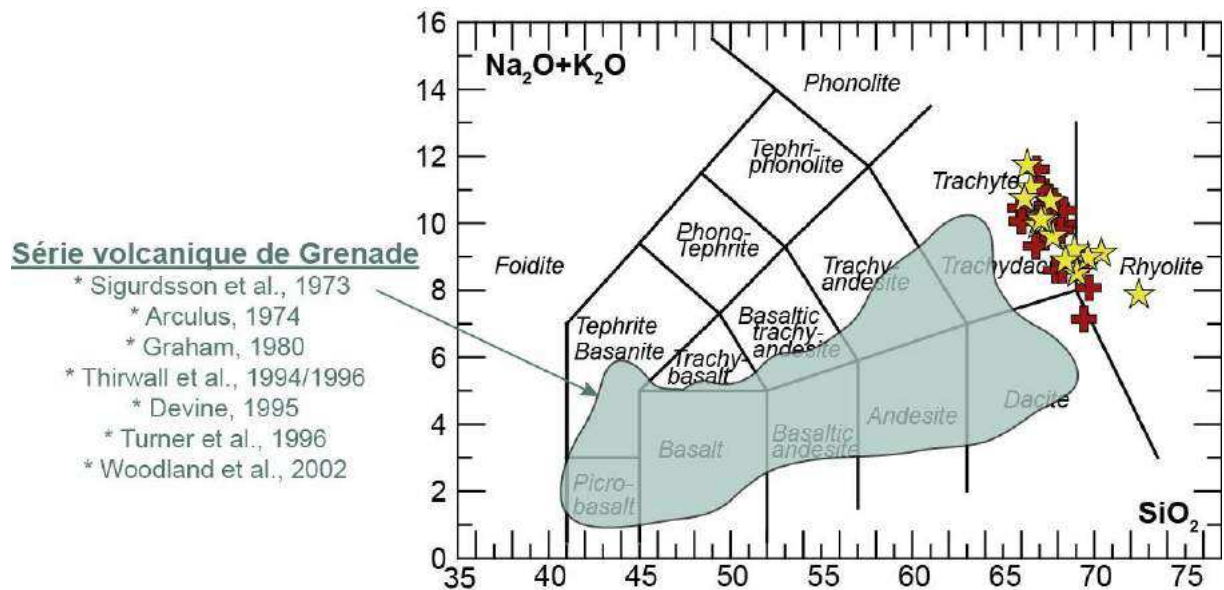


Figure IV.13 : Représentation de la série volcanique de Grenade (des basanites/basaltes aux dacites/trachydacites) et des liquides silicatés interstitiels les plus riches en silice ($\text{SiO}_2 > 67 \text{ wt}\%$; échantillons 11Aa et 11e).

- **2^{ème} hypothèse** : agent métasomatique provenant de la fusion de lithologies du slab ?

Cette hypothèse est illustrée dans la figure IV.14. Les liquides silicatés enregistrés dans les échantillons 11Aa et 11e ont une composition trondhjémitique à granitique (Figure IV.14a). Ils peuvent, à ce titre, dériver de liquides silicatés issus de la fusion de sédiments subduits variablement enrichis en éléments volatils à haute pression (2.5 – 3.5 GPa). Les liquides silicatés obtenus lors des expériences de fusion du sédiment pélitique B12a (Chapitre III ; Figure IV.14b) les plus proches des compositions des liquides enregistrés dans les échantillons 11Aa et 11e sont ceux produits entre 750 et 800°C. Cette piste reste à explorer en détail en investiguant les teneurs en éléments en traces.

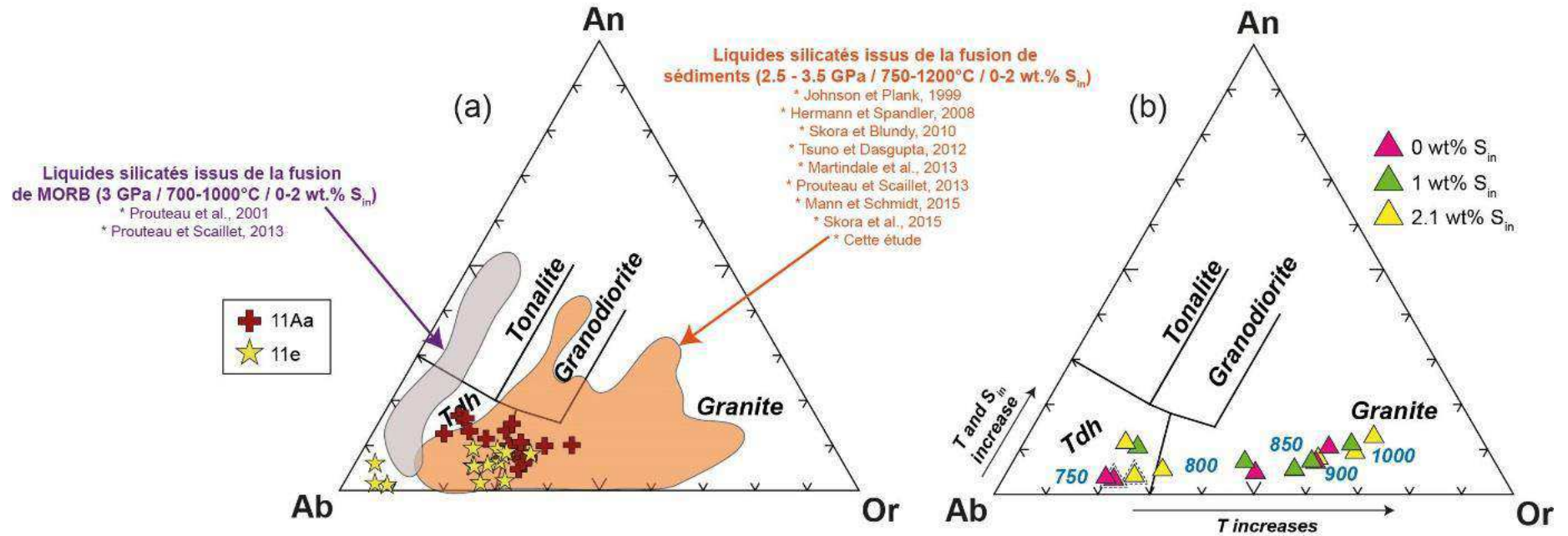


Figure IV.14 : Triangles normatifs Ab (albite Na) – An (anorthite Ca) – Or (orthose K). (a) Représentation des domaines de compositions des liquides expérimentaux produits lors de la fusion de lithologies subduites variablement enrichis en soufre (MORB et sédiments) et représentation des compositions des liquides silicatés interstitiels des échantillons 11Aa et 11e. (b) Représentation des compositions des liquides silicatés obtenus lors des expériences de fusion B12a + S (Chapitre III).

CHAPITRE V : SYNTHÈSE GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse était de contraindre le devenir des sédiments subduits variablement enrichis en soufre dans des conditions P-T correspondant à la position moyenne du toit de la plaque plongeante sous un arc volcanique (P : 3 GPa ; T : 650 – 1000°C) et dans des conditions relativement oxydantes ($f_{O_2} \sim NNO$).

Dans le chapitre III, nous avons contraint expérimentalement le devenir de sédiments naturels (pélite et marne) non dopés en éléments en traces et variablement enrichis en éléments volatils (H₂O, CO₂, S, Cl, F).

Pour le sédiment pélitique, la fusion hydratée produit des liquides silicatés de composition trondhjémitique (750°C) à granitique (T ≥ 800°C) globalement hyperalumineux en équilibre avec un résidu constitué de grenat + disthène ± phengite ± quartz + rutile (traces : sulfures, zircon, monazite, carbonates et phases riches en Cl) en accord avec les travaux antérieurs (e.g. Hermann and Spandler, 2008; Johnson and Plank, 1999; Mann and Schmidt, 2015; Skora and Blundy, 2010). L'ajout de soufre dans le système pélitique dans des conditions de f_{O_2} proches du tampon NNO a les effets suivants :

- **RELATIONS DE PHASES** : La **précipitation de sulfures** (pyrrhotite) conduit à une diminution de la quantité de fer disponible dans le système. Il en résulte une **augmentation globale du Mg#** dans les liquides silicatés et les phases ferromagnésiennes (grenat, micas). Cette augmentation a un effet majeur sur les relations de phases. Ainsi, **la proportion de grenat diminue fortement** avec l'ajout de soufre pour toute la gamme de température étudiée. **L'orthopyroxène apparaît** dans les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} à 850 et 900°C. La **proportion de disthène augmente** avec l'ajout de soufre pour toute la gamme de température étudiée. A 750 et à 800°C, **la phengite se déstabilise progressivement au profit de la biotite**. La **proportion de micas (biotite ± phengite) augmente** avec l'ajout de soufre.
- **ELEMENTS MAJEURS** : Compte tenu de l'impact du soufre sur les relations de phases, **les liquides silicatés deviennent plus potassiques** (K/Na augmente) avec l'ajout de soufre (surtout à 900 et 1000°C). Les **teneurs en Al₂O₃, MgO et CaO** augmentent alors que les **teneurs en FeO* et alcalins diminuent**. La **teneur en pyrope des grenats augmente fortement**.

- **TRANSPORT DU SOUFRE DANS LES LIQUIDES SILICATES** : Les liquides silicatés produits lors de la fusion du sédiment pélitique ont une **teneur maximum de 1040 ppm S** (soit des teneurs légèrement inférieures à celles obtenues lors de la fusion de MORB ; Figure III.49 ; Prouteau & Scaillet, 2013 ; Jago & Dasgupta, 2014). La solubilité du soufre dans les liquides silicatés est grandement affectée par les conditions de fugacité en oxygène (conformément aux études de Jago & Dasgupta, 2014 et Prouteau & Scaillet, 2013). La température a un effet négligeable sur les teneurs en soufre dans les liquides silicatés. **La majeure partie du soufre (~ 85-90 %) reste stockée au sein des sulfures** et, dans une moindre mesure, au sein de la monazite. **Les résultats préliminaires montrent que du soufre oxydé (S^{6+}) est dissous au sein des liquides silicatés.**
- **ELEMENTS EN TRACES** : Le fractionnement des terres rares dans les verres silicatés par rapport au sédiment de départ est fortement affecté par la déstabilisation du grenat. On observe **une diminution de l'amplitude du fractionnement des REE dans les liquides silicatés (par rapport au sédiment de départ)**. Pour les expériences dopées à 2.1 wt% S_{in} , les HREE ne sont pas fractionnés dans les liquides silicatés par rapport au sédiment de départ. On observe également une **diminution de $D_{Th/U}$** entre le liquide silicaté et le sédiment de départ avec l'ajout de soufre (lié à la diminution de la proportion de grenat dans lequel $D_U > D_{Th}$). L'effet du soufre sur le partage des éléments en traces est particulièrement marqué à basse température ($T < 850^\circ C$) lorsque les expériences sont saturées en monazite et en micas (phengite, biotite). Dans la phengite, Nb est compatible et $D_{Ba} > D_{Rb}$. Dans la biotite, Nb est incompatible et $D_{Rb} > D_{Ba}$. Par conséquent, on observe une **augmentation de Nb/Nb*** et une **diminution de $D_{Rb/Ba}$** dans le liquide silicaté par rapport au sédiment de départ avec l'ajout de soufre. Dans les systèmes dopés en soufre, une substitution se produit au sein de la monazite (Chakhmouradian & Mitchell, 1999) : les teneurs en LREE (La, Ce, Nd) et P_2O_5 alors que les teneurs en S et de CaO augmentent. Aussi, on observe une forte **diminution de $D_{Th/La}$** dans les liquides silicatés (par rapport au sédiment de départ) avec l'ajout de soufre.

Pour le sédiment marneux, la fusion hydratée a permis d'obtenir des liquides silicatés de composition granodioritique (sodique) métalumineux à légèrement hyperalumineux (proches des compositions obtenues par Tsuno and Dasgupta, 2012) en équilibre avec un résidu constitué de grenat \pm clinopyroxène \pm épidote \pm quartz \pm disthène + rutilite (traces : carbonates).

L'ajout de soufre dans le système marneux dans des conditions de fO_2 proches du tampon NNO a les effets suivants :

- **RELATIONS DE PHASES** : Comme pour la pépite, **la précipitation de sulfures** (pyrrhotite) conduit à une diminution de la quantité de fer disponible dans le système. Il en résulte une **augmentation globale du Mg#** dans les liquides silicatés et les phases ferromagnésiennes (grenat, pyroxènes, épidote, amphibole). Cette augmentation a un effet majeur sur les relations de phases. La **proportion de grenat diminue** avec l'ajout de soufre pour toute la gamme de température étudiée. **L'orthopyroxène apparaît** à 900°C pour les expériences dopées en soufre. **La proportion de disthène augmente** pour toute la gamme de température étudiée avec l'ajout de soufre. A 800°C, la **proportion d'épidote diminue avec l'ajout de soufre au profit du clinopyroxène et de l'amphibole**.
- **ELEMENTS MAJEURS** : Compte tenu de l'impact du soufre sur les relations de phases, les **teneurs en TiO_2 , Al_2O_3 et MgO augmentent dans les liquides silicatés** avec l'ajout de soufre alors que la **teneur en FeO^* diminue**. La **teneur en pyrope augmente dans les grenats** et la **teneur en enstatite augmente dans les pyroxènes**.
- **TRANSPORT DU SOUFRE DANS LES LIQUIDES SILICATES** : les liquides silicatés sont **relativement riches en soufre (jusqu'à 2985 ppm S)** mais leurs teneurs restent inférieures à celles obtenues dans les liquides silicatés produits par la fusion de MORB (Prouteau & Scaillet, 2013 ; Jego & Dasgupta, 2014) et la teneur en soufre dans les liquides silicatés augmente légèrement avec l'augmentation de la température.
- **ELEMENTS EN TRACES** : Comme pour la pépite, le fractionnement des terres rares dans les liquides silicatés par rapport au sédiment de départ est fortement affecté par la diminution du grenat avec l'ajout de soufre. Aussi, on observe une **diminution des rapports LREE/MREE et LREE/HREE dans les liquides silicatés avec l'ajout de soufre** et les HREE ne sont pas fractionnées dans les liquides silicatés (par rapport au sédiment de départ) pour les expériences dopées à 2 wt% S_{in} . L'effet du soufre sur le fractionnement des éléments en traces dans les liquides silicatés (par rapport au sédiment de départ) est notable surtout à 800°C lorsque l'épidote et/ou l'amphibole sont présentes. Dans l'épidote, $D_U > D_{Th}$ alors que dans l'amphibole $D_{Th} > D_U$. Par conséquent, lorsque le système s'enrichit en soufre et que l'épidote se déstabilise au profit de l'amphibole, **le rapport Th/U diminue fortement** dans les liquides silicatés. **Le rapport Ba/Th augmente à 800°C avec l'ajout de soufre** du fait de l'influence

grandissante de l'amphibole. Enfin, le **rapport Th/La diminue avec l'ajout de soufre à 800°C** à cause de la diminution de la proportion d'épidote.

Dans le chapitre IV, nous avons mis en évidence la présence de certains liquides très riches en silice (> 67 wt% SiO₂) piégés au sein de xénolites mantelliques représentatifs du manteau sub-arc sous l'île de Grenade (arc des Petites Antilles). Les liquides les plus enrichis en silice sont de composition trondhjémitique à granitique et sont globalement hyperalumineux (A/CNK jusqu'à 1.23). Nous avons formulé l'hypothèse que ces liquides interstitiels pourraient correspondre à des agents métasomatiques dérivés des sédiments subduits à haute pression.

Nous pouvons utiliser les résultats obtenus dans cette thèse (récapitulés ci-dessus) pour quantifier la contribution des liquides silicatés dérivés de la fusion des sédiments subduits dans la source mantellique des magmas antillais.

Dans le chapitre I, nous avons évoqué que la diversité de composition des basaltes d'arc phanérozoïques pouvait s'expliquer par la contribution de trois pôles (Ellam and Hawkesworth, 1988; Elliott, 2003; McDermott et al., 1993) : (1) coin mantellique (type DMM), (2) un composant avec un fort Ba/Th mais peu fractionné pour les terres rares présenté comme étant la contribution d'un fluide/melt dérivant de la croûte océanique altérée (Carter et al., 2015; Elliott, 2003) ou un liquide silicaté dérivé de la fusion de sédiments carbonatés laissant un résidu constitué d'épidote mais dépourvu de phengite (Skora et al., 2015), (3) un composant avec un faible Ba/Th mais fortement fractionné pour les terres rares présenté comme étant un fluide/melt dérivé des sédiments (Fig V.01).

Dans le cas des Petites Antilles, seules les certaines îles du nord et centrales montrent une très légère augmentation de leur rapport Ba/Th. Les basaltes émis dans les îles du sud (Grenade et Grenadines) ont un faible Ba/Th et présentent de forts fractionnements en terres rares par rapport aux îles du nord et aux îles centrales (forts La/Sm et Ce/Yb). Les liquides silicatés produits lors de la fusion du sédiment pélitique B12a (Chapitre III) présentent un fort La/Sm_N (entre 2.5 et 7 ; ce rapport diminue avec l'ajout de soufre) et un faible rapport Ba/Th (Figure V.01a). Les liquides silicatés produits lors de la fusion du sédiment marneux B4 présentent un rapport La/Sm_N légèrement plus bas que dans la pélite (~ 3). Le rapport Ba/Th dans ces liquides augmentent avec la diminution de la température (influence de l'épidote et de l'amphibole). Les liquides silicatés obtenus dans le cadre de l'étude de Skora et al. (2015)

présentent des rapports La/Sm_N variables (entre 1 et 7). L'influence de l'épidote dans certaines charges conduit à une augmentation du rapport Ba/Th .

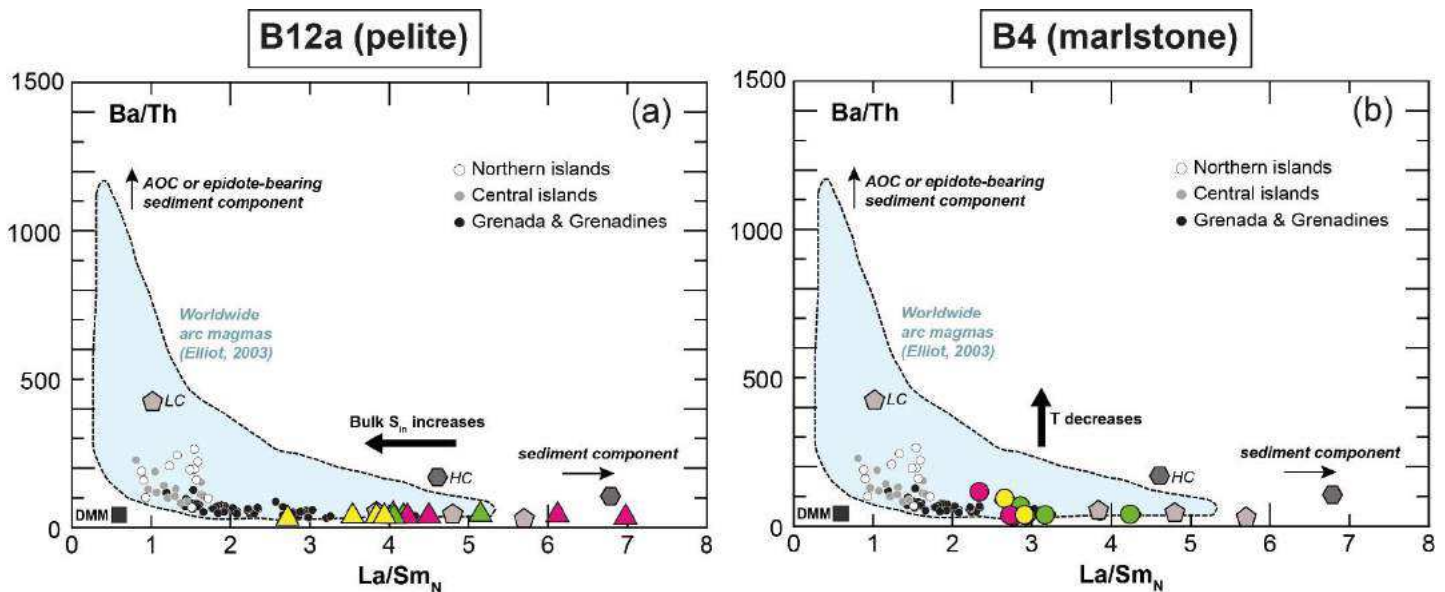


Figure V.01 : Diagrammes Ba/Th vs La/Sm (normalisé au manteau primitif selon McDonough & Sun, 1995). Le diagramme et la compilation des magmas d'arc (zone bleu clair) sont issus de l'article d'Elliot (2003). Nos verres expérimentaux (légende comme dans le chapitre III : rose (0 wt% S_{in} ; vert : 1 wt% S_{in} ; jaune : 2 wt% S_{in}) obtenus lors de la fusion de la pélite (B12a) et de la marne (B4) sont représentés conjointement avec les verres expérimentaux obtenus dans l'étude de Skora et al. (2015) sur la fusion de sédiments variablement carbonatés (LC et HC ; 3 GPa ; 850 – 1100°C) issus du site 144 (Petites Antilles). DMM = Depleted Mantle MORB (Workman & Hart, 2005) ; AOC = Altered Oceanic Crust. Seuls les basaltes des Petites Antilles les plus mafiques ($\text{MgO} > 6 \text{ wt}\%$) sont représentés sur les diagrammes. La compilation a été obtenue à partir du site georoc (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de> ; site consulté en février 2015).

Nous avons vu dans le chapitre IV que les basaltes des îles du sud (Grenade et Grenadines) sont également caractérisés par des rapports élémentaires élevés pour Ta/Zr , Th/La , Sr/Y . D'un point de vue isotopique, ils présentent une signature faiblement radiogénique en $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et une signature fortement radiogénique en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ par rapport aux IAB des îles centrales et du nord. Ces caractéristiques montrent une influence grandissante de la contribution d'un composant crustal dans la source mantellique depuis le nord vers le sud de l'arc des Petites Antilles.

Notre étude a permis de déterminer la composition des liquides silicatés produits lors de la fusion d'une pélite (échantillon B12a) et d'une marne (échantillon B4) provenant de la Barbade. Des expériences de fusion sur des sédiments variablement carbonatés du site 144 (LC : 144-38 ; HC : 144-16 ; Petites Antilles) ont été réalisées dans le cadre de l'étude de Skora et al. (2015) Il est donc possible de réaliser des modèles de mélange (suivant la méthode de

calcul de Albarède, 1996) pour quantifier la contribution des liquides silicatés provenant des sédiments subduits des Petites Antilles à partir des données de ces différentes études.

Les magmas mafiques ($\text{MgO} > 6 \text{ wt\%}$) des Petites Antilles sont reportées dans un diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. Th/La (Figure V.02). On postule que la composition de ces magmas résulte principalement du mélange entre 2 pôles : un pôle mantellique (de type DMM ; Workman and Hart, 2005) ayant une signature fortement radiogénique en Nd (0.5131) et un bas rapport Th/La (0.04) et un pôle correspondant à l'agent métasomatique avec une faible signature radiogénique en Nd et un fort rapport Th/La. Pour ce deuxième pôle, nous testons les liquides silicatés obtenus à partir des quatre compositions de sédiments subduits aux Antilles (B12a, B4, 144-38 et 144-16) qui ont fait l'objet d'études expérimentales. Les rapports isotopiques (Nd) des sédiments subduits aux Petites Antilles, dont ces quatre échantillons (B12a, B4, 144-38 et 144-16), ont été obtenus dans le cadre de la thèse de Marion Carpentier (Carpentier, 2007; Carpentier *et al.*, 2008). Les rapports $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ et Th/La ont été choisis car ils ne fractionnent pas lors des processus de fusion ayant lieu dans le manteau (e.g. Plank, 2005) et permettent donc de tracer la source des magmas.

Pour le modèle de mélange impliquant les liquides silicatés produits par la fusion de la pépite B12a à 3 GPa (Figure V.02a) : le rapport Th/La dans le liquide silicaté est élevé à 750°C (car l'expérience est saturée en monazite) et ce rapport diminue avec la température et l'ajout de soufre. Une contribution comprise entre 1 et 3 % de liquides silicatés issus de la fusion de la pépite (0 à 1 wt% S_{in}) à 750°C dans une source mantellique appauvrie permet de reproduire la majorité des compositions des laves du sud de l'arc (Grenade et Grenadines ; Figure V.02a). Les liquides silicatés obtenus à plus haute température ($T > 750^\circ\text{C}$) présentent un rapport Th/La légèrement trop bas pour expliquer les compositions des laves du sud de l'arc (Grenade et Grenadines). Une faible contribution de ces liquides ($< 1 \%$) dans le manteau appauvri permet de reproduire les caractéristiques de certaines laves des îles centrales et du nord de l'arc (Figure V.02a).

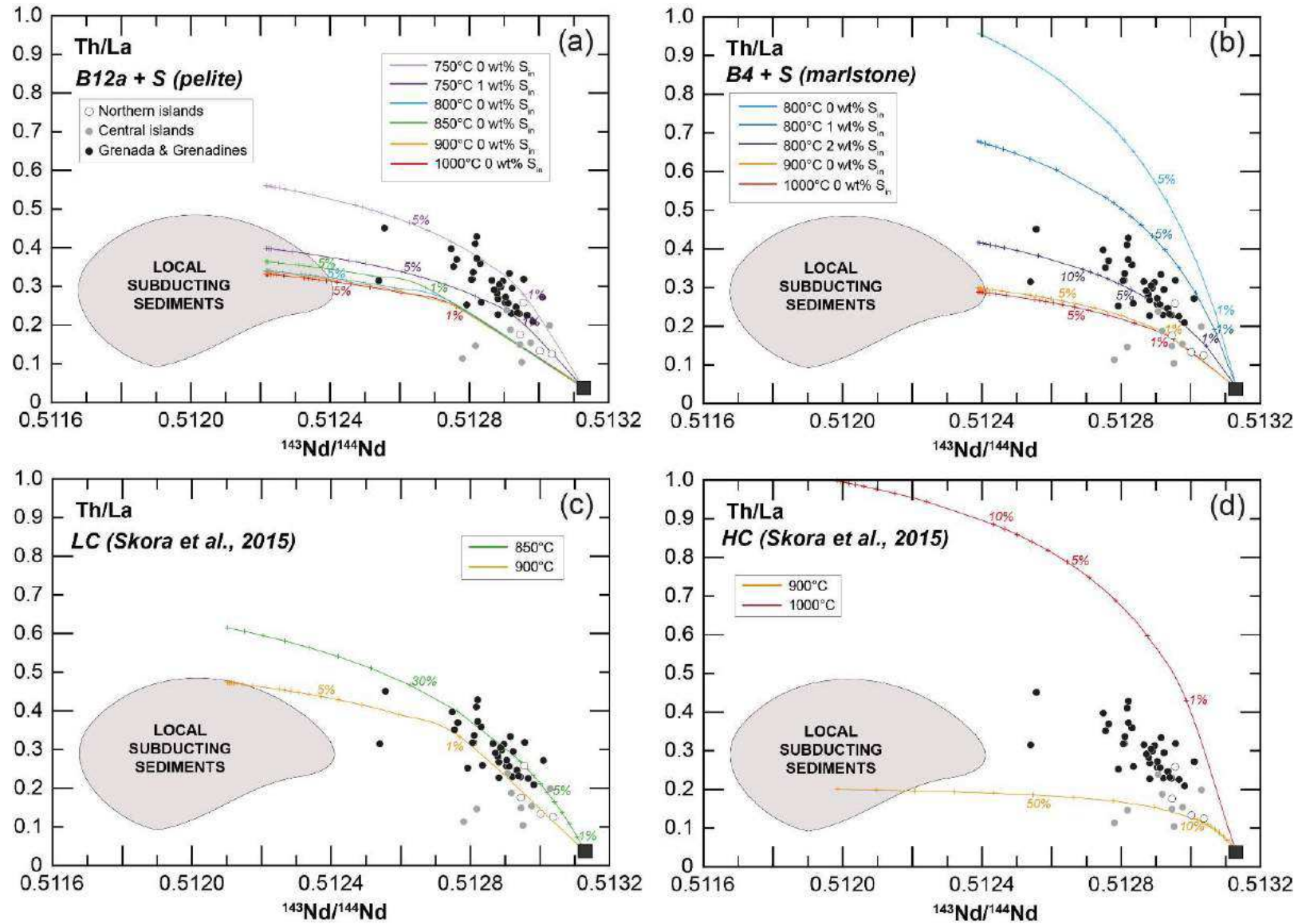


Figure V.02 : Modèles de mélange Th/La vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ calculés d'après Albarède (1996) entre le pôle DMM (Workman & Hart, 2005) et les compositions obtenues expérimentalement pour les liquides silicatés issus de la fusion des sédiments antillais (Barbade pour cette étude ; Site 144 pour Skora et al., 2015). Seuls les basaltes des Petites Antilles les plus mafiques ($\text{MgO} > 6 \text{ wt\%}$) sont représentés sur les diagrammes. La compilation a été obtenue à partir du site georoc (<http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de> ; site consulté en février 2015). La compilation des sédiments entrant en subduction aux Petites Antilles est issue de Carpentier et al. (2008).

Pour le modèle de mélange impliquant les liquides silicatés produits par la fusion de la marne B4 à 3 GPa (Figure V.02b) : le rapport Th/La dans le liquide silicaté est très élevé à 800°C (car le résidu de fusion contient de l'épidote) et ce rapport diminue avec la température et l'ajout de soufre. Le liquide silicaté obtenu à 800°C dans le système non dopé en soufre à 800°C ne peut pas représenter le pôle sédimentaire car son rapport Th/La est beaucoup trop élevé (Figure V.02b). Une contribution comprise entre 1 et 10 % de liquides silicatés issus de la fusion de la marne riche en soufre (1 à 2 wt% S_{in}) à 800°C dans une source mantellique appauvrie permet de reproduire la majorité des compositions des laves du sud de l'arc (Grenade et Grenadines ; Figure V.02b). Comme pour la pépite, les liquides silicatés obtenus à plus haute température ($T > 800^\circ\text{C}$) présentent un rapport Th/La légèrement trop bas pour expliquer les compositions de la majorité des laves du sud de l'arc (Grenade et Grenadines). Une contribution inférieure à 3 % de ces liquides (900 et 1000°C) dans le manteau appauvri permet de reproduire les caractéristiques de certaines laves des îles centrales et du nord de l'arc (Figure V.02b).

Pour le modèle de mélange impliquant les liquides silicatés produits par la fusion du sédiment faiblement carbonaté (LC ou 144-38 ; Skora et al., 2015) à 3 GPa (Figure V.02c) : le rapport Th/La dans le liquide silicaté est relativement élevé à 850°C (car le résidu de fusion contient de l'épidote) et ce rapport diminue avec la température. L'hyperbole de mélange entre liquide silicaté obtenu à 850°C et le pôle DMM reproduit bien la tendance de composition des laves du sud de l'arc (Grenade et Grenadines), cependant, le pourcentage de contribution estimé (entre 6 et 20 %) semble légèrement excessif. L'hyperbole de mélange entre le pôle DMM et le liquide silicaté produit à 900°C permet de reproduire les compositions de certaines laves du sud ainsi que celles des laves des îles centrales et du nord. La contribution est inférieure à 1 % (Figure V.02c).

Pour le modèle de mélange impliquant les liquides silicatés produits par la fusion du sédiment fortement carbonaté (HC ou 144-16 ; Skora et al., 2015) à 3 GPa (Figure V.02d) : le rapport Th/La du liquide silicaté produit à 900°C est très bas alors que le rapport Th/La du liquide silicaté produit à 1000°C est excessivement haut. L'hyperbole de mélange entre le pôle DMM et le liquide silicaté produit à 900°C peut reproduire la tendance des laves des îles centrales et du nord, cependant la contribution de liquide silicaté est beaucoup trop élevée (entre 8 et 30 %). L'hyperbole de mélange entre le pôle DMM et le liquide silicaté produit à 1000°C ne reproduit pas du tout les compositions des laves de l'arc des Petites Antilles (Th/La trop élevé).

Les liquides silicatés les plus probables pour représenter le pôle sédimentaire (agent métasomatique) et expliquer la variabilité des laves antillaises (en particulier pour les îles du sud) sont :

- Les liquides silicatés produits à 750°C (entre 1 et 3 % de contribution dans le manteau appauvri) à partir d'une composition pélitique de type B12a modérément riche en soufre (0 à 1 wt% S_{in})
- Les liquides silicatés produits à 800°C (entre 1 et 10 % de contribution dans le manteau appauvri) à partir d'une composition marneuse de type B4 enrichie en soufre (1 à 2 wt% S_{in})
- Les liquides silicatés produits à 900°C (< 1 % de contribution dans le manteau appauvri) à partir d'un sédiment faiblement carbonaté de type LC

Les proportions calculées (< 1 à 10 %) ci-dessus rentrent dans la gamme des proportions de sédiments estimées par des études antérieures pour expliquer la contribution des sédiments dans la source des magmas des îles du sud des Petites Antilles (entre 0.2 et 15 % ; Carpentier *et al.*, 2008; DuFrane *et al.*, 2009; Plank, 2005; Thirlwall *et al.*, 1996; Turner *et al.*, 1996).

Le modèle numérique de Syracuse *et al.* (2010) indique que pour une pression de 3 GPa, la température du toit du slab pour les Petites Antilles est d'environ 700°C (voir Figure I.08). Les estimations de température par le géothermomètre H₂O/Ce nous donnent une gamme comprise entre 752 et 773°C pour le toit du slab à l'aplomb de l'arc au sud des Petites Antilles (Cooper *et al.*, 2012). Nous avons également enregistré des liquides de composition trondhjémitique à granitique (semblable à des liquides générés à haute pression et à basse température : 700-800°C) dans certains xénolites de Grenade (Chapitre IV). Ces données nous laissent à penser que les liquides silicatés produits lors de la fusion d'un sédiment pélitique (type B12a) à haute pression (~ 3 GPa) et basse température (~ 750°C) constituent de bons candidats pour représenter l'agent métasomatique dérivé des sédiments subduits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ague, J. J. & Carlson, W. D. (2013). Metamorphism as Garnet Sees It: The Kinetics of Nucleation and Growth, Equilibration, and Diffusional Relaxation. *Elements* **9**, 439–445.
- Albarède, F. (1996). *Introduction to Geochemical Modeling*. Cambridge University Press.
- Antignano, A. & Manning, C. E. (2008). Rutile solubility in H₂O, H₂O–SiO₂, and H₂O–NaAlSi₃O₈ fluids at 0.7–2.0 GPa and 700–1000 °C: Implications for mobility of nominally insoluble elements. *Chemical Geology* **255**, 283–293.
- Arai, S. & Ishimaru, S. (2008). Insights into Petrological Characteristics of the Lithosphere of Mantle Wedge beneath Arcs through Peridotite Xenoliths: a Review. *Journal of Petrology* **49**, 665–695.
- Arculus, R. J. (1973). The alkali basalt andesite association of Grenada Lesser Antilles. Phd thesis, Durham University.
- Arculus, R. J. (1976). Geology and geochemistry of the alkali basalt—andesite association of Grenada, Lesser Antilles island arc. *Geological Society of America Bulletin* **87**, 612–624.
- Arculus, R. J. (1999). Origins of the continental crust. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* **132**, 83–110.
- Armbruster, T. *et al.* (2006). Recommended nomenclature of epidote-group minerals. *European Journal of Mineralogy* **18**, 551–567.
- Arndt, N. (2013). Formation and Evolution of the Continental Crust. *Geochemical Perspectives* **2**, 405–533.
- Auzanneau, E., Vielzeuf, D. & Schmidt, M. W. (2006). Experimental evidence of decompression melting during exhumation of subducted continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **152**, 125–148.
- Baker, D. R. & Moretti, R. (2011). Modeling the Solubility of Sulfur in Magmas: A 50-Year Old Geochemical Challenge. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **73**, 167–213.
- Ballhaus, C. (1993). Redox states of lithospheric and asthenospheric upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **114**, 331–348.
- Barth, M. G., McDonough, W. F. & Rudnick, R. L. (2000). Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology* **165**, 197–213.
- Bea, F., Fershtater, G. & Corretgé, L. G. (1992). The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. *Lithos* **29**, 43–56.
- Bebout, G. E. (2007). Metamorphic chemical geodynamics of subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **260**, 373–393.

Références bibliographiques

- Bebout, G. E. & Barton, M. D. (2002). Tectonic and metasomatic mixing in a high-T, subduction-zone mélange—insights into the geochemical evolution of the slab–mantle interface. *Chemical Geology* **187**, 79–106.
- Bebout, G. E. & Penniston-Dorland, S. C. (2016). Fluid and mass transfer at subduction interfaces—The field metamorphic record. *Lithos* **240–243**, 228–258.
- Behn, M. D., Kelemen, P. B., Hirth, G., Hacker, B. R. & Massonne, H.-J. (2011). Diapirs as the source of the sediment signature in arc lavas. *Nature Geoscience* **4**, 641–646.
- Bezard, R., Davidson, J. P., Turner, S., Macpherson, C. G., Lindsay, J. M. & Boyce, A. J. (2014). Assimilation of sediments embedded in the oceanic arc crust: myth or reality? *Earth and Planetary Science Letters* **395**, 51–60.
- Bezard, R., Schaefer, B. F., Turner, S., Davidson, J. P. & Selby, D. (2015a). Lower crustal assimilation in oceanic arcs: Insights from an osmium isotopic study of the Lesser Antilles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **150**, 330–344.
- Bezard, R., Turner, S., Davidson, J. P., Macpherson, C. G. & Lindsay, J. M. (2015b). Seeing through the Effects of Crustal Assimilation to Assess the Source Composition beneath the Southern Lesser Antilles Arc. *Journal of Petrology* **56**, 815–844.
- Biju-Duval, B., Caulet, J. P., Dufaure, P., Mascle, A., Muller, C., Richert, J. P. & Valery, P. (1985). The terrigenous and pelagic series of Barbados Island: paleocene to middle miocene slope deposits accreted to the Lesser Antilles margin. paper presented at the Géodynamique des caraïbes. Symposium, 187–197.
- Bouilhol, P., Magni, V., van Hunen, J. & Kaislaniemi, L. (2015). A numerical approach to melting in warm subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters* **411**, 37–44.
- Bouvier, A.-S., Deloule, E. & Metrich, N. (2010). Fluid Inputs to Magma Sources of St. Vincent and Grenada (Lesser Antilles): New Insights from Trace Elements in Olivine-hosted Melt Inclusions. *Journal of Petrology* **51**, 1597–1615.
- Brenan, J. M., Shaw, H. F., Ryerson, F. J. & Phinney, D. L. (1995). Mineral-aqueous fluid partitioning of trace elements at 900°C and 2.0 GPa: Constraints on the trace element chemistry of mantle and deep crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3331–3350.
- Budzyń, B., Harlov, D. E., Williams, M. L. & Jercinovic, M. J. (2011). Experimental determination of stability relations between monazite, fluorapatite, allanite, and REE-epidote as a function of pressure, temperature, and fluid composition. *American Mineralogist* **96**, 1547–1567.
- Bureau, H. & Keppler, H. (1999). Complete miscibility between silicate melts and hydrous fluids in the upper mantle: experimental evidence and geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters* **165**, 187–196.
- Carpentier, M. (2007). Composition chimique des sédiments entrant dans la zone de subduction des Petites Antilles. Phd thesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I.
- Carpentier, M., Chauvel, C. & Mattielli, N. (2008). Pb–Nd isotopic constraints on sedimentary input into the Lesser Antilles arc system. *Earth and Planetary Science Letters* **272**, 199–211.

Références bibliographiques

- Carroll, M. R. & Rutherford, M. J. (1987). The Stability of Igneous Anhydrite: Experimental Results and Implications for Sulfur Behavior in the 1982 El Chichon Trachyandesite and Other Evolved Magmas. *Journal of Petrology* **28**, 781–801.
- Carroll, M. R. & Wyllie, P. J. (1989). Experimental Phase Relations in the System Tonalite-Peridotite-H₂O at 15 kb; Implications for Assimilation and Differentiation Processes near the Crust-Mantle Boundary. *Journal of Petrology* **30**, 1351–1382.
- Carter, L. B., Skora, S., Blundy, J. D., De Hoog, J. C. M. & Elliott, T. (2015). An Experimental Study of Trace Element Fluxes from Subducted Oceanic Crust. *Journal of Petrology* **56**, 1585–1606.
- Cervantes, P. & Wallace, P. J. (2003). Role of H₂O in subduction-zone magmatism: New insights from melt inclusions in high-Mg basalts from central Mexico. *Geology* **31**, 235–238.
- Chakhmouradian, A. R. & Mitchell, R. H. (1999). Niobian ilmenite, hydroxylapatite and sulfatian monazite; alternative hosts for incompatible elements in calcite kimberlite from Internatsional'naya, Yakutia. *The Canadian Mineralogist* **37**, 1177–1189.
- Chopin, C. (2003). Ultrahigh-pressure metamorphism: tracing continental crust into the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **212**, 1–14.
- Chou, I.-M. (1986). Permeability of precious metals to hydrogen at 2kb total pressure and elevated temperatures. *American Journal of Science* **286**, 21.
- Class, C., Miller, D. M., Goldstein, S. L. & Langmuir, C. H. (2000). Distinguishing melt and fluid subduction components in Umnak Volcanics, Aleutian Arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **1**, 1004.
- Clemente, B. (1998). Etude expérimentale et modélisation de la solubilité du soufre dans les liquides silicatés. Phd thesis, Université d'Orléans.
- Condomines, M. & Sigmarrsson, O. (1993). Why are so many arc magmas close to ²³⁸U-²³⁰Th radioactive equilibrium? *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4491–4497.
- Cooper, L. B., Ruscitto, D. M., Plank, T., Wallace, P. J., Syracuse, E. M. & Manning, C. E. (2012). Global variations in H₂O/Ce: 1. Slab surface temperatures beneath volcanic arcs. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **13**, Q03024.
- Dalou, C., Losq, C. L., Mysen, B. O. & Cody, G. D. (2015). Solubility and solution mechanisms of chlorine and fluorine in aluminosilicate melts at high pressure and high temperature. *American Mineralogist* **100**, 2272–2283.
- Davidson, J. P. (1987). Crustal contamination versus subduction zone enrichment: Examples from the Lesser Antilles and implications for mantle source compositions of island arc volcanic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 2185–2198.
- de Hoog, J. C. M., Mason, P. R. D. & van Bergen, M. J. (2001). Sulfur and chalcophile elements in subduction zones: constraints from a laser ablation ICP-MS study of melt inclusions from Galunggung Volcano, Indonesia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 3147–3164.
- Debret, B., Koga, K. T., Nicollet, C., Andreani, M. & Schwartz, S. (2014). F, Cl and S input via serpentinite in subduction zones: implications for the nature of the fluid released at depth. *Terra Nova* **26**, 96–101.

Références bibliographiques

- Defant, M. J. & Drummond, M. S. (1990). Derivation of some modern arc magmas by melting of young subducted lithosphere. *Nature* **347**, 662–665.
- Defant, M. J. & Drummond, M. S. (1993). Mount St. Helens: Potential example of the partial melting of the subducted lithosphere in a volcanic arc. *Geology* **21**, 547–550.
- Deschamps, F., Godard, M., Guillot, S. & Hattori, K. (2013). Geochemistry of subduction zone serpentinites: A review. *Lithos* **178**, 96–127.
- Devine, J. D. (1995). Petrogenesis of the basalt-andesite-dacite association of Grenada, Lesser Antilles island arc, revisited. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **69**, 1–33.
- Devine, J. D., Gardner, J. E., Brack, H. P., Laynet, G. D. & Rutherford, M. J. (1995). Comparison of microanalytical methods for estimating H₂O contents of silicic volcanic glasses. *American Mineralogist* **80**, 319–328.
- Domanik, K. J., Hervig, R. L. & Peacock, S. M. (1993). Beryllium and boron in subduction zone minerals: An ion microprobe study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 4997–5010.
- Domanik, K. J. & Holloway, J. R. (1996). The stability and composition of phengitic muscovite and associated phases from 5.5 to 11 GPa: Implications for deeply subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4133–4150.
- DuFrane, S. A., Turner, S., Dosseto, A. & van Soest, M. (2009). Reappraisal of fluid and sediment contributions to Lesser Antilles magmas. *Chemical Geology* **265**, 272–278.
- Ellam, R. M. & Hawkesworth, C. J. (1988). Elemental and isotopic variations in subduction related basalts: evidence for a three component model. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **98**, 72–80.
- Elliott, T. (2003). Tracers of the Slab. In: Eiler, J. (ed.) *Inside the Subduction Factory*. American Geophysical Union, 23–45.
- Elliott, T., Plank, T., Zindler, A., White, W. & Bourdon, B. (1997). Element transport from slab to volcanic front at the Mariana arc. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **102**, 14991–15019.
- Enkhbayar, D., Seo, J., Choi, S.-G., Lee, Y. J. & Batmunkh, E. (2016). Mineral Chemistry of REE-Rich Apatite and Sulfur-Rich Monazite from the Mushgai Khudag, Alkaline Volcanic-Plutonic Complex, South Mongolia. *International Journal of Geosciences* **07**, 20.
- Fischer, T. P. (2008). Fluxes of volatiles (H₂O, CO₂, N₂, Cl, F) from arc volcanoes. *Geochemical Journal* **42**, 21–38.
- Foley, S. F., Barth, M. G. & Jenner, G. A. (2000). Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 933–938.
- Frost, B. R. & Ballhaus, C. (1998). Comment on “Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: an example from Simcoe, Washington, USA” by AD Brandon and DS Draper. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 329–332.

Références bibliographiques

- Ganguly, J. (1972). Staurolite Stability and Related Parageneses: Theory, Experiments, and Applications. *Journal of Petrology* **13**, 335–365.
- Gill, J. B. (1981). *Orogenic Andesites and Plate Tectonics*. Springer Berlin Heidelberg.
- Graham, A. M. (1980). Genesis of the igneous rock suite of Grenada, Lesser Antilles. Phd thesis, University of Edinburgh.
- Green, D. H. (1973). Experimental melting studies on a model upper mantle composition at high pressure under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Earth and Planetary Science Letters* **19**, 37–53.
- Green, T. H. & Adam, J. (2003). Experimentally-determined trace element characteristics of aqueous fluid from partially dehydrated mafic oceanic crust at 3.0 GPa, 650–700°C. *European Journal of Mineralogy* **15**, 815–830.
- Green, T. H. & Ringwood, A. E. (1968). Genesis of the calc-alkaline igneous rock suite. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **18**, 105–162.
- Grégoire, M., McInnes, B. I. A. & O'Reilly, S. Y. (2001). Hydrous metasomatism of oceanic sub-arc mantle, Lihir, Papua New Guinea: Part 2. Trace element characteristics of slab-derived fluids. *Lithos* **59**, 91–108.
- Hawkesworth, C. J., Gallagher, K., Hergt, J. M. & McDermott, F. (1993). Mantle and slab contributions in arc magmas. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **21**, 175–204.
- Hawkesworth, C. J. & Kemp, A. I. S. (2006). Evolution of the continental crust. *Nature* **443**, 811–817.
- Hawkesworth, C. J., Turner, S. P., McDermott, F., Peate, D. W. & Calsteren, P. van (1997). U-Th Isotopes in Arc Magmas: Implications for Element Transfer from the Subducted Crust. *Science* **276**, 551–555.
- Hawthorne, F. C., Oberti, R., Harlow, G. E., Maresch, W. V., Martin, R. F., Schumacher, J. C. & Welch, M. D. (2012). Nomenclature of the amphibole supergroup. *American Mineralogist* **97**, 2031–2048.
- Hermann, J. (2002). Experimental constraints on phase relations in subducted continental crust. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **143**, 219–235.
- Hermann, J. & Green, D. H. (2001). Experimental constraints on high pressure melting in subducted crust. *Earth and Planetary Science Letters* **188**, 149–168.
- Hermann, J. & Rubatto, D. (2009). Accessory phase control on the trace element signature of sediment melts in subduction zones. *Chemical Geology* **265**, 512–526.
- Hermann, J. & Rubatto, D. (2014). 4.9 - Subduction of Continental Crust to Mantle Depth: Geochemistry of Ultrahigh-Pressure Rocks A2 - Turekian, Heinrich D. Holland Karl K. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 309–340.
- Hermann, J., Spandler, C., Hack, A. & Korsakov, A. V. (2006). Aqueous fluids and hydrous melts in high-pressure and ultra-high pressure rocks: Implications for element transfer in subduction zones. *Lithos* **92**, 399–417.

Références bibliographiques

- Hermann, J. & Spandler, C. J. (2008). Sediment Melts at Sub-arc Depths: an Experimental Study. *Journal of Petrology* **49**, 717–740.
- Hermann, J., Zheng, Y.-F. & Rubatto, D. (2013). Deep Fluids in Subducted Continental Crust. *Elements* **9**, 281–287.
- Holtz, F., Becker, A., Freise, M. & Johannes, W. (2001). The water-undersaturated and dry Qz-Ab-Or system revisited. Experimental results at very low water activities and geological implications. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **141**, 347–357.
- Huang, W. L. & Wyllie, P. J. (1981). Phase relationships of S-type granite with H₂O to 35 kbar: Muscovite granite from Harney Peak, South Dakota. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **86**, 10515–10529.
- Hyndman, R. D. & Peacock, S. M. (2003). Serpentinization of the forearc mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **212**, 417–432.
- Ionov, D. A. & Hofmann, A. W. (1995). Nb-Ta-rich mantle amphiboles and micas: Implications for subduction-related metasomatic trace element fractionations. *Earth and Planetary Science Letters* **131**, 341–356.
- Ionov, D. A., Prikhod'ko, V. S. & O'Reilly, S. Y. (1995). Peridotite xenoliths in alkali basalts from the Sikhote-Alin, southeastern Siberia, Russia: trace-element signatures of mantle beneath a convergent continental margin. *Chemical Geology* **120**, 275–294.
- Jégo, S. & Dasgupta, R. (2013). Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean-crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from subducting slab to mantle wedge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **110**, 106–134.
- Jégo, S. & Dasgupta, R. (2014). The Fate of Sulfur During Fluid-Present Melting of Subducting Basaltic Crust at Variable Oxygen Fugacity. *Journal of Petrology* **55**, 1019–1050.
- Johnson, M. C. & Plank, T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **1**, 1007.
- Kägi, R., Müntener, O., Ulmer, P. & Ottolini, L. (2005). Piston-cylinder experiments on H₂O undersaturated Fe-bearing systems: An experimental setup approaching fO₂ conditions of natural calc-alkaline magmas. *American Mineralogist* **90**, 708–717.
- Kelemen, P. B., Rilling, J. L., Parmentier, E. M., Mehl, L. & Hacker, B. R. (2003). Thermal Structure due to Solid-State Flow in the Mantle Wedge Beneath Arcs. In: Eiler, J. (ed.) *Inside the Subduction Factory*. American Geophysical Union, 293–311.
- Kelley, K. A. & Cottrell, E. (2009). Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas. *Science* **325**, 605–607.
- Kelsey, D. E., Clark, C. & Hand, M. (2008). Thermobarometric modelling of zircon and monazite growth in melt-bearing systems: examples using model metapelitic and metapsammitic granulites. *Journal of Metamorphic Geology* **26**, 199–212.
- Kepezhinskas, P., Defant, M. J. & Drummond, M. S. (1996). Progressive enrichment of island arc mantle by melt-peridotite interaction inferred from Kamchatka xenoliths. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 1217–1229.

Références bibliographiques

- Kepezhinskas, P., McDermott, F., Defant, M. J., Hochstaedter, A., Drummond, M. S., Hawkesworth, C. J., Koloskov, A., Maury, R. C. & Bellon, H. (1997). Trace element and Sr-Nd-Pb isotopic constraints on a three-component model of Kamchatka Arc petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 577–600.
- Keppler, H. (1996). Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. *Nature* **380**, 237–240.
- Keppler, H. (1999). Experimental Evidence for the Source of Excess Sulfur in Explosive Volcanic Eruptions. *Science* **284**, 1652–1654.
- Keppler, H. (2010). The distribution of sulfur between haplogranitic melts and aqueous fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 645–660.
- Kessel, R., Schmidt, M. W., Ulmer, P. & Pettker, T. (2005a). Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120–180 km depth. *Nature* **437**, 724–727.
- Kessel, R., Ulmer, P., Pettker, T., Schmidt, M. W. & Thompson, A. B. (2005b). The water–basalt system at 4 to 6 GPa: Phase relations and second critical endpoint in a K-free eclogite at 700 to 1400 °C. *Earth and Planetary Science Letters* **237**, 873–892.
- Kilian, R. & Stern, C. R. (2002). Constraints on the interaction between slab melts and the mantle wedge from adakitic glass in peridotite xenoliths. *European Journal of Mineralogy* **14**, 25–36.
- Klemme, S., Prowatke, S., Hametner, K. & Günther, D. (2005). Partitioning of trace elements between rutile and silicate melts: Implications for subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2361–2371.
- Klimm, K., Blundy, J. D. & Green, T. H. (2008). Trace Element Partitioning and Accessory Phase Saturation during H₂O-Saturated Melting of Basalt with Implications for Subduction Zone Chemical Fluxes. *Journal of Petrology* **49**, 523–553.
- Klimm, K. & Botcharnikov, R. E. (2010). The determination of sulfate and sulfide species in hydrous silicate glasses using Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **95**, 1574–1579.
- Klimm, K., Kohn, S. C. & Botcharnikov, R. E. (2012). The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. II: Solubility and speciation of sulphur in hydrous silicate melts as a function of fO₂. *Chemical Geology* **322–323**, 250–267.
- Krenn, E., Putz, H., Finger, F. & Paar, W. H. (2011). Sulfur-rich monazite with high common Pb in ore-bearing schists from the Schellgaden mining district (Tauern Window, Eastern Alps). *Mineralogy and Petrology* **102**, 51.
- Kushiro, I. (1972). Effect of Water on the Composition of Magmas Formed at High Pressures. *Journal of Petrology* **13**, 311–334.
- Labanich, S., Chauvel, C., Germa, A. & Quidelleur, X. (2012). Martinique: a Clear Case for Sediment Melting and Slab Dehydration as a Function of Distance to the Trench. *Journal of Petrology* **53**, 2441–2464.

Références bibliographiques

- Labanieh, S., Chauvel, C., Germa, A., Quidelleur, X. & Lewin, E. (2010). Isotopic hyperbolas constrain sources and processes under the Lesser Antilles arc. *Earth and Planetary Science Letters* **298**, 35–46.
- Lambert, I. B. & Wyllie, P. J. (1972). Melting of Gabbro (Quartz Eclogite) with Excess Water to 35 Kilobars, with Geological Applications. *The Journal of Geology* **80**, 693–708.
- Laurent, A. T., Seydoux-Guillaume, A.-M., Duchene, S., Bingen, B., Bosse, V. & Datas, L. (2016). Sulphate incorporation in monazite lattice and dating the cycle of sulphur in metamorphic belts. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **171**, 94.
- Le Bas, M. J., Maitre, R. W. L., Streckeisen, A., Zanettin, B. & IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks (1986). A Chemical Classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *Journal of Petrology* **27**, 745–750.
- Le Voyer, M. (2009). Rôle des fluides dans la genèse des magmas d'arcs : analyses in situ des éléments volatils et des isotopes du bore dans les inclusions magmatiques des olivines primitives. Phd thesis, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II.
- Li, H. & Hermann, J. (2015). Apatite as an indicator of fluid salinity: An experimental study of chlorine and fluorine partitioning in subducted sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **166**, 267–297.
- Liou, J. G., Tsujimori, T., Yang, J., Zhang, R. Y. & Ernst, W. G. (2014). Recycling of crustal materials through study of ultrahigh-pressure minerals in collisional orogens, ophiolites, and mantle xenoliths: A review. *Journal of Asian Earth Sciences* **96**, 386–420.
- Luhr, J. F. (1990). Experimental Phase Relations of Water- and Sulfur-Saturated Arc Magmas and the 1982 Eruptions of El Chichón Volcano. *Journal of Petrology* **31**, 1071–1114.
- Macdonald, R., Hawkesworth, C. J. & Heath, E. (2000). The Lesser Antilles volcanic chain: a study in arc magmatism. *Earth-Science Reviews* **49**, 1–76.
- Mann, U. & Schmidt, M. W. (2015). Melting of pelitic sediments at subarc depths: 1. Flux vs. fluid-absent melting and a parameterization of melt productivity. *Chemical Geology* **404**, 150–167.
- Manning, C. E. (2004). The chemistry of subduction-zone fluids. *Earth and Planetary Science Letters* **223**, 1–16.
- Marschall, H. R. & Schumacher, J. C. (2012). Arc magmas sourced from mélange diapirs in subduction zones. *Nature Geoscience* **5**, 862–867.
- Martindale, M., Skora, S., Pickles, J., Elliott, T., Blundy, J. & Avanzinelli, R. (2013). High pressure phase relations of subducted volcanoclastic sediments from the west pacific and their implications for the geochemistry of Mariana arc magmas. *Chemical Geology* **342**, 94–109.
- Massonne, H.-J. & Szpurka, Z. (1997). Thermodynamic properties of white micas on the basis of high-pressure experiments in the systems K₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O and K₂O-FeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *Lithos* **41**, 229–250.
- Matjuschkin, V., Blundy, J. D. & Brooker, R. A. (2016). The effect of pressure on sulphur speciation in mid- to deep-crustal arc magmas and implications for the formation of porphyry copper deposits. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **171**, 66.

Références bibliographiques

- Matjuschkin, V., Brooker, R. A., Tattitch, B., Blundy, J. D. & Stamper, C. C. (2015). Control and monitoring of oxygen fugacity in piston cylinder experiments. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **169**, 9.
- Maury, R. C., Defant, M. J. & Joron, J.-L. (1992). Metasomatism of the sub-arc mantle inferred from trace elements in Philippine xenoliths. *Nature* **360**, 661–663.
- McDermott, F., Defant, M. J., Hawkesworth, C. J., Maury, R. C. & Joron, J. L. (1993). Isotope and trace element evidence for three component mixing in the genesis of the North Luzon arc lavas (Philippines). *Contributions to Mineralogy and Petrology* **113**, 9–23.
- McDermott, F. & Hawkesworth, C. (1991). Th, Pb, and Sr isotope variations in young island arc volcanics and oceanic sediments. *Earth and Planetary Science Letters* **104**, 1–15.
- McDonough, W. F. & Sun, S. -s. (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223–253.
- Mercier, M., Di Muro, A., Giordano, D., Métrich, N., Lesne, P., Pichavant, M., Scaillet, B., Clocchiatti, R. & Montagnac, G. (2009). Influence of glass polymerisation and oxidation on micro-Raman water analysis in aluminosilicate glasses. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 197–217.
- Métrich, N. & Rutherford, M. J. (1992). Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 607–616.
- Métrich, N., Schiano, P., Clocchiatti, R. & Maury, R. C. (1999). Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters* **167**, 1–14.
- Miller, D. M., Goldstein, S. L. & Langmuir, C. H. (1994). Cerium/lead and lead isotope ratios in arc magmas and the enrichment of lead in the continents. *Nature* **368**, 514–520.
- Miyashiro, A. (1974). Volcanic rock series in island arcs and active continental margins. *American Journal of Science* **274**, 321–355.
- Molnar, P. & England, P. (1995). Temperatures in zones of steady-state underthrusting of young oceanic lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters* **131**, 57–70.
- Morizet, Y., Brooker, R. A., Iacono-Marziano, G. & Kjarsgaard, B. A. (2015). Quantification of dissolved CO₂ in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist* **98**, 1788–1802.
- Morris, J. D., Leeman, W. P. & Tera, F. (1990). The subducted component in island arc lavas: constraints from Be isotopes and B-Be systematics. *Nature* **344**, 31–36.
- Mullin, J. W. (2001). 5 - Nucleation. *Crystallization (Fourth Edition)*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 181–215.
- Nebel, O., Sossi, P. A., Bénard, A., Wille, M., Vroon, P. Z. & Arculus, R. J. (2015). Redox-variability and controls in subduction zones from an iron-isotope perspective. *Earth and Planetary Science Letters* **432**, 142–151.

Références bibliographiques

- Nichols, G. T., Wyllie, P. J. & Stern, C. R. (1994). Subduction zone melting of pelagic sediments constrained by melting experiments. *Nature* **371**, 785–788.
- Ostwald, W. (1897). Studien über die Umwandlung und Bildung fester Körper. *Eitschrift Phys Chem* **22**, 289.
- Oxburgh, E. R. & Turcotte, D. L. (1970). Thermal Structure of Island Arcs. *Geological Society of America Bulletin* **81**, 1665–1688.
- Parat, F., Holtz, F. & Streck, M. J. (2011). Sulfur-bearing Magmatic Accessory Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **73**, 285–314.
- Parkinson, I. J. & Arculus, R. J. (1999). The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. *Chemical Geology* **160**, 409–423.
- Parkinson, I. J., Arculus, R. J. & Eggins, S. M. (2003). Peridotite xenoliths from Grenada, Lesser Antilles Island Arc. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **146**, 241–262.
- Patino Douce, A. E. & Beard, J. S. (1994). H₂O loss from hydrous melts during fluid-absent piston cylinder experiments. *The American mineralogist* **79**, 585–588.
- Peacock, S. M. (1990). Numerical simulation of metamorphic pressure-temperature-time paths and fluid production in subducting slabs. *Tectonics* **9**, 1197–1211.
- Peacock, S. M. (1996). Thermal and Petrologic Structure of Subduction Zones. In: Bebout, G. E., Scholl, D. W., Kirby, S. H. & Platt, J. P. (eds) *Subduction Top to Bottom*. American Geophysical Union, 119–133.
- Peacock, S. M. (2004). Thermal Structure and Metamorphic Evolution of Subducting Slabs. In: Eiler, J. (ed.) *Inside the Subduction Factory*. American Geophysical Union, 7–22.
- Peacock, S. M., Rushmer, T. & Thompson, A. B. (1994). Partial melting of subducting oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 227–244.
- Peccerillo, A. & Taylor, S. R. (1976). Geochemistry of eocene calc-alkaline volcanic rocks from the Kastamonu area, Northern Turkey. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **58**, 63–81.
- Pichavant, M., Montel, J.-M. & Richard, L. R. (1992). Apatite solubility in peraluminous liquids: Experimental data and an extension of the Harrison-Watson model. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **56**, 3855–3861.
- Pirard, C. & Hermann, J. (2015). Focused fluid transfer through the mantle above subduction zones. *Geology* **43**, 915–918.
- Plank, T. (2005). Constraints from Thorium/Lanthanum on Sediment Recycling at Subduction Zones and the Evolution of the Continents. *Journal of Petrology* **46**, 921–944.
- Plank, T. (2014). 4.17 - The Chemical Composition of Subducting Sediments A2 - Turekian, Heinrich D. Holland Karl K. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 607–629.
- Plank, T., Cooper, L. B. & Manning, C. E. (2009). Emerging geothermometers for estimating slab surface temperatures. *Nature Geoscience* **2**, 611–615.

Références bibliographiques

- Plank, T., Kelley, K. A., Zimmer, M. M., Hauri, E. H. & Wallace, P. J. (2013). Why do mafic arc magmas contain ~4 wt% water on average? *Earth and Planetary Science Letters* **364**, 168–179.
- Plank, T. & Langmuir, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chemical Geology* **145**, 325–394.
- Prouteau, G. & Scaillet, B. (2013). Experimental Constraints on Sulphur Behaviour in Subduction Zones: Implications for TTG and Adakite Production and the Global Sulphur Cycle since the Archean. *Journal of Petrology* **54**, 183–213.
- Prouteau, G., Scaillet, B., Pichavant, M. & Maury, R. (2001). Evidence for mantle metasomatism by hydrous silicic melts derived from subducted oceanic crust. *Nature* **410**, 197–200.
- Pudsey, C. J. & Reading, H. G. (1982). Sedimentology and structure of the Scotland Group, Barbados. *Geological Society, London, Special Publications* **10**, 291–308.
- Puziewicz, J. & Johannes, W. (1990). Experimental study of a biotite-bearing granitic system under water-saturated and water-undersaturated conditions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **104**, 397–406.
- Rapp, R. P., Shimizu, N., Norman, M. D. & Applegate, G. S. (1999). Reaction between slab-derived melts and peridotite in the mantle wedge: experimental constraints at 3.8 GPa. *Chemical Geology* **160**, 335–356.
- Ratajeski, K. & Sisson, T. W. (1999). Loss of iron to gold capsules in rock-melting experiments. *American Mineralogist* **84**, 1521–1527.
- Richards, J. P. (2015). The oxidation state, and sulfur and Cu contents of arc magmas: implications for metallogeny. *Lithos* **233**, 27–45.
- Rielli, A., Tomkins, A. G., Nebel, O., Brugger, J., Etschmann, B., Zhong, R., Yaxley, G. M. & Paterson, D. (2017). Evidence of sub-arc mantle oxidation by sulphur and carbon. *Geochemical Perspectives Letters* 124–132.
- Ringwood, A. E. (1974). The petrological evolution of island arc systems Twenty-seventh William Smith Lecture. *Journal of the Geological Society* **130**, 183–204.
- Robock, A. (2000). Volcanic eruptions and climate. *Reviews of Geophysics* **38**, 191–219.
- Rossano, S. & Mysen, B. (2012). Raman Spectroscopy of Silicate Glasses and Melts in Geological Systems. In: Ferraris, G., Dubessy, J., Caumon, M.-C. & Rull, F. (eds) *Raman spectroscopy applied to Earth sciences and cultural heritage*. European Mineralogical Union, 321–366.
- Ryan, J. G. & Chauvel, C. (2014). 3.13 - The Subduction-Zone Filter and the Impact of Recycled Materials on the Evolution of the Mantle A2 - Turekian, Heinrich D. HollandKarl K. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 479–508.
- Ryerson, F. J. & Watson, E. B. (1987). Rutile saturation in magmas: implications for TiNbTa depletion in island-arc basalts. *Earth and Planetary Science Letters* **86**, 225–239.

Références bibliographiques

- Scaillet, B. & Evans, B. W. (1999). The 15 June 1991 Eruption of Mount Pinatubo. I. Phase Equilibria and Pre-eruption P–T–fO₂–fH₂O Conditions of the Dacite Magma. *Journal of Petrology* **40**, 381–411.
- Schertl, H.-P. & O'Brien, P. J. (2013). Continental Crust at Mantle Depths: Key Minerals and Microstructures. *Elements* **9**, 261–266.
- Schiano, P., Clocchiatti, R., Shimizu, N., Maury, R. C., Jochum, K. P. & Hofmann, A. W. (1995). Hydrous, silica-rich melts in the sub-arc mantle and their relationship with erupted arc lavas. *Nature* **377**, 595–600.
- Schmidt, M. W. (2015). Melting of pelitic sediments at subarc depths: 2. Melt chemistry, viscosities and a parameterization of melt composition. *Chemical Geology* **404**, 168–182.
- Schmidt, M. W., Dardon, A., Chazot, G. & Vannucci, R. (2004a). The dependence of Nb and Ta rutile–melt partitioning on melt composition and Nb/Ta fractionation during subduction processes. *Earth and Planetary Science Letters* **226**, 415–432.
- Schmidt, M. W. & Poli, S. (1998). Experimentally based water budgets for dehydrating slabs and consequences for arc magma generation. *Earth and Planetary Science Letters* **163**, 361–379.
- Schmidt, M. W. & Poli, S. (2014). 4.19 - Devolatilization During Subduction A2 - Turekian, Heinrich D. Holland Karl K. *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Oxford: Elsevier, 669–701.
- Schmidt, M. W. & Ulmer, P. (2004). A rocking multianvil: elimination of chemical segregation in fluid-saturated high-pressure experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**, 1889–1899.
- Schmidt, M. W., Vielzeuf, D. & Auzanneau, E. (2004b). Melting and dissolution of subducting crust at high pressures: the key role of white mica. *Earth and Planetary Science Letters* **228**, 65–84.
- Schneider, M. E. & Eggler, D. H. (1986). Fluids in equilibrium with peridotite minerals: Implications for mantle metasomatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 711–724.
- Self, S., Zhao, J.-X., Holasek, R. E., Torres, R. C. & King, A. J. (1996). The Atmospheric Impact of the 1991 Mount Pinatubo Eruption. In: *Newhall CG, Punongbayan RS (eds). Fire and mud: eruptions and lahars of Mount Pinatubo, Philippines.*, 1089–1115.
- Shimizu, N. & Arculus, R. J. (1975). Rare earth element concentrations in a suite of basanitoids and alkali olivine basalts from Grenada, Lesser Antilles. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **50**, 231–240.
- Sigurdsson, H., Tomblin, J. F., Brown, G. M., Holland, J. G. & Arculus, R. J. (1973). Strongly undersaturated magmas in the Lesser Antilles island arc. *Earth and Planetary Science Letters* **18**, 285–295.
- Sisson, T. W., Ratajeski, K., Hankins, W. B. & Glazner, A. F. (2005). Voluminous granitic magmas from common basaltic sources. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **148**, 635–661.
- Skora, S. & Blundy, J. (2010). High-pressure Hydrous Phase Relations of Radiolarian Clay and Implications for the Involvement of Subducted Sediment in Arc Magmatism. *Journal of Petrology* **51**, 2211–2243.

Références bibliographiques

- Skora, S. & Blundy, J. (2012). Monazite solubility in hydrous silicic melts at high pressure conditions relevant to subduction zone metamorphism. *Earth and Planetary Science Letters* **321–322**, 104–114.
- Skora, S., Blundy, J. D., Brooker, R. A., Green, E. C. R., de Hoog, J. C. M. & Connolly, J. A. D. (2015). Hydrous Phase Relations and Trace Element Partitioning Behaviour in Calcareous Sediments at Subduction-Zone Conditions. *Journal of Petrology* **56**, 953–980.
- Smith, H. A. & Barreiro, B. (1990). Monazite U-Pb dating of staurolite grade metamorphism in pelitic schists. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **105**, 602–615.
- Spandler, C., Mavrogenes, J. & Hermann, J. (2007). Experimental constraints on element mobility from subducted sediments using high-P synthetic fluid/melt inclusions. *Chemical Geology* **239**, 228–249.
- Spandler, C. & Pirard, C. (2013). Element recycling from subducting slabs to arc crust: A review. *Lithos* **170–171**, 208–223.
- Spandler, C., Yaxley, G., Green, D. H. & Scott, D. (2010). Experimental phase and melting relations of metapelite in the upper mantle: implications for the petrogenesis of intraplate magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **160**, 569–589.
- Stamper, C. C., Blundy, J. D., Arculus, R. J. & Melekhova, E. (2014a). Petrology of Plutonic Xenoliths and Volcanic Rocks from Grenada, Lesser Antilles. *Journal of Petrology* **55**, 1353–1387.
- Stamper, C. C., Melekhova, E., Blundy, J. D., Arculus, R. J., Humphreys, M. C. S. & Brooker, R. A. (2014b). Oxidised phase relations of a primitive basalt from Grenada, Lesser Antilles. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **167**, 1–20.
- Stepanov, A. S. & Hermann, J. (2013). Fractionation of Nb and Ta by biotite and phengite: Implications for the “missing Nb paradox.” *Geology* **41**, 303–306.
- Stepanov, A. S., Hermann, J., Rubatto, D. & Rapp, R. P. (2012). Experimental study of monazite/melt partitioning with implications for the REE, Th and U geochemistry of crustal rocks. *Chemical Geology* **300–301**, 200–220.
- Stern, R. J. (2002). Subduction Zones. *Reviews of Geophysics* **40**, 1012.
- Stolper, E. & Newman, S. (1994). The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas. *Earth and Planetary Science Letters* **121**, 293–325.
- Sun, S. –. & 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.
- Syracuse, E. M. & Abers, G. A. (2006). Global compilation of variations in slab depth beneath arc volcanoes and implications. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* **7**, Q05017.
- Syracuse, E. M., van Keken, P. E. & Abers, G. A. (2010). The global range of subduction zone thermal models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **183**, 73–90.
- Tatsumi, Y. & Eggins, S. (1995). *Subduction Zone Magmatism*. Wiley.

Références bibliographiques

- Tatsumi, Y. & Kogiso, T. (1997). Trace element transport during dehydration processes in the subducted oceanic crust: 2. Origin of chemical and physical characteristics in arc magmatism. *Earth and Planetary Science Letters* **148**, 207–221.
- Tera, F., Brown, L., Morris, J., Sacks, I. S., Klein, J. & Middleton, R. (1986). Sediment incorporation in island-arc magmas: Inferences from ^{10}Be . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 535–550.
- Thirlwall, M. F., Graham, A. M., Arculus, R. J., Harmon, R. S. & Macpherson, C. G. (1996). Resolution of the effects of crustal assimilation, sediment subduction, and fluid transport in island arc magmas: Pb–Sr–Nd–O isotope geochemistry of Grenada, Lesser Antilles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4785–4810.
- Thirlwall, M. F., Smith, T. E., Graham, A. M., Theodorou, N., Hollings, P., Davidson, J. P. & Arculus, R. J. (1994). High Field Strength Element Anomalies in Arc Lavas: Source or Process? *Journal of Petrology* **35**, 819–838.
- Thomsen, T. B. & Schmidt, M. W. (2008a). Melting of carbonated pelites at 2.5–5.0 GPa, silicate–carbonatite liquid immiscibility, and potassium–carbon metasomatism of the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* **267**, 17–31.
- Thomsen, T. B. & Schmidt, M. W. (2008b). The Biotite to Phengite Reaction and Mica-dominated Melting in Fluid + Carbonate-saturated Pelites at High Pressures. *Journal of Petrology* **49**, 1889–1914.
- Tournié, A. (2009). Analyse Raman sur sites de verres et de vitraux anciens : modélisation, procédure, lixiviation et caractérisation. Thèse, Paris, Université Pierre et Marie Curie.
- Truckenbrodt, J. & Johannes, W. (1999). H₂O loss during piston-cylinder experiments. *American Mineralogist* **84**, 1333–1335.
- Tsay, A., Zajacz, Z. & Sanchez-Valle, C. (2014). Efficient mobilization and fractionation of rare-earth elements by aqueous fluids upon slab dehydration. *Earth and Planetary Science Letters* **398**, 101–112.
- 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.
- Tsuno, K. & Dasgupta, R. (2012). The effect of carbonates on near-solidus melting of pelite at 3 GPa: Relative efficiency of H₂O and CO₂ subduction. *Earth and Planetary Science Letters* **319–320**, 185–196.
- Turner, S., Caulfield, J., Turner, M., van Keken, P., Maury, R., Sandiford, M. & Prouteau, G. (2012). Recent contribution of sediments and fluids to the mantle's volatile budget. *Nature Geoscience* **5**, 50–54.
- Turner, S., Hawkesworth, C., Rogers, N., Bartlett, J., Worthington, T., Hergt, J., Pearce, J. & Smith, I. (1997). $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th}$ disequilibria, magma petrogenesis, and flux rates beneath the depleted Tonga-Kermadec island arc. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 4855–4884.

Références bibliographiques

- Turner, S., Hawkesworth, C., van Calsteren, P., Heath, E., Macdonald, R. & Black, S. (1996). U-series isotopes and destructive plate margin magma genesis in the Lesser Antilles. *Earth and Planetary Science Letters* **142**, 191–207.
- Vannucci, R., Tiepolo, M., Defant, M. J. & Kepezhinskas, P. (2007). The metasomatic record in the shallow peridotite mantle beneath Grenada (Lesser Antilles arc). *Lithos* **99**, 25–44.
- Verweij, H., Boom, H. & Breemer, R. E. (1977). Raman Scattering of Carbonate Ions Dissolved in Potassium Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society* **60**, 529–534.
- Vidal, P., Dupuy, C., Maury, R. & Richard, M. (1989). Mantle metasomatism above subduction zones: Trace-element and radiogenic isotope characteristics of peridotite xenoliths from Batan Island (Philippines). *Geology* **17**, 1115–1118.
- von Huene, R. & Scholl, D. W. (1991). Observations at convergent margins concerning sediment subduction, subduction erosion, and the growth of continental crust. *Reviews of Geophysics* **29**, 279–316.
- Wallace, P. J. (2005). Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **140**, 217–240.
- Wallace, P. J. & Edmonds, M. (2011). The Sulfur Budget in Magmas: Evidence from Melt Inclusions, Submarine Glasses, and Volcanic Gas Emissions. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **73**, 215–246.
- Walowski, K. J., Wallace, P. J., Hauri, E. H., Wada, I. & Clyne, M. A. (2015). Slab melting beneath the Cascade Arc driven by dehydration of altered oceanic peridotite. *Nature Geoscience* **8**, 404–408.
- Watson, E., Wark, D., Price, J. & Orman, J. V. (2002). Mapping the thermal structure of solid-media pressure assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **142**, 640–652.
- White, W. M. & Dupré, B. (1986). Sediment subduction and magma genesis in the Lesser Antilles: Isotopic and trace element constraints. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **91**, 5927–5941.
- Woodhead, J. D. (1989). Geochemistry of the Mariana arc (western Pacific): Source composition and processes. *Chemical Geology* **76**, 1–24.
- Woodland, S. J., Pearson, D. G. & Thirlwall, M. F. (2002). A Platinum Group Element and Re–Os Isotope Investigation of Siderophile Element Recycling in Subduction Zones: Comparison of Grenada, Lesser Antilles Arc, and the Izu–Bonin Arc. *Journal of Petrology* **43**, 171–198.
- Workman, R. K. & Hart, S. R. (2005). Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth and Planetary Science Letters* **231**, 53–72.
- Wyllie, P. J. & Sekine, T. (1982). The formation of mantle phlogopite in subduction zone hybridization. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **79**, 375–380.
- Xiao, Y., Sun, W., Hoefs, J., Simon, K., Zhang, Z., Li, S. & Hofmann, A. W. (2006). Making continental crust through slab melting: Constraints from niobium–tantalum fractionation in UHP metamorphic rutile. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 4770–4782.

Références bibliographiques

- Zajacz, Z., Halter, W. E., Pettke, T. & Guillong, M. (2008). Determination of fluid/melt partition coefficients by LA-ICPMS analysis of co-existing fluid and silicate melt inclusions: Controls on element partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2169–2197.
- Zellmer, G. F., Edmonds, M. & Straub, S. M. (2015). Volatiles in subduction zone magmatism. *Geological Society, London, Special Publications* **410**, 1–17.

Anne-Aziliz PELLETER

Cycle géodynamique du soufre : le rôle des sédiments subduits

Résumé :

Dans l'objectif d'évaluer le devenir de sédiments subduits variablement enrichis en soufre dans des conditions P-T (pression – température) correspondant au toit de la plaque sous un arc volcanique, des expériences de fusion et de cristallisation ont été réalisées en conditions hydratées en presse piston-cylindre (3 GPa ; 650 – 1000°C ; $fO_2 \sim NNO$) sur des sédiments naturels (pélite et marne), non dopés en éléments en traces et variablement enrichis en soufre (0, 1 et 2 wt% S_{in}). Lors de la fusion du sédiment pélitique, des liquides trondhjémiques à granitiques sont produits en équilibre avec un résidu composé de grenat + disthène ± phengite ± quartz + rutile. Lors de la fusion du sédiment marneux, des liquides granodioritiques sont produits en équilibre avec un résidu constitué de grenat ± épidote ± clinopyroxène ± disthène ± quartz + rutile. L'ajout de soufre dans le système pour une $fO_2 \sim NNO$ conduit à une précipitation de sulfures. La quantité de fer (Fe^{2+}) disponible dans le système diminue fortement (augmentation du Mg#) et impacte grandement les relations de phases : le grenat, l'épidote et la phengite sont déstabilisées au profit des pyroxènes, de la biotite ou encore de l'amphibole. La distribution des éléments en traces dans le liquide silicaté par rapport au sédiment de départ est également très affectée pour les systèmes dopés en soufre (ex : fractionnement des terres rares). Nous proposons, à partir des données obtenues dans des xénolites mantelliques (Grenade, Petites Antilles) et lors de modélisations géochimiques, que la contribution dans le coin mantellique de 1 à 3 % de liquides trondhjémiques/granitiques issus de la fusion de sédiments pélitiques modérément enrichis en soufre (≤ 1 wt% S_{in}) peut expliquer la variabilité de composition des basaltes du sud de l'arc des Petites Antilles (Grenade et Grenadines).

Mots clés : subduction, éléments volatils, soufre, sédiments, fusion partielle hydratée, partage des éléments en traces, Petites Antilles, Grenade, xénolites mantelliques, métasomatose

Geodynamic cycling of sulphur: the role of subducted sediments

Abstract:

The main issue of this study is to constrain the fate of subducted sediments variably enriched in sulphur for P-T (pressure – temperature) relevant for the slab at sub-arc depth. Using piston-cylinder apparatus, we performed melting and crystallisation experiments (3 GPa; 650 – 1000°C; $fO_2 \sim NNO$) on natural, trace-element undoped and volatile-rich sediments (pelite and marlstone). Experiments were conducted with variable water (5 to 10 wt% H_2O_{in}) and sulphur (0, 1 and 2 wt% S_{in}) contents. Silicate melts produced by the fluid-present melting of pelite range from trondhjemitic to granitic compositions, are broadly peraluminous and coexist with garnet + kyanite ± phengite ± quartz + rutile. Those produced by the fluid-present melting of marlstone are sodic (granodioritic composition), metaluminous to slightly peraluminous and coexist with garnet ± epidote ± clinopyroxene ± kyanite ± quartz + rutile. Sulphur addition at $fO_2 \sim NNO$ leads to sulphide precipitation. Thus, iron (Fe^{2+}) contents decrease (Mg# increase) in the system and this strongly impacts phase relationships: garnet, epidote and phengite are consumed in favour of pyroxens, biotite and amphibole. Trace-element distribution between silicate melt and starting bulk for S-doped systems is largely impacted (e.g. rare earth elements fractionation). On the basis of data obtained in mantle xenoliths (Grenada, Lesser Antilles) and from geochemical modelisations, we are suggesting that a contribution in the mantle wedge of 1 to 3 % of trondhjemitic/granitic melts derived from pelitic sediments (≤ 1 wt% S_{in}) may account for the composition of basalts in the southern part of Lesser Antilles (Grenada and Grenadines).

Keywords: subduction, volatile elements, sulphur, sediments, hydrous partial melting, trace-element partitioning, Lesser Antilles, Grenada, mantle xenoliths, metasomatism



Laboratoire ISTO/CNRS - Orléans



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

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO/CNRS)

THÈSE présentée par :
Anne-Aziliz PELLETER
Soutenue le : **27 juin 2017**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : **Pétrologie et géochimie magmatique**

ANNEXES

**Cycle géodynamique du soufre : le rôle des
sédiments subduits**

Approche expérimentale et géochimique

TABLE DES MATIERES

Annexe 1: Composition des standards utilisés pour les analyses in-situ	1
Annexe 2 : Tableaux et supplementary data files de l'article en préparation pour <i>Journal of Petrology</i>	4
Annexe 3 : Composition en éléments majeurs et volatils des phases expérimentales	20
Annexe 4 : Composition en éléments en traces des phases expérimentales	50
Annexe 5 : Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade	65
Annexe 6 : Composition des verres interstitiels analysés dans les xénolites de Grenade.....	93

ANNEXE 1: COMPOSITION DES STANDARDS UTILISES POUR LES ANALYSES IN-SITU

Standards utilisés pour la microsonde électronique :

- Basalte (Stromboli)
- Dacite (KFT)
- Rhyolithe (KFT)

Standards utilisés pour les analyses LA-ICP-MS :

- NIST 610
- NIST 612
- BCR-2G
- MASS-1

Standards utilisés pour la microsonde électronique

Dacite (KFT) Scaillet & Evans (1999)

Ref. standard	A	B	C	D
wt% H ₂ O	0	2.12	4.45	6.36
<i>wt%</i>				
SiO ₂	65.78	64.41	62.49	62.06
TiO ₂	0.47	0.53	0.54	0.45
Al ₂ O ₃	16.58	15.66	15.22	15.07
FeO	3.68	4.03	4.42	3.73
MnO	0.09	0.09	0.11	0.12
MgO	2.25	2.45	2.45	2.28
CaO	4.98	4.74	4.82	4.57
Na ₂ O	4.54	4.42	4.02	3.84
K ₂ O	1.62	1.56	1.47	1.53
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	97.88	95.55	93.64

Rhyolite (KFT) Scaillet & Evans (1999)

Ref. standard	A	B	C	D
wt% H ₂ O	0	2.42	4.24	6.38
<i>wt%</i>				
SiO ₂	78.97	77.06	75.23	73.82
TiO ₂	0.11	0.11	0.16	0.10
Al ₂ O ₃	12.37	12.07	11.82	11.57
FeO	0.89	0.87	0.99	0.89
MnO	0.02	0.02	0.04	0.04
MgO	0.19	0.19	0.20	0.19
CaO	1.21	1.18	1.25	1.16
Na ₂ O	3.23	3.16	3.13	2.97
K ₂ O	3.00	2.93	2.93	2.86
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	97.58	95.76	93.62

Standards utilisés pour les analyses LA-ICP-MS

Valeurs de NIST 610 et NIST 612 selon Pearce *et al.* (1997). Valeurs de BCR-2G (basalte) et MASS-1 (sulfure synthétique) selon l'USGS.

	NIST 610	NIST 612	BCR-2G	MASS-1
Li	484.6	41.54	-	-
Be	465.6	37.74	-	-
B	356.4	34.73	-	-
Cr	405.2	39.88	18	65
Mn	433.3	38.43	1520	280
Co	405	35.26	37	60
Ni	443.9	38.44	13	97
Cu	430.3	36.71	20	134000
Zn	456.3	37.92	127	210000
Rb	431.1	31.63	48	-
Sr	497.4	76.15	346	-
Y	449.9	38.25	37	-
Zr	439.9	35.99	188	-
Nb	419.4	38.06	-	-
Mo	376.8	38.3	248	-
Ba	424.1	37.74	683	14
Cs	360.9	41.64	-	-
La	457.4	35.77	25	-
Ce	447.8	38.35	53	-
Pr	429.8	37.16	-	-
Nd	430.8	35.24	28	-
Sm	450.5	36.72	-	-
Eu	461.1	34.44	2	-
Gd	419.9	36.95	-	-
Tb	442.8	35.92	-	-
Dy	426.5	35.97	-	-
Ho	449.4	37.87	-	-
Er	426	37.43	-	-
Tm	420.1	37.55	-	-
Yb	461.5	39.95	3.5	-
Lu	434.7	37.71	-	-
Hf	417.7	34.77	-	-
Ta	376.6	39.77	-	-
Au	22.5	5.09	-	47
Pb	413.3	38.96	11	-
Th	450.6	37.23	6.2	-
U	457.1	37.15	1.69	-

ANNEXE 2 : TABLEAUX ET SUPPLEMENTARY DATA FILES DE L'ARTICLE EN PREPARATION POUR *JOURNAL OF PETROLOGY*

Tableaux de composition en éléments majeurs et en traces des verres silicatés

+

SD1 : Composition en éléments majeurs des minéraux résiduels

SD2 : Composition en éléments en traces des minéraux résiduels + composition en métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Au) et Pb des liquides silicatés et des sulfures

SD3 : Cartographies chimiques de l'échantillon PEL52 (800°C ; 2.1 wt% S_{in}) montrant la présence de soufre dans la monazite

Remarque :

Les échantillons expérimentaux mis en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées en soufre. Les échantillons écrits avec une police blanche ou grise correspondent aux expériences courtes (hors équilibre thermodynamique).

Verres silicatés (éléments majeurs + teneur en soufre)

Run no.	PEL71		PEL72		PEL73		PEL38		PEL39		PEL40	
Temperature (°C)	750		750		750		800		800		800	
Duration (h)	241		241		241		90		90		90	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
wt%		σ (n=6)		σ (n=5)		σ (n=6)		σ (n=6)		σ (n=6)		σ (n=7)
SiO ₂	74.38	0.49	74.90	0.62	74.56	0.49	75.99	0.31	77.29	0.62	77.01	0.43
TiO ₂	0.06	0.06	0.15	0.03	0.09	0.06	0.15	0.06	0.18	0.07	0.14	0.09
Al ₂ O ₃	14.01	0.29	14.99	0.42	14.68	0.46	13.85	0.22	13.66	0.40	13.59	0.30
FeO	1.14	0.12	1.18	0.07	1.18	0.12	1.46	0.22	1.48	0.20	1.27	0.16
MnO	0.01	0.01	0.07	0.05	0.07	0.10	0.10	0.09	0.09	0.06	0.06	0.04
MgO	0.54	0.04	0.68	0.02	0.77	0.07	0.62	0.02	1.02	0.04	1.17	0.02
CaO	0.56	0.05	1.21	0.03	1.43	0.09	0.54	0.04	0.68	0.05	0.56	0.04
Na ₂ O	6.78	0.34	4.54	0.34	5.05	0.51	3.63	0.19	1.67	0.18	1.92	0.20
K ₂ O	2.45	0.08	2.14	0.11	2.02	0.08	3.51	0.07	3.90	0.18	4.19	0.06
P ₂ O ₅	0.06	0.05	0.15	0.09	0.15	0.11	0.16	0.08	0.03	0.03	0.09	0.07
Hydrous total	91.95	0.32	90.45	1.02	90.93	0.43	87.46	0.89	87.48	0.47	88.50	1.17
H ₂ O _{by diff.}	7.2	0.3	7.3	0.9	6.7	0.7	11.6	0.9	11.4	0.4	10.7	1.1
H ₂ O _{by mass balance}	36.2	-	25.1	-	26.6	-	15.7	-	14.0	-	14.7	-
S melt (ppm)	322	86	461	36	829	49	532	49	1009	248	1665	124
n(S)	7	-	6	-	6	-	4	-	6	-	5	-
Mg#	46.1	1.6	50.7	1.2	53.7	1.9	43.4	3.5	55.2	3.6	62.3	2.8
XCa	0.25	0.02	0.40	0.02	0.42	0.03	0.21	0.02	0.21	0.01	0.18	0.01
A/CNK	0.95	0.05	1.25	0.06	1.13	0.10	1.29	0.06	1.67	0.06	1.56	0.07
NK/A	0.99	0.05	0.65	0.04	0.72	0.07	0.71	0.03	0.51	0.02	0.57	0.03
K/Na	0.24	0.01	0.31	0.03	0.27	0.02	0.64	0.04	1.55	0.19	1.45	0.17
Ab%	76.87	-	67.33	-	69.15	-	56.78	-	34.84	-	37.07	-
An%	3.75	-	10.53	-	11.53	-	4.91	-	8.35	-	6.36	-
Or%	19.38	-	22.14	-	19.32	-	38.31	-	56.81	-	56.57	-

Run no.	PEL50		PEL51		PEL52		PEL77		PEL78		PEL79	
Temperature (°C)	800		800		800		850		850		850	
Duration (h)	196		196		196		170		170		170	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=6)</i>	
SiO ₂	76.52	0.49	76.84	0.39	75.35	1.07	77.90	0.58	77.83	0.30	77.30	0.38
TiO ₂	0.24	0.07	0.22	0.07	0.14	0.06	0.20	0.12	0.20	0.06	0.21	0.10
Al ₂ O ₃	13.46	0.47	13.15	0.17	14.05	0.88	12.79	0.14	12.53	0.20	13.30	0.24
FeO	1.42	0.11	1.26	0.14	0.98	0.09	1.73	0.11	1.58	0.14	1.51	0.10
MnO	0.06	0.05	0.05	0.07	0.06	0.06	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06
MgO	0.65	0.04	0.83	0.07	0.94	0.06	0.67	0.02	0.91	0.03	1.51	0.05
CaO	0.50	0.06	0.75	0.05	0.67	0.02	0.48	0.03	0.51	0.03	0.63	0.03
Na ₂ O	2.90	0.16	2.92	0.33	4.70	0.59	2.05	0.35	2.12	0.12	1.56	0.21
K ₂ O	4.18	0.16	3.86	0.11	3.05	0.25	4.08	0.35	4.22	0.19	3.86	0.13
P ₂ O ₅	0.07	0.08	0.10	0.08	0.06	0.06	0.07	0.04	0.06	0.06	0.07	0.06
Hydrous total	90.35	0.65	88.40	1.05	90.23	1.02	89.64	1.45	90.13	0.65	88.60	0.96
H ₂ O _{by diff.}	8.4	0.6	11.0	1.0	9.4	1.1	10.2	1.4	9.7	0.6	11.2	0.9
H ₂ O _{by mass balance}	17.3	-	17.7	-	19.5	-	14.6	-	15.6	-	14.9	-
S melt (ppm)	72	28	132	33	153	30	728	34	685	27	1033	42
n(S)	8	-	7	-	7	-	7	-	7	-	7	-
Mg#	45.0	2.3	54.1	1.7	63.2	2.3	40.9	2.3	50.6	2.5	64.1	1.8
XCa	0.20	0.02	0.26	0.02	0.24	0.01	0.17	0.01	0.17	0.00	0.16	0.01
A/CNK	1.32	0.08	1.28	0.08	1.16	0.13	1.49	0.18	1.39	0.02	1.69	0.11
NK/A	0.69	0.04	0.68	0.05	0.79	0.10	0.61	0.08	0.64	0.01	0.51	0.04
K/Na	0.95	0.05	0.88	0.11	0.43	0.05	1.32	0.12	1.31	0.13	1.64	0.17
Ab%	47.45	-	48.26	-	65.08	-	39.58	-	39.51	-	33.73	-
An%	4.80	-	7.24	-	5.44	-	5.43	-	5.57	-	7.99	-
Or%	47.75	-	44.50	-	29.48	-	54.99	-	54.91	-	58.28	-

9

Run no.	PEL9		PEL13		PEL14		PEL68H		PEL69H	
Temperature (°C)	900		900		900		900		900	
Duration (h)	91		91		91		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		15.6		16	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1	
wt%	σ (n=6)		σ (n=5)		σ (n=8)		σ (n=6)		σ (n=5)	
SiO ₂	78.03	0.26	78.13	0.63	78.14	0.49	78.13	0.59	74.32	1.33
TiO ₂	0.34	0.12	0.38	0.08	0.42	0.09	0.23	0.06	0.30	0.04
Al ₂ O ₃	12.26	0.23	12.25	0.15	12.70	0.19	12.28	0.20	12.05	0.19
FeO	2.87	0.17	2.33	0.14	2.06	0.19	2.07	0.31	2.91	0.66
MnO	0.02	0.03	0.06	0.08	0.05	0.08	0.01	0.02	0.03	0.07
MgO	1.10	0.03	1.44	0.03	2.22	0.06	0.98	0.09	1.84	0.51
CaO	0.49	0.02	0.52	0.04	0.51	0.04	0.49	0.03	0.47	0.05
Na ₂ O	1.40	0.11	1.46	0.32	0.83	0.14	1.94	0.19	3.61	0.42
K ₂ O	3.37	0.13	3.40	0.25	2.97	0.22	3.74	0.22	4.21	0.24
P ₂ O ₅	0.12	0.07	0.04	0.03	0.10	0.06	0.13	0.14	0.25	0.28
Hydrous total	86.74	0.90	86.76	0.80	84.99	1.05	88.39	1.54	88.10	0.50
H ₂ O _{by diff.}	12.6	1.0	11.4	0.7	13.7	1.1	10.9	1.2	10.9	0.7
H ₂ O _{by mass balance}	12.5	-	12.2	-	11.9	-	23.9	-	29.4	-
S melt (ppm)	658	7	849	42	980	27	698	54	3507	607
n(S)	9	-	9	-	9	-	8	-	4	-
Mg#	40.5	1.8	52.4	1.5	65.8	2.0	45.9	3.1	52.7	5.7
XCa	0.12	0.01	0.12	0.01	0.10	0.01	0.14	0.02	0.10	0.02
A/CNK	1.79	0.10	1.76	0.20	2.32	0.16	1.57	0.05	1.05	0.12
NK/A	0.49	0.03	0.50	0.07	0.36	0.03	0.57	0.02	0.89	0.11
K/Na	1.59	0.10	1.57	0.24	2.41	0.28	1.33	0.11	0.76	0.05
Ab%	34.65	-	35.28	-	25.92	-	40.09	-	52.89	-
An%	7.11	-	7.37	-	9.34	-	5.92	-	4.03	-
Or%	58.24	-	57.36	-	64.75	-	53.99	-	43.08	-

Run no.	PEL35		PEL36		PEL37	
Temperature (°C)	1000		1000		1000	
Duration (h)	93		93		93	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1	
wt%	σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=6)	
SiO ₂	77.49	0.28	77.93	0.09	78.55	0.35
TiO ₂	0.70	0.12	0.80	0.09	0.74	0.12
Al ₂ O ₃	12.48	0.14	12.55	0.14	12.73	0.16
FeO	4.30	0.08	3.48	0.20	2.13	0.32
MnO	0.04	0.05	0.09	0.07	0.01	0.02
MgO	1.36	0.05	1.69	0.05	2.45	0.08
CaO	0.48	0.01	0.48	0.04	0.52	0.02
Na ₂ O	0.82	0.11	0.65	0.13	0.49	0.05
K ₂ O	2.29	0.17	2.27	0.18	2.28	0.11
P ₂ O ₅	0.05	0.01	0.07	0.05	0.08	0.06
Hydrous total	85.81	0.96	85.60	0.61	84.50	0.51
H ₂ O _{by diff.}	12.7	0.8	13.0	0.5	14.0	0.4
H ₂ O _{by mass balance}	12.2	-	12.0	-	11.8	-
S melt (ppm)	254	82	261	61	226	27
n(S)	8	-	7	-	8	-
Mg#	36.1	1.2	46.4	1.2	67.4	2.8
XCa	0.08	0.00	0.09	0.00	0.09	0.00
A/CNK	2.66	0.15	2.87	0.22	3.02	0.10
NK/A	0.31	0.02	0.28	0.03	0.26	0.01
K/Na	1.86	0.30	2.38	0.44	3.08	0.35
Ab%	30.42	-	25.71	-	20.54	-
An%	10.46	-	11.16	-	12.83	-
Or%	59.13	-	63.12	-	66.63	-

Verres silicatés (éléments en traces)

Run no.	PEL71		PEL72		PEL73		PEL50		PEL52	
Temperature (°C)	750		750		750		800		800	
Duration (h)	241		241		241		196		196	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		2.1	
<i>ppm</i>	σ (n=2)		σ (n=1)		σ (n=3)		σ (n=2)		σ (n=5)	
Li	100.3	1.4	92.2	-	123.4	8.0	99.8	0.9	110.3	8.4
Be	-	-	-	-	-	-	5.13	0.83	-	-
B	263	26	258	-	371	19	-	-	-	-
Rb	110.2	4.4	101.6	-	108.9	2.6	216.5	5.9	149.3	14.3
Sr	252	15	228	-	350	24	218	7	205	11
Y	-	-	-	-	43.35	1.80	-	-	39.93	1.58
Zr	26.0	0.5	29.5	-	47.0	2.1	69.9	0.2	80.4	5.5
Nb	1.71	0.14	1.80	-	2.16	0.18	1.44	0.13	2.99	0.26
Ba	252	23	233	-	378	37	724	16	645	26
La	16.3	0.4	17.9	-	34.2	1.5	54.2	0.2	53.6	2.1
Ce	33.3	1.2	34.5	-	67.8	7.0	106.0	4.6	106.7	4.8
Nd	13.5	0.1	14.7	-	30.2	2.6	42.1	0.3	46.7	2.2
Sm	-	-	-	-	7.88	0.82	5.54	0.80	9.49	1.08
Eu	-	-	-	-	2.04	0.69	0.72	0.02	2.18	0.26
Dy	-	-	-	-	8.92	0.29	-	-	7.27	0.67
Yb	-	-	-	-	2.62	0.26	-	-	4.19	0.26
Hf	-	-	-	-	-	-	2.50	0.01	2.45	0.55
Ta	0.56	0.00	0.34	-	-	-	-	-	0.27	0.05
Pb	63.5	8.7	73.8	-	96.2	2.7	52.3	3.3	50.4	5.5
Th	9.1	0.4	7.2	-	13.6	0.1	18.6	0.4	18.6	0.9
U	2.74	0.05	2.58	-	5.84	0.36	3.88	0.01	4.24	0.47

Run no.	PEL77		PEL78		PEL79		PEL9		PEL13		PEL14	
Temperature (°C)	850		850		850		900		900		900	
Duration (h)	170		170		170		91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53		8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>ppm</i>	σ (n=4)		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=7)		σ (n=7)		σ (n=6)	
Li	96.9	4.6	99.8	3.6	93.6	6.4	75.3	4.2	75.5	1.5	70.9	6.0
Be	-	-	-	-	-	-	2.96	0.21	2.96	0.24	2.72	0.33
B	231	7	181	10	171	15	204	47	N/A	N/A	N/A	N/A
Rb	224.4	6.1	215.1	1.0	195.9	14.9	162.9	4.5	163.4	1.2	150.3	8.0
Sr	207	3	190	2	185	8	147	2	143	0	133	3
Y	-	-	-	-	28.97	1.28	3.39	0.85	8.23	0.70	27.53	0.53
Zr	112.5	0.7	115.0	1.0	122.9	6.2	138.7	2.1	161.7	2.3	152.2	11.2
Nb	2.83	0.15	2.92	0.12	3.25	0.19	4.21	0.24	4.78	0.55	4.52	0.34
Ba	822	8	749	6	725	29	583	9	581	3	531	11
La	73.6	2.0	62.9	2.1	60.5	2.4	48.9	0.8	47.0	0.3	43.7	1.3
Ce	139.8	3.8	119.9	3.8	115.6	4.4	97.9	1.0	97.1	0.6	89.7	2.6
Nd	57.0	1.9	50.6	2.1	49.9	2.1	41.0	0.6	41.0	0.3	38.1	1.4
Sm	6.61	0.41	7.65	0.68	9.35	0.61	6.81	0.19	7.05	0.20	7.14	0.33
Eu	1.13	0.13	1.55	0.13	2.10	0.07	1.32	0.03	1.39	0.05	1.47	0.07
Dy	0.74	0.09	0.82	0.04	6.00	0.26	1.02	0.17	2.20	0.13	5.41	0.19
Yb	-	-	0.95	0.04	2.18	0.42	0.28	0.11	0.37	0.10	3.09	0.13
Hf	4.06	0.15	3.30	0.44	3.50	0.35	4.02	0.09	4.54	0.13	4.18	0.27
Ta	0.26	0.07	0.43	0.11	0.64	0.22	0.26	0.01	0.30	0.05	0.27	0.02
Pb	53.6	1.2	50.2	0.8	54.3	4.0	43.2	1.9	44.5	0.4	45.8	1.6
Th	27.0	1.8	18.5	1.3	17.1	0.6	16.5	0.6	16.8	0.5	15.1	1.4
U	5.36	0.33	3.82	0.32	3.51	0.13	3.66	0.08	3.70	0.09	3.39	0.33

Run no.	PEL35		PEL36		PEL37	
Temperature (°C)	1000		1000		1000	
Duration (h)	93		93		93	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1	
<i>ppm</i>		σ (n=6)		σ (n=6)		σ (n=4)
Li	82.8	5.2	83.6	0.6	78.4	6.0
Be	2.99	0.36	2.93	0.27	2.42	0.66
B	N/A	N/A	93	10	N/A	N/A
Rb	151.0	10.7	155.7	2.3	140.1	8.0
Sr	136	7	135	2	124	6
Y	14.12	0.83	18.65	0.50	25.44	1.17
Zr	-	-	180.0	2.9	174.5	7.9
Nb	10.03	0.62	10.16	0.12	9.79	0.42
Ba	525	28	528	6	479	24
La	46.7	2.5	46.6	0.3	42.2	2.0
Ce	88.5	4.5	88.7	0.6	80.7	3.9
Nd	38.6	2.4	38.7	0.3	35.2	1.5
Sm	6.91	0.25	7.19	0.28	6.72	0.41
Eu	1.52	0.10	1.54	0.04	1.49	0.14
Dy	3.26	0.25	4.11	0.15	4.92	0.41
Yb	0.97	0.16	1.40	0.16	2.80	0.21
Hf	4.56	0.21	4.89	0.19	4.18	0.28
Ta	-	-	-	-	-	-
Pb	63.0	4.7	53.8	0.9	45.0	3.2
Th	15.5	0.8	15.8	0.1	14.1	0.7
U	3.38	0.18	3.44	0.02	3.09	0.19

Supplementary Data File 1 (SD1)**Garnets (cores)**

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#								
PEL71	750	0	8.53	241	37.00	0.59	20.77	30.84	1.13	5.34	2.86	0.11	0.02	0.17	98.64	23.6								
			Standard deviation (n=3)													0.53	0.08	0.24	0.19	0.22	0.21	0.29	0.02	0.02
PEL72	750	1	8.53	241	38.78	0.35	21.48	25.60	1.09	8.85	3.30	0.07	0.03	0.18	99.52	38.1								
			Standard deviation (n=2)													0.38	0.04	0.10	0.05	0.19	0.33	0.15	0.05	0.01
PEL50	800	0	8.53	196	37.48	0.60	21.44	30.30	0.69	8.64	0.83	0.03	0.00	0.14	100.01	33.7								
			Standard deviation (n=3)													1.72	0.15	0.07	0.63	0.20	0.31	0.21	0.03	0.00
PEL51	800	1	8.53	196	39.24	0.32	21.49	23.45	0.94	11.09	1.27	0.05	0.01	0.04	97.84	45.7								
			Standard deviation (n=3)													0.40	0.07	0.16	0.72	0.11	0.17	0.08	0.01	0.02
PEL38	800	0	8.53	90	37.99	0.56	20.84	27.96	0.73	8.54	0.92	0.04	0.03	0.03	97.63	35.3								
			Standard deviation (n=3)													0.66	0.05	0.67	1.10	0.12	0.26	0.21	0.03	0.02
PEL77	850	0	8.53	170	36.68	0.93	22.57	28.93	0.46	8.90	0.64	0.05	0.02	0.12	99.15	35.4								
			Standard deviation (n=2)													0.43	0.01	0.64	0.90	0.29	0.13	0.01	0.03	0.02
PEL78	850	1	8.53	170	39.43	0.41	21.95	21.98	0.73	13.97	0.74	0.02	0.01	0.11	99.22	53.1								
			Standard deviation (n=2)													0.03	0.08	0.27	0.04	0.11	0.12	0.12	0.01	0.01
PEL79	850	2.1	8.53	170	39.86	0.32	22.04	19.71	0.99	15.37	0.73	0.05	0.01	0.02	99.08	58.2								
			Standard deviation (n=2)													0.34	0.01	0.38	0.31	0.21	0.40	0.03	0.02	0.01
PEL68h	900	0	15.6	94	36.85	0.65	22.03	30.43	0.57	8.57	0.50	0.03	0.00	0.34	99.63	33.4								
			Standard deviation (n=4)													1.20	0.18	1.07	1.06	0.13	0.34	0.04	0.01	0.01
PEL69h	900	1	16.0	94	38.69	0.50	21.08	30.38	0.67	9.86	0.33	0.05	0.03	0.07	101.55	36.7								
			Standard deviation (n=3)													0.38	0.12	0.33	0.59	0.04	0.13	0.03	0.01	0.03
PEL9	900	0	8.53	91	38.82	0.91	22.09	26.91	0.45	9.74	0.35	0.07	0.01	0.07	99.43	39.2								
			Standard deviation (n=5)													0.60	0.30	0.57	0.45	0.08	0.22	0.05	0.04	0.02
PEL13	900	1	8.53	91	39.82	0.79	22.03	22.37	0.44	12.96	0.38	0.07	0.01	0.01	98.86	50.8								
			Standard deviation (n=5)													0.13	0.15	0.15	0.46	0.15	0.40	0.04	0.02	0.01
PEL35	1000	0	8.53	93	38.99	0.72	21.81	27.83	0.30	10.89	0.34	0.03	0.01	0.09	100.91	41.1								
			Standard deviation (n=4)													0.17	0.15	0.12	1.09	0.07	0.29	0.02	0.02	0.02
PEL36	1000	1	8.53	93	39.96	0.93	22.26	24.21	0.26	13.35	0.29	0.03	0.00	0.04	101.28	49.6								
			Standard deviation (n=3)													0.71	0.34	0.28	0.95	0.18	0.28	0.03	0.01	0.00

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross								
PEL71	750	0	8.53	241	2.963	0.035	1.961	2.065	0.077	0.637	0.245	0.017	8.001	2.5	67.4	21.1	8.1								
			Standard deviation (n=3)													0.006	0.005	0.017	0.016	0.016	0.019	0.022	0.003	0.004	0.5
PEL72	750	1	8.53	241	2.991	0.020	1.952	1.651	0.072	1.017	0.273	0.011	7.987	2.4	53.9	33.8	9.1								
			Standard deviation (n=2)													0.024	0.002	0.006	0.001	0.012	0.040	0.013	0.007	0.025	0.4
PEL50	800	0	8.53	196	2.924	0.035	1.972	1.978	0.046	1.005	0.070	0.004	8.034	1.5	60.7	32.4	2.2								
			Standard deviation (n=3)													0.072	0.008	0.039	0.082	0.013	0.030	0.019	0.004	0.063	0.4
PEL51	800	1	8.53	196	3.030	0.018	1.956	1.515	0.061	1.277	0.105	0.007	7.970	2.1	51.2	43.2	3.6								
			Standard deviation (n=3)													0.016	0.004	0.013	0.034	0.006	0.029	0.006	0.001	0.007	0.2
PEL38	800	0	8.53	90	3.015	0.031	1.944	1.813	0.042	1.040	0.080	0.009	7.982	1.6	61.7	33.7	2.6								
			Standard deviation (n=3)													0.044	0.005	0.043	0.093	0.017	0.070	0.016	0.006	0.026	0.3
PEL77	850	0	8.53	170	2.867	0.055	2.079	1.891	0.030	1.038	0.053	0.007	8.021	1.0	62.1	34.4	1.8								
			Standard deviation (n=2)													0.024	0.001	0.066	0.053	0.019	0.011	0.001	0.005	0.004	0.7
PEL78	850	1	8.53	170	2.973	0.023	1.951	1.386	0.047	1.570	0.060	0.002	8.011	1.5	43.2	51.3	1.9								
			Standard deviation (n=2)													0.011	0.005	0.015	0.004	0.007	0.007	0.010	0.001	0.008	0.2
PEL79	850	2.1	8.53	170	2.984	0.018	1.945	1.234	0.063	1.715	0.058	0.007	8.025	2.1	37.9	55.9	1.9								
			Standard deviation (n=2)													0.028	0.001	0.032	0.020	0.013	0.043	0.002	0.003	0.018	0.4
PEL68h	900	0	15.6	94	2.878	0.038	2.029	1.988	0.038	0.997	0.041	0.004	8.014	1.2	62.6	32.5	1.4								
			Standard deviation (n=4)													0.075	0.011	0.108	0.057	0.008	0.032	0.003	0.002	0.045	0.3
PEL69h	900	1	16.0	94	2.964	0.029	1.903	1.947	0.043	1.126	0.027	0.007	8.047	1.4	57.4	35.8	0.9								
			Standard deviation (n=3)													0.011	0.007	0.020	0.036	0.003	0.021	0.002	0.002	0.024	0.1
PEL9	900	0	8.53	91	2.985	0.053	2.002	1.730	0.030	1.117	0.029	0.010	7.961	1.0	59.6	38.4	1.0								
			Standard deviation (n=5)													0.038	0.018	0.046	0.033	0.006	0.020	0.004	0.005	0.018	0.2
PEL13	900	1	8.53	91	3.012	0.045	1.964	1.415	0.028	1.461	0.031	0.010	7.965	1.0	48.2	49.8	1.1								
			Standard deviation (n=5)													0.012	0.008	0.017	0.033	0.010	0.037	0.003	0.002	0.015	0.3
PEL35	1000	0	8.53	93	2.962	0.041	1.953	1.768	0.019	1.233	0.028	0.004	8.008	0.6	56.5	40.5	0.9								
			Standard deviation (n=4)													0.016	0.009	0.009	0.066	0.004	0.036	0.002	0.003	0.017	0.1
PEL36	1000	1	8.53	93	2.970	0.052	1.950	1.505	0.016	1.479	0.023	0.004	7.999	0.5	48.8	48.9	0.8								
			Standard deviation (n=3)													0.035	0.019	0.012	0.068	0.012	0.025	0.002	0.002	0.016	0.4

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#		
PEL71	750	0	8.53	241	37.32	0.41	20.88	29.77	0.20	7.95	2.23	0.28	0.03	0.13	99.04	32.2		
					Standard deviation (n=3)		0.11	0.11	0.13	0.57	0.06	0.62	0.34	0.36	0.02	0.15	0.40	1.6
PEL72	750	1	8.53	241	40.22	0.47	22.00	25.00	0.81	8.53	3.42	0.08	0.03	0.17	100.52	37.8		
					Standard deviation (n=2)		0.68	0.05	0.70	0.19	0.09	0.14	0.08	0.01	0.08	1.14	0.2	
PEL73	750	2.1	8.53	241	38.31	0.29	21.04	23.01	1.17	10.17	3.14	0.24	0.08	0.14	97.98	44.1		
					Standard deviation (n=2)		0.32	0.08	0.02	0.53	0.27	0.02	0.21	0.10	0.03	0.00	0.72	0.5
PEL50	800	0	8.53	196	39.09	0.40	21.64	28.77	0.18	10.26	1.18	0.05	0.04	0.00	101.57	38.9		
					Standard deviation (n=2)		0.55	0.13	0.03	0.48	0.05	0.25	0.00	0.03	0.06	0.00	0.00	0.2
PEL51	800	1	8.53	196	39.25	0.42	21.72	24.19	0.83	10.75	1.36	0.05	0.04	0.10	98.57	44.2		
					Standard deviation (n=3)		0.28	0.14	0.13	0.18	0.15	0.30	0.05	0.01	0.03	0.03	0.36	0.5
PEL52	800	2.1	8.53	196	40.37	0.35	21.57	18.68	2.39	13.81	1.42	0.14	0.03	0.06	98.73	56.9		
					Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL38	800	0	8.53	90	41.34	0.44	22.46	27.69	0.30	10.39	1.10	0.11	0.05	0.19	104.06	40.1		
					Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL77	850	0	8.53	170	37.60	0.77	22.81	28.38	0.33	9.30	0.63	0.01	0.02	0.09	99.94	36.9		
					Standard deviation (n=5)		0.86	0.16	1.39	0.56	0.12	0.36	0.05	0.02	0.02	0.08	1.43	0.9
PEL78	850	1	8.53	170	38.85	0.48	21.22	23.66	0.19	13.47	0.71	0.03	0.02	0.09	98.71	50.4		
					Standard deviation (n=5)		1.20	0.12	0.87	0.61	0.03	0.58	0.04	0.03	0.02	0.02	1.81	1.0
PEL79	850	2.1	8.53	170	40.43	0.41	22.38	19.33	1.11	15.61	0.77	0.04	0.01	0.06	100.15	59.0		
					Standard deviation (n=3)		1.78	0.14	0.83	0.38	0.06	1.00	0.05	0.01	0.01	0.05	1.43	1.4
PEL68h	900	0	15.6	94	38.34	0.47	21.29	30.59	0.21	9.77	0.61	0.02	0.02	0.13	101.30	36.3		
					Standard deviation (n=4)		0.74	0.16	0.19	0.69	0.08	0.52	0.09	0.02	0.01	0.15	1.60	1.3
PEL69h	900	1	16.0	94	38.02	0.37	20.93	29.86	0.45	10.23	0.33	0.08	0.02	0.33	100.27	37.9		
					Standard deviation (n=2)		0.28	0.17	0.13	0.16	0.19	0.12	0.03	0.03	0.03	0.47	0.34	0.1
PEL9	900	0	8.53	91	39.00	0.48	21.89	26.89	0.27	9.82	0.35	0.06	0.02	0.02	98.76	39.4		
					Standard deviation (n=3)		0.37	0.24	0.33	0.15	0.12	0.13	0.08	0.02	0.01	0.02	0.58	0.4
PEL13	900	1	8.53	91	40.02	0.37	22.35	22.91	0.32	12.86	0.41	0.11	0.02	0.05	99.34	50.0		
					Standard deviation (n=3)		0.67	0.12	0.19	0.62	0.04	0.37	0.07	0.03	0.01	0.04	0.91	1.3
PEL35	1000	0	8.53	93	39.82	0.15	22.05	27.45	0.15	10.82	0.27	0.01	0.02	0.00	100.73	41.3		
					Standard deviation (n=2)		0.17	0.01	0.18	0.80	0.03	0.12	0.02	0.01	0.00	0.00	1.25	0.4
PEL36	1000	1	8.53	93	40.52	0.42	22.12	23.19	0.41	14.14	0.30	0.03	0.02	0.02	101.13	52.1		
					Standard deviation (n=2)		0.65	0.21	0.67	0.13	0.05	0.05	0.03	0.01	0.03	0.02	1.04	0.2

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
PEL71	750	0	8.53	241	2.945	0.025	1.943	1.965	0.013	0.935	0.188	0.044	8.058	0.4	60.1	30.1	6.1	
					Standard deviation (n=3)		0.003	0.007	0.017	0.030	0.004	0.028	0.055	0.044	0.1	2.5	1.9	1.0
PEL72	750	1	8.53	241	3.046	0.027	1.964	1.583	0.052	0.963	0.277	0.012	7.924	1.8	55.1	33.5	9.6	
					Standard deviation (n=2)		0.004	0.002	0.032	0.037	0.005	0.031	0.011	0.003	0.032	0.2	0.1	0.2
PEL73	750	2.1	8.53	241	2.993	0.017	1.938	1.504	0.077	1.184	0.263	0.036	8.012	2.6	48.4	39.1	8.7	
					Standard deviation (n=2)		0.032	0.005	0.002	0.032	0.018	0.000	0.017	0.015	0.022	0.5	1.8	0.8
PEL50	800	0	8.53	196	2.971	0.023	1.939	1.829	0.012	1.163	0.096	0.008	8.039	0.4	55.8	37.5	3.1	
					Standard deviation (n=2)		0.031	0.008	0.010	0.037	0.003	0.032	0.000	0.004	0.034	0.1	2.2	0.2
PEL51	800	1	8.53	196	3.015	0.024	1.966	1.554	0.054	1.231	0.112	0.008	7.964	1.8	52.7	41.7	3.8	
					Standard deviation (n=3)		0.024	0.008	0.008	0.011	0.010	0.033	0.004	0.002	0.021	0.3	0.5	0.2
PEL52	800	2.1	8.53	196	3.038	0.020	1.914	1.176	0.152	1.549	0.114	0.020	7.984	5.1	39.3	51.8	3.8	
					Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL38	800	0	8.53	90	3.031	0.024	1.941	1.698	0.019	1.136	0.086	0.015	7.966	0.6	57.8	38.7	2.9	
					Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL77	850	0	8.53	170	2.903	0.045	2.074	1.833	0.021	1.071	0.053	0.002	8.009	0.7	60.6	35.9	1.8	
					Standard deviation (n=5)		0.034	0.010	0.091	0.053	0.008	0.060	0.005	0.003	0.037	0.3	2.1	0.9
PEL78	850	1	8.53	170	2.970	0.027	1.912	1.514	0.012	1.536	0.058	0.005	8.042	0.4	44.6	49.2	1.9	
					Standard deviation (n=5)		0.037	0.007	0.040	0.061	0.002	0.075	0.004	0.004	0.049	0.1	3.7	1.1
PEL79	850	2.1	8.53	170	2.986	0.023	1.949	1.195	0.070	1.721	0.061	0.006	8.015	2.3	35.9	56.4	2.0	
					Standard deviation (n=3)		0.067	0.007	0.030	0.044	0.005	0.145	0.005	0.001	0.090	0.0	4.2	1.3
PEL68h	900	0	15.6	94	2.943	0.027	1.927	1.964	0.014	1.117	0.050	0.003	8.045	0.4	57.9	35.5	1.6	
					Standard deviation (n=4)		0.023	0.010	0.016	0.039	0.005	0.046	0.007	0.002	0.024	0.2	2.1	1.3
PEL69h	900	1	16.0	94	2.937	0.022	1.905	1.929	0.030	1.178	0.027	0.012	8.040	0.9	55.8	37.2	0.9	
					Standard deviation (n=2)		0.028	0.010	0.016	0.014	0.012	0.016	0.002	0.004	0.053	0.4	0.3	0.1
PEL9	900	0	8.53	91	3.014	0.028	1.994	1.738	0.018	1.131	0.029	0.009	7.961	0.6	59.6	38.8	1.0	
					Standard deviation (n=3)		0.009	0.014	0.019	0.008	0.008	0.023	0.007	0.003	0.014	0.3	0.4	0.5
PEL13	900	1	8.53	91	3.013	0.021	1.984	1.443	0.020	1.444	0.033	0.016	7.974	0.7	49.1	49.1	1.1	
					Standard deviation (n=3)		0.024	0.007	0.025	0.027	0.003	0.052	0.005	0.005	0.023	0.1	1.3	1.2
PEL35	1000	0	8.53	93	3.017	0.008	1.969	1.739	0.010	1.222	0.022	0.002	7.990	0.3	57.8	40.8	0.7	
					Standard deviation (n=2)		0.016	0.000	0.002	0.034	0.002	0.002	0.001	0.001	0.018	0.1	0.1	0.4
PEL36	1000	1	8.53	93	3.001	0.023	1.931	1.437	0.026	1.562	0.024	0.005	8.008	0.8	45.6	51.2	0.8	
					Standard deviation (n=2)		0.010	0.012	0.034	0.026	0.003	0.015	0.003	0.001	0.009	0.1	1.1	0.2

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Orthopyroxenes

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL79	850	2.1	8.53	170	50.16	0.13	9.23	13.17	0.07	25.03	0.28	0.04	0.05	0.00	98.11
					Standard deviation (n=3)										
					1.88	0.02	3.31	0.73	0.02	0.79	0.02	0.05	0.05	0.00	0.70
PEL14	900	2.1	8.53	91	51.52	0.12	8.33	13.52	0.03	24.87	0.22	0.01	0.10	0.03	98.71
					Standard deviation (n=4)										
					0.72	0.03	1.63	0.28	0.02	0.62	0.06	0.01	0.02	0.02	0.73

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Mg#	En	Wo	Fs
PEL79	850	2.1	8.53	170	1.818	0.003	0.394	0.399	0.009	1.352	0.003	0.003	77.2	76.72	0.15	23.13
					Standard deviation (n=3)											
					0.077	0.000	0.140	0.022	0.000	0.050	0.001	0.003	1.2	1.17	0.05	1.13
PEL14	900	2.1	8.53	91	1.855	0.003	0.353	0.407	0.007	1.334	0.001	0.007	76.6	76.28	0.06	23.66
					Standard deviation (n=4)											
					0.033	0.001	0.067	0.009	0.002	0.038	0.001	0.002	0.8	0.80	0.05	0.78

Normalisation 6 oxygens. En: enstatite; Wo: wollastonite; Fs: ferrosillite

Phengites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL71	750	0	8.53	241	47.31	0.75	29.89	3.11	0.00	2.47	0.01	0.52	8.41	0.00	92.47
					Standard deviation (n=2)										
					0.07	0.82	2.28	1.09	0.00	1.06	0.00	0.14	1.14	0.00	1.61
PEL72	750	1	8.53	241	49.46	0.50	29.59	4.00	0.03	2.90	0.00	0.34	8.98	0.00	95.78
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL73	750	2.1	8.53	241	48.77	0.76	26.55	3.47	0.00	3.56	0.01	0.52	7.67	0.00	91.31
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL50	800	0	8.53	196	47.30	1.18	28.52	4.18	0.09	3.91	0.01	0.27	8.85	0.01	94.31
					Standard deviation (n=3)										
					0.57	0.09	2.06	0.22	0.00	0.74	0.01	0.09	1.75	0.01	0.23

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL71	750	0	8.53	241	3.237	0.039	2.410	0.178	0.000	0.252	0.001	0.069	0.734	58.3
					Standard deviation (n=2)									
					0.008	0.042	0.186	0.062	0.000	0.108	0.000	0.019	0.099	2.1
PEL72	750	1	8.53	241	3.283	0.025	2.315	0.222	0.002	0.287	0.000	0.044	0.760	56.4
					Standard deviation (n=1)									
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL73	750	2.1	8.53	241	3.369	0.040	2.162	0.201	0.000	0.366	0.001	0.070	0.676	64.6
					Standard deviation (n=1)									
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL50	800	0	8.53	196	3.209	0.060	2.280	0.238	0.005	0.396	0.001	0.036	0.767	62.3
					Standard deviation (n=3)									
					0.005	0.005	0.134	0.016	0.000	0.080	0.001	0.012	0.161	3.2

Normalisation 11 oxygens.

Biotites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL72	750	1	8.53	241	39.96	1.39	20.68	10.73	0.06	13.44	0.00	0.33	7.33	0.14	94.06
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL73	750	2.1	8.53	241	41.31	1.37	18.33	9.41	0.07	14.82	0.00	0.46	8.28	0.01	94.06
					Standard deviation (n=3)										
					2.24	0.14	0.74	0.25	0.08	0.90	0.00	0.09	0.67	0.02	2.29
PEL51	800	1	8.53	196	40.57	2.16	18.17	10.01	0.03	12.97	0.02	0.20	9.00	0.05	93.17
					Standard deviation (n=5)										
					1.64	0.09	0.55	0.50	0.02	0.18	0.05	0.28	0.04	0.06	1.24
PEL52	800	2.1	8.53	196	41.42	1.66	18.92	6.35	0.02	16.39	0.02	0.22	8.15	0.03	93.17
					Standard deviation (n=5)										
					1.27	0.04	2.72	0.39	0.02	0.88	0.04	0.86	0.03	0.02	0.59
PEL38	800	0	8.53	90	38.26	2.11	17.17	14.40	0.07	12.45	0.01	0.26	8.23	0.00	92.96
					Standard deviation (n=2)										
					0.49	0.17	0.19	1.15	0.01	0.70	0.02	0.38	0.05	0.00	0.35
PEL39	800	1	8.53	90	40.05	1.90	18.29	10.07	0.01	13.96	0.01	0.22	9.14	0.03	93.65
					Standard deviation (n=2)										
					0.04	0.02	0.05	0.41	0.01	0.50	0.01	0.21	0.02	0.05	0.29
PEL40	800	2.1	8.53	90	39.80	1.97	18.48	8.57	0.04	15.40	0.00	0.16	9.04	0.01	93.46
					Standard deviation (n=3)										
					1.57	0.04	1.43	0.50	0.00	0.70	0.03	0.68	0.02	0.02	2.49

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL72	750	1	8.53	241	2.874	0.075	1.753	0.645	0.004	1.442	0.000	0.046	0.672	69.1
					Standard deviation (n=1)									
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL73	750	2.1	8.53	241	2.972	0.074	1.556	0.566	0.004	1.591	0.000	0.064	0.759	73.7
					Standard deviation (n=3)									
					0.085	0.006	0.088	0.018	0.005	0.115	0.000	0.014	0.046	0.8
PEL51	800	1	8.53	196	2.968	0.119	1.568	0.613	0.002	1.415	0.001	0.028	0.841	69.8
					Standard deviation (n=5)									
					0.072	0.006	0.051	0.036	0.003	0.044	0.001	0.005	0.032	1.1
PEL52	800	2.1	8.53	196	2.958	0.089	1.592	0.379	0.001	1.745	0.001	0.031	0.742	82.1
					Standard deviation (n=5)									
					0.106	0.002	0.220	0.024	0.003	0.099	0.002	0.005	0.080	1.5
PEL38	800	0	8.53	90	2.877	0.120	1.522	0.906	0.005	1.395	0.001	0.037	0.790	60.6
					Standard deviation (n=2)									
					0.010	0.011	0.002	0.081	0.001	0.065	0.001	0.007	0.029	3.3
PEL39	800	1	8.53	90	2.924	0.104	1.574	0.615	0.001	1.520	0.001	0.031	0.852	71.2
					Standard deviation (n=2)									
					0.006	0.001	0.009	0.027	0.001	0.050	0.001	0.002	0.017	1.6
PEL40	800	2.1	8.53	90	2.892	0.108	1.583	0.522	0.002	1.669	0.000	0.023	0.839	76.2
					Standard deviation (n=3)									
					0.034	0.004	0.097	0.045	0.002	0.068	0.000	0.002	0.066	1.8

Normalisation 11 oxygens.

Staurolite

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL38	800	0	8.5	90	23.38	0.84	49.00	11.55	0.01	2.88	0.00	0.04	0.06	0.34	88.09
					Standard deviation (n=2)	3.33	0.52	0.85	0.14	0.02	0.63	0.01	0.09	0.46	2.11
PEL39	800	1	8.5	90	29.30	0.96	51.77	12.39	0.06	4.58	0.01	0.03	0.04	0.00	99.14
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL40	800	2.1	8.5	90	27.75	0.65	54.44	10.80	0.08	4.96	0.02	0.03	0.21	0.92	99.86
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL68h	900	0	15.6	94	27.50	1.28	49.73	15.08	0.00	4.21	0.01	0.03	0.00	0.04	97.88
					Standard deviation (n=3)	0.29	0.05	1.21	0.45	0.00	0.30	0.01	0.01	0.00	0.93
PEL69h	900	1	16.0	94	29.59	1.03	51.68	16.35	0.147	3.31	0.00	0.00	0.00	0.00	102.12
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#	
PEL38	800	0	8.5	90	7.237	0.193	17.917	2.996	0.003	1.335	0.000	0.023	0.025	30.6	
					Standard deviation (n=2)	0.837	0.115	0.794	0.043	0.004	0.326	0.000	0.006	0.035	4.90
PEL39	800	1	8.5	90	8.068	0.198	16.807	2.853	0.015	1.880	0.002	0.017	0.014	39.7	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL40	800	2.1	8.5	90	7.534	0.134	17.426	2.453	0.018	2.006	0.004	0.014	0.072	45.0	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL68h	900	0	15.6	94	7.797	0.273	16.619	3.577	0.000	1.782	0.003	0.016	0.000	33.2	
					Standard deviation (n=3)	0.06	0.01	0.25	0.13	0.00	0.15	0.00	0.00	1.3	
PEL69h	900	1	16.0	94	8.059	0.211	16.590	3.724	0.034	1.342	0.000	0.000	0.000	26.5	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Normalisation 48 oxygens.

Pyrrhotites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Fe (wt%)	S (wt%)	
PEL13	900	1	8.53	91	57.78	41.78	
					Standard deviation (n=5)	0.94	0.71
PEL14	900	2.1	8.53	91	57.79	41.89	
					Standard deviation (n=9)	0.52	0.91
PEL36	1000	1	8.53	93	58.25	40.53	
					Standard deviation (n=8)	0.61	0.74
PEL37	1000	2.1	8.53	93	58.08	41.04	
					Standard deviation (n=8)	0.46	0.97

Supplementary Data File (SD2)**Garnets**

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Hf	Pb	Th	U
PEL71	750	0	8.53	241	38.11	-	2.75	788	93.9	6.36	-	-	3.12	25.07	40.49	17.70	137.0	64.5	3.06	7.28	-	1.65
					Standard deviation (n=1)																	
PEL72	750	1	8.53	241	77.38	2.55	0.99	3752	54.4	-	-	-	3.65	12.71	18.28	9.30	437.2	1062.3	-	-	2.04	0.81
					Standard deviation (n=1)																	
PEL50	800	0	8.53	196	24.75	1.54	1.94	864	105.9	-	5.37	0.71	2.21	15.76	24.27	7.96	146.9	138.7	2.11	0.74	0.38	-
					Standard deviation (n=1)																	
PEL77	850	0	8.53	170	33.43	-	-	856	289.3	2.39	-	1.42	7.88	38.02	40.78	7.49	154.4	129.4	5.40	-	2.05	1.34
					Standard deviation (n=3)																	
PEL78	850	1	8.53	170	35.05	-	-	891	139.1	-	-	-	0.95	6.50	11.13	3.99	127.1	181.3	2.57	-	-	-
					Standard deviation (n=2)																	
PEL79	850	2.1	8.53	170	40.40	-	-	747	85.2	-	-	-	0.48	3.24	7.27	2.70	91.5	263.8	1.79	-	-	-
					Standard deviation (n=2)																	
PEL9	900	0	8.53	91	16.35	-	0.18	296	183.4	-	-	-	0.68	4.47	6.43	1.53	49.6	38.0	3.33	-	-	0.12
					Standard deviation (n=3)																	
PEL13	900	1	8.53	91	16.41	0.59	0.47	229	174.5	0.19	2.28	0.13	0.81	4.02	6.16	2.13	37.9	34.1	2.88	0.15	0.07	0.11
					Standard deviation (n=6)																	
PEL35	1000	0	8.53	93	17.76	-	0.65	270	165.4	-	-	-	1.19	6.37	7.18	1.07	42.3	51.8	3.23	-	-	0.29
					Standard deviation (n=3)																	
PEL36	1000	1	8.53	93	14.54	-	-	131	124.5	-	-	-	0.36	2.21	3.14	0.98	21.6	20.2	2.61	-	-	-
					Standard deviation (n=3)																	

Orthopyroxenes

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Be	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Nd	Dy	Yb	Hf	Ta	Th	U
PEL79	850	2.1	8.53	170	61.00	-	0.50	3.85	6.74	-	0.57	0.93	-	-	-	-	-	2.21	-
					Standard deviation (n=1)														
PEL14	900	2.1	8.53	91	40.59	0.60	0.25	2.22	8.62	1.44	0.18	0.41	0.35	0.62	0.49	0.40	0.09	0.35	0.08
					Standard deviation (n=1)														

Phengites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	B	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Hf	Pb	Th	U	
PEL71	750	0	8.53	241	61.18	41.7	410	102.2	-	7.66	3.84	1564	2.11	3.89	-	12.16	0.86	-	
					Standard deviation (n=1)														
PEL72	750	1	8.53	241	53.09	60.0	411	98.3	3.16	117.98	3.54	1567	3.1	6.03	3.34	18.91	1.27	1.56	
					Standard deviation (n=1)														
PEL50	800	0	8.53	196	29.57	-	579	40.3	-	8.26	3.75	2181	-	1.33	-	5.66	-	-	
					Standard deviation (n=1)														

Biotites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	B	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Yb	Pb	Th	U
PEL72	750	1	8.53	241	121.6	119.1	416	439.2	1.55	17.79	2.48	975	12.74	21.93	13.71	-	24.77	5.03	2.06
					Standard deviation (n=1)														
PEL73	750	2.1	8.53	241	80.1	19.7	401	31.45	2.37	9.77	1.76	783	1.96	4.26	3.85	1.84	13.05	2.75	0.92
					Standard deviation (n=1)														
PEL52	800	2.1	8.53	196	54.2	-	549	10.81	-	2.67	2.25	1311	-	-	-	-	4.09	0.49	-
					Standard deviation (n=3)														

Glasses (transition metals)

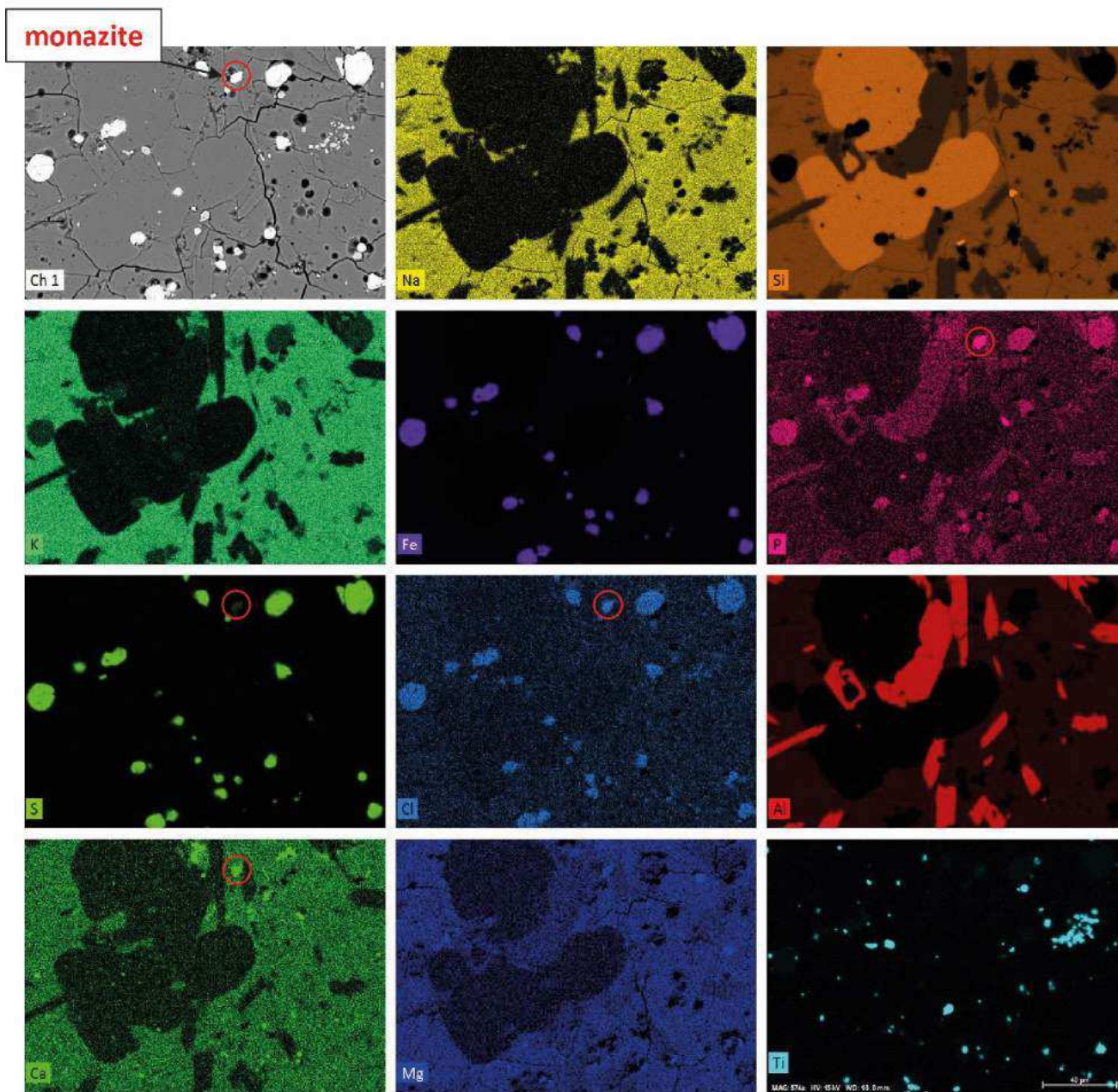
Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Au	Pb
PEL71	750	0	8.53	241	-	-	3.72	-	-	-	-	12.34	63.5
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7
PEL52	800	2.1	8.53	196	-	424.4	2.86	-	73.51	160.5	-	11.34	50.4
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5
PEL78	850	1	8.53	170	-	24.9	-	-	-	326.2	-	-	50.2
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8
PEL79	850	2.1	8.53	170	83.76	207.2	-	-	-	293.8	-	0.82	54.3
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0
PEL9	900	0	8.53	91	-	59.3	9.45	10.36	23	408.8	-	-	43.2
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.9
PEL13	900	1	8.53	91	42.45	103.2	-	-	18.64	402.9	-	0.42	44.5
				Standard deviation (n=2)	-	8.8	-	-	0.8	3.2	-	0.33	0.4
PEL14	900	2.1	8.53	91	-	336.1	3.04	-	-	209.0	-	0.17	45.8
				Standard deviation (n=2)	-	8.5	0.43	-	-	123.5	-	0.09	1.6
PEL37	1000	2.1	8.53	93	-	342.5	-	-	17.37	191.1	4.1	1.12	45.0
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	3.2

Sulphides (transition metals)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Au	Pb
PEL52	800	2.1	8.53	196	100.6	317.5	356.0	1088	476.1	355.3	13.11	925.9	20.32
				Standard deviation (n=3)	21.4	40.7	12.2	47	23.3	83.5	4.79	665.1	11.52
PEL79	850	2.1	8.53	170	-	146.3	357.1	1301	273.6	481.6	10.87	364.8	24.14
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL13	900	1	8.53	91	-	65.2	781.6	3340	159.4	582.1	30.19	420.1	5.79
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL14	900	2.1	8.53	91	-	125.3	345.7	1150	512.1	337.8	13.58	280.1	11.46
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL37	1000	2.1	8.53	93	121.7	83.5	277.0	1133	378.6	330.2	27.49	1149.1	24.47
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Supplementary Data File (SD3)

Chemical mapping (800°C – 2.1 wt% S_{in})



For this S-doped experiment, monazite is Ca- and S-rich. Monazite is also slightly enriched in chlorine.

80 μm

ANNEXE 3 : COMPOSITION EN ELEMENTS MAJEURS ET VOLATILS DES PHASES EXPERIMENTALES

Composition en éléments majeurs et volatils des phases expérimentales suivantes :

- Verres silicatés
- Grenat (cœur et bordure)
- Orthopyroxène
- Clinopyroxène
- Epidote
- Amphibole
- Phengite
- Biotite
- Tourmaline
- Staurotide

Remarque :

Les échantillons expérimentaux mis en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées en soufre. Les échantillons écrits avec une police blanche ou grise correspondent aux expériences courtes (hors équilibre thermodynamique).

Verres silicatés (fusion B12a)

Run no.	PEL80		PEL81		PEL82	
Temperature (°C)	800		800		800	
Duration (h)	90		90		90	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		8.53	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1	
wt%		σ (n=8)		σ (n=7)		σ (n=8)
SiO ₂	76.22	1.03	77.17	0.65	76.15	0.56
TiO ₂	0.19	0.08	0.17	0.08	0.20	0.24
Al ₂ O ₃	14.16	0.87	13.87	0.34	13.64	0.54
FeO	1.41	0.16	1.40	0.24	1.04	0.17
MnO	0.02	0.04	0.06	0.07	0.06	0.05
MgO	0.80	0.08	0.97	0.15	1.10	0.07
CaO	0.62	0.02	0.82	0.05	0.88	0.03
Na ₂ O	3.36	0.33	2.67	0.43	3.96	0.48
K ₂ O	3.14	0.14	2.80	0.17	2.93	0.11
P ₂ O ₅	0.07	0.05	0.06	0.05	0.03	0.04
Hydrous total	89.25	0.89	89.58	1.02	88.92	0.66
H ₂ O _{by diff.}	10.6	0.8	10.3	0.9	10.9	0.6
H ₂ O _{by mass balance}	18.6	-	15.0	-	21.1	-
S melt (ppm)	67	22	71	22	875	135
n(S)	7	-	5	-	7	-
Mg#	50.2	3.3	55.4	2.2	65.4	2.6
XCa	0.22	0.02	0.25	0.03	0.28	0.02
A/CNK	1.41	0.13	1.56	0.13	1.21	0.13
NK/A	0.63	0.06	0.54	0.05	0.71	0.08
K/Na	0.62	0.05	0.70	0.10	0.49	0.06
Ab%	56.80	-	52.33	-	60.70	-
An%	6.11	-	9.44	-	7.93	-
Or%	37.09	-	38.22	-	31.36	-

Run no.	PEL12		PEL10		PEL70h		PEL65h		PEL66h		PEL67h	
Temperature (°C)	1000		1000		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	24		24		94		91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.53		8.53		16		15.6		16.1		16.1	
S _{in} (wt %)	0		1		2		0		1		2	
wt%	σ (n=8)		σ (n=7)		σ (n=5)		σ (n=7)		σ (n=6)		σ (n=7)	
SiO ₂	77.05	0.74	78.20	0.16	75.71	1.83	75.25	0.20	74.72	0.45	72.22	1.03
TiO ₂	0.67	0.10	0.55	0.13	0.20	0.07	0.66	0.18	0.64	0.06	0.54	0.12
Al ₂ O ₃	12.45	0.54	12.00	0.15	14.17	1.79	12.59	0.29	12.59	0.22	11.12	0.29
FeO	3.25	0.19	2.49	0.17	2.36	0.54	4.54	0.31	4.81	0.55	9.27	0.57
MnO	0.07	0.05	0.06	0.04	0.06	0.07	0.08	0.06	0.08	0.09	0.04	0.05
MgO	1.20	0.06	1.41	0.06	1.06	0.20	1.51	0.05	1.90	0.16	1.40	0.16
CaO	0.53	0.03	0.50	0.02	0.16	0.03	0.52	0.05	0.56	0.13	0.21	0.20
Na ₂ O	1.32	0.12	1.31	0.04	1.30	0.26	1.32	0.08	1.65	0.16	1.73	0.27
K ₂ O	3.35	0.20	3.40	0.12	4.91	0.20	3.34	0.15	2.90	0.12	3.35	0.12
P ₂ O ₅	0.11	0.08	0.09	0.06	0.07	0.09	0.19	0.13	0.16	0.16	0.12	0.16
Hydrous total	86.06	2.21	85.67	0.91	89.15	2.51	88.39	0.75	88.55	0.85	85.93	0.82
H ₂ O _{by diff.}	13.20	2.03	13.56	0.83	10.1	2.0	10.7	0.6	10.4	0.9	13.1	0.7
H ₂ O _{by mass balance}	12.54	-	12.40	-	31.6	-	21.6	-	21.6	-	-	-
S melt (ppm)	323	42	333	33	4438	1561	-	-	3025	466	-	-
n(S)	10	-	10	-	4	-	-	-	5	-	-	-
Mg#	39.8	2.0	50.3	1.7	44.6	2.3	37.3	1.3	41.4	1.3	21.2	1.8
XCa	0.11	0.01	0.11	0.01	0.05	0.01	0.08	0.01	0.08	0.02	0.02	0.02
A/CNK	1.84	0.12	1.78	0.06	1.78	0.30	1.90	0.09	1.81	0.08	1.62	0.03
NK/A	0.47	0.03	0.49	0.02	0.55	0.09	0.45	0.02	0.47	0.01	0.58	0.03
K/Na	1.66	0.15	1.71	0.08	2.24	0.38	1.68	0.08	1.13	0.12	1.31	0.25
Ab%	33.29	-	32.94	-	27.00	-	33.36	-	41.21	-	41.27	-
An%	7.85	-	7.31	-	1.97	-	7.68	-	8.15	-	2.94	-
Or%	58.86	-	59.75	-	71.02	-	58.95	-	50.65	-	55.79	-

Run no.	PEL59s		PEL60s		PEL61s		PEL62s		PEL64s		PEL74s		PEL75s		PEL76s	
Temperature (°C)	800		800		800		800		800		800		800		800	
Duration (h)	116		116		116		194		194		194		194		194	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.33		8.26		8.36		8.37		8.35		8.29		8.28		8.35	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		2.1		0		1		2.1	
wt%	σ (n=7)		σ (n=5)		σ (n=8)		σ (n=6)		σ (n=7)		σ (n=6)		σ (n=5)		σ (n=5)	
SiO ₂	77.06	0.49	76.17	0.98	77.07	0.59	73.79	0.49	72.64	0.56	75.91	0.35	75.26	0.41	74.90	0.60
TiO ₂	0.13	0.06	0.20	0.06	0.19	0.10	0.06	0.07	0.16	0.11	0.10	0.07	0.10	0.08	0.12	0.08
Al ₂ O ₃	14.90	0.44	15.17	0.96	14.34	0.55	14.82	0.15	16.90	0.25	14.36	0.31	14.78	0.11	14.88	0.43
FeO	1.89	0.11	2.10	0.18	2.09	0.22	1.04	0.16	0.50	0.08	1.12	0.14	0.90	0.07	1.03	0.14
MnO	0.03	0.03	0.06	0.08	0.05	0.06	0.05	0.07	0.02	0.04	0.01	0.01	0.07	0.06	0.06	0.06
MgO	1.26	0.03	1.45	0.06	1.77	0.06	0.31	0.02	0.29	0.04	0.56	0.03	0.62	0.04	0.82	0.03
CaO	0.51	0.01	0.40	0.02	0.39	0.03	0.50	0.06	0.58	0.04	0.73	0.05	0.97	0.05	1.16	0.05
Na ₂ O	0.85	0.15	1.18	0.23	0.90	0.11	6.67	0.30	5.87	0.33	4.52	0.22	4.96	0.52	4.42	0.18
K ₂ O	3.26	0.10	2.97	0.18	2.98	0.15	2.67	0.06	2.92	0.08	2.62	0.12	2.29	0.07	2.46	0.14
P ₂ O ₅	0.12	0.07	0.30	0.20	0.22	0.11	0.08	0.09	0.11	0.08	0.07	0.06	0.06	0.04	0.14	0.09
Hydrous total	87.49	0.65	87.17	1.00	86.83	0.73	90.21	0.95	88.66	0.65	91.90	0.69	91.72	0.88	91.15	0.56
H ₂ O _{by diff.}	12.6	0.7	12.9	1.1	13.2	0.8	9.0	0.9	10.4	0.6	8.0	0.7	8.2	0.9	8.7	0.5
H ₂ O _{by mass balance}	11.0	-	10.4	-	10.6	-	36.3	-	32.4	-	-	-	-	-	-	-
S melt (ppm)	-	-	-	-	-	-	139	33	104	22	-	-	-	-	-	-
n(S)	-	-	-	-	-	-	5	-	5	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	54.4	1.5	55.2	1.4	60.2	2.9	35.2	2.9	50.9	2.8	47.5	2.9	55.4	2.4	58.8	4.4
XCa	0.14	0.00	0.10	0.01	0.09	0.01	0.29	0.02	0.42	0.04	0.31	0.02	0.38	0.01	0.37	0.01
A/CNK	2.56	0.19	2.65	0.19	2.67	0.25	1.00	0.03	1.23	0.07	1.24	0.08	1.20	0.08	1.24	0.04
NK/A	0.33	0.03	0.33	0.02	0.33	0.03	0.94	0.03	0.76	0.04	0.72	0.04	0.72	0.06	0.67	0.03
K/Na	2.55	0.29	1.72	0.37	2.21	0.26	0.26	0.02	0.33	0.02	0.38	0.01	0.31	0.03	0.37	0.02
Ab%	24.89	-	33.92	-	28.00	-	75.55	-	71.20	-	66.74	-	69.64	-	64.78	-
An%	8.75	-	6.67	-	7.11	-	3.33	-	4.09	-	6.28	-	7.94	-	10.01	-
Or%	66.36	-	59.41	-	64.89	-	21.12	-	24.71	-	26.98	-	22.41	-	25.21	-

Verres silicatés (cristallisation B12aG)

Run no.	PEL17		PEL18		PEL20		PEL56		PEL57		PEL58	
Temperature (°C)	900		900		900		900		900		900	
Duration (h)	90		90		90		165		165		165	
H ₂ O _{in} (wt %)	4.6		5		5		5		4.9		5	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>wt%</i>		<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=7)</i>
SiO ₂	75.17	0.34	76.24	0.39	76.24	0.27	78.27	0.32	75.13	0.45	76.94	0.38
TiO ₂	0.32	0.11	0.25	0.07	0.28	0.08	0.22	0.09	0.24	0.10	0.28	0.05
Al ₂ O ₃	14.16	0.52	13.67	0.37	13.66	0.17	13.53	0.17	14.90	0.24	13.60	0.19
FeO	1.22	0.12	1.19	0.17	0.90	0.14	1.19	0.08	0.91	0.09	1.40	0.12
MnO	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.05
MgO	0.34	0.05	0.71	0.04	1.49	0.08	0.37	0.04	0.33	0.03	0.93	0.06
CaO	0.21	0.05	0.59	0.06	0.67	0.02	0.30	0.03	0.22	0.05	0.39	0.03
Na ₂ O	2.77	0.13	2.32	0.10	2.18	0.17	1.77	0.11	3.37	0.13	2.03	0.16
K ₂ O	5.69	0.19	4.90	0.09	4.45	0.06	4.26	0.15	4.78	0.24	4.32	0.19
P ₂ O ₅	0.10	0.05	0.11	0.05	0.11	0.04	0.07	0.05	0.09	0.08	0.07	0.07
Hydrous total	90.80	0.84	88.80	0.38	86.89	0.49	89.21	0.39	89.61	0.42	89.04	0.70
H ₂ O _{by diff.}	8.8	0.8	10.7	0.4	12.4	0.5	10.1	0.5	10.1	0.4	10.4	0.6
H ₂ O _{by mass balance}	10.6	-	9.9	-	9.1	-	8.6	-	13.0	-	-	-
S melt (ppm)	74	9	204	27	599	38	78	24	616	82	2200	45
n(S)	8	-	8	-	9	-	7	-	7	-	7	-
Mg#	33.3	1.7	51.5	2.9	74.8	2.5	35.5	2.0	39.6	2.6	54.3	3.1
XCa	0.13	0.03	0.24	0.02	0.20	0.01	0.18	0.02	0.16	0.04	0.14	0.01
A/CNK	1.28	0.09	1.34	0.04	1.42	0.06	1.68	0.05	1.34	0.03	1.57	0.09
NK/A	0.76	0.05	0.67	0.03	0.61	0.03	0.55	0.02	0.72	0.02	0.59	0.04
K/Na	1.35	0.06	1.39	0.07	1.35	0.10	1.55	0.09	0.93	0.06	1.41	0.08
Ab%	40.36	-	38.13	-	38.32	-	35.95	-	49.30	-	38.55	-
An%	1.79	-	5.67	-	6.96	-	3.53	-	1.89	-	4.32	-
Or%	57.85	-	56.20	-	54.72	-	60.52	-	48.82	-	57.13	-

Run no.	PEL21		PEL16		PEL32		PEL33		PEL34	
Temperature (°C)	1000		1000		1000		1000		1000	
Duration (h)	24		24		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	5.1		5.1		4.9		5		5.1	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1	
wt%	σ (n=6)		σ (n=4)		σ (n=9)		σ (n=8)		σ (n=8)	
SiO ₂	77.14	0.20	77.61	0.19	76.66	0.21	77.56	0.39	77.94	0.25
TiO ₂	0.46	0.08	0.54	0.04	0.59	0.10	0.64	0.11	0.66	0.08
Al ₂ O ₃	13.02	0.04	12.92	0.20	12.69	0.14	12.49	0.23	12.38	0.16
FeO	1.58	0.13	0.56	0.06	2.26	0.24	1.78	0.12	1.55	0.11
MnO	0.04	0.04	0.05	0.05	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.07
MgO	0.56	0.03	1.29	0.03	0.65	0.04	0.93	0.02	1.56	0.04
CaO	0.36	0.03	0.52	0.06	0.44	0.03	0.53	0.05	0.55	0.04
Na ₂ O	1.85	0.11	1.83	0.06	1.94	0.17	1.72	0.06	1.38	0.06
K ₂ O	4.91	0.13	4.57	0.05	4.65	0.18	4.23	0.19	3.82	0.14
P ₂ O ₅	0.07	0.05	0.12	0.07	0.09	0.05	0.10	0.08	0.11	0.06
Hydrous total	90.96	0.56	91.37	0.24	91.67	0.46	90.43	0.37	89.92	0.42
H ₂ O _{by diff.}	9.1	0.5	8.7	0.2	9.0	0.5	10.1	0.4	10.8	0.4
H ₂ O _{by mass balance}	10.6	-	9.4	-	9.2	-	8.5	-	7.8	-
S melt (ppm)	287	26	480	50	342	18	300	25	382	25
n(S)	8	-	6	-	7	-	7	-	7	-
Mg#	38.9	1.8	80.4	1.7	33.9	2.7	48.3	1.9	64.2	1.6
XCa	0.15	0.02	0.19	0.01	0.14	0.01	0.17	0.01	0.14	0.01
A/CNK	1.45	0.04	1.45	0.03	1.40	0.04	1.49	0.04	1.67	0.03
NK/A	0.64	0.02	0.62	0.02	0.65	0.02	0.59	0.02	0.52	0.01
K/Na	1.75	0.13	1.65	0.06	1.54	0.16	1.63	0.09	1.84	0.11
Ab%	33.72	-	34.33	-	35.57	-	34.47	-	31.50	-
An%	3.82	-	5.73	-	4.78	-	6.22	-	7.42	-
Or%	62.47	-	59.95	-	59.65	-	59.31	-	61.07	-

Run no.	PEL83		PEL84		PEL85		PEL26		PEL27		PEL28	
Temperature (°C)	800		800		800		800		800		800	
Duration (h)	25		25		25		165		165		165	
H ₂ O _{in} (wt %)	7.9		8		8.1		8.1		8		8	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=8)</i>		<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=7)</i>	
SiO ₂	75.68	0.73	75.09	0.28	75.27	0.26	76.34	0.25	76.25	0.58	76.54	0.64
TiO ₂	0.16	0.05	0.14	0.07	0.19	0.09	0.14	0.05	0.30	0.14	0.19	0.09
Al ₂ O ₃	13.54	0.13	13.26	0.15	13.61	0.10	13.83	0.14	14.45	0.45	14.80	0.46
FeO	1.29	0.21	1.39	0.21	1.05	0.22	1.92	0.11	1.67	0.14	1.06	0.18
MnO	0.05	0.05	0.04	0.07	0.01	0.02	0.06	0.06	0.02	0.05	0.06	0.06
MgO	0.51	0.11	0.78	0.08	0.96	0.04	1.09	0.06	0.98	0.13	0.92	0.07
CaO	1.01	0.09	0.60	0.04	0.58	0.05	0.74	0.04	0.27	0.04	0.26	0.03
Na ₂ O	4.77	0.58	5.52	0.39	5.06	0.36	1.33	0.09	1.52	0.21	1.67	0.11
K ₂ O	2.92	0.14	3.14	0.14	3.22	0.10	4.31	0.17	4.45	0.18	4.36	0.13
P ₂ O ₅	0.08	0.09	0.05	0.06	0.06	0.07	0.24	0.16	0.09	0.06	0.13	0.09
Hydrous total	90.18	0.72	91.33	0.77	90.53	0.89	89.73	1.10	88.89	0.90	89.06	0.66
H ₂ O _{by diff.}	9.8	0.7	8.8	0.7	9.5	0.8	9.9	0.9	10.7	0.8	10.6	0.7
H ₂ O _{by mass balance}	27.7	-	26.0	-			14.1	-	14.7	-	13.4	-
S melt (ppm)	45	15	1565	142	2851	575	185	11	-	-	1067	60
n(S)	7	-	7	-	7	-	8	-	-	-	5	-
Mg#	41.2	2.5	50.1	1.9	62.4	5.2	50.3	2.5	51.1	1.5	61.0	3.6
XCa	0.37	0.06	0.22	0.03	0.21	0.02	0.19	0.01	0.09	0.02	0.11	0.02
A/CNK	1.06	0.07	0.98	0.06	1.06	0.05	1.68	0.05	1.86	0.12	1.90	0.08
NK/A	0.81	0.07	0.94	0.05	0.87	0.05	0.50	0.02	0.51	0.04	0.50	0.02
K/Na	0.41	0.06	0.38	0.03	0.42	0.03	2.13	0.19	1.88	0.24	1.77	0.12
Ab%	64.50	-	68.47	-	66.17	-	27.86	-	31.78	-	34.33	-
An%	7.99	-	4.36	-	4.42	-	9.11	-	3.29	-	3.16	-
Or%	27.51	-	27.17	-	29.41	-	63.03	-	64.93	-	62.51	-

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Run no.	PEL53		PEL54		PEL55	
Temperature (°C)	800		800		800	
Duration (h)	264		264		264	
H ₂ O _{in} (wt %)	7.9		8		7.9	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=4)</i>		<i>σ (n=8)</i>	
SiO ₂	75.47	0.59	73.25	0.90	74.53	0.41
TiO ₂	0.21	0.08	0.13	0.06	0.18	0.09
Al ₂ O ₃	13.75	0.25	14.40	0.59	14.04	0.14
FeO	1.59	0.36	1.16	0.15	1.35	0.11
MnO	0.04	0.05	0.05	0.06	0.03	0.05
MgO	0.58	0.09	0.51	0.07	0.86	0.04
CaO	1.01	0.05	0.47	0.01	0.46	0.03
Na ₂ O	3.58	0.18	6.99	0.26	5.11	0.29
K ₂ O	3.59	0.13	2.73	0.12	3.24	0.22
P ₂ O ₅	0.18	0.11	0.32	0.05	0.20	0.09
Hydrous total	87.73	0.49	90.36	0.62	86.33	1.19
H ₂ O _{by diff.}	10.7	0.4	9.5	0.6	13.7	1.3
H ₂ O _{by mass balance}	19.8	-	37.4	-	24.4	-
S melt (ppm)	189	10	1303	29	2654	157
n(S)	7	-	7	-	6	-
Mg#	39.5	2.3	43.9	4.4	53.4	1.3
XCa	0.33	0.04	0.23	0.02	0.17	0.01
A/CNK	1.18	0.04	0.94	0.02	1.10	0.06
NK/A	0.71	0.02	1.01	0.02	0.85	0.05
K/Na	0.66	0.04	0.26	0.02	0.41	0.03
Ab%	53.60	-	76.21	-	66.86	-
An%	8.87	-	3.01	-	3.53	-
Or%	37.53	-	20.79	-	29.61	-

Run no.	PEL23		PEL24		PEL25		PEL44		PEL45		PEL46	
Temperature (°C)	900		900		900		900		900		900	
Duration (h)	94		94		94		218		218		218	
H ₂ O _{in} (wt %)	8		7.9		8		8		8		8.1	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
wt%	σ (n=8)		σ (n=8)		σ (n=8)		σ (n=7)		σ (n=9)		σ (n=7)	
SiO ₂	76.48	0.38	76.38	0.30	75.33	0.23	78.04	0.30	77.82	0.37	76.84	0.16
TiO ₂	0.38	0.08	0.34	0.06	0.35	0.07	0.25	0.08	0.26	0.08	0.27	0.07
Al ₂ O ₃	13.69	0.18	13.86	0.21	14.22	0.13	12.53	0.22	12.56	0.21	13.03	0.14
FeO	3.23	0.23	2.64	0.20	2.14	0.29	1.77	0.16	1.79	0.15	1.35	0.14
MnO	0.11	0.09	0.02	0.03	0.07	0.07	0.05	0.05	0.07	0.09	0.03	0.06
MgO	1.54	0.04	1.51	0.04	1.79	0.08	0.65	0.05	0.98	0.03	1.38	0.05
CaO	0.50	0.05	0.52	0.04	0.43	0.03	0.48	0.04	0.54	0.02	0.57	0.05
Na ₂ O	0.94	0.15	1.53	0.16	1.98	0.15	1.66	0.12	1.72	0.15	1.87	0.07
K ₂ O	3.06	0.18	3.14	0.13	3.60	0.16	4.49	0.10	4.21	0.22	4.55	0.11
P ₂ O ₅	0.06	0.07	0.07	0.05	0.09	0.07	0.08	0.04	0.05	0.07	0.11	0.07
Hydrous total	89.61	0.66	89.41	0.46	89.79	0.73	88.87	0.79	87.75	0.59	87.95	0.63
H ₂ O _{by diff.}	9.9	0.6	10.0	0.4	9.5	0.6	10.4	0.8	11.5	0.6	11.3	0.6
H ₂ O _{by mass balance}	9.9	-	9.8	-	9.8	-	14.4	-	13.5	-	14.8	-
S melt (ppm)	-	-	-	-	2861	103	442	9	2013	48	2361	188
n(S)	-	-	-	-	5	-	6	-	6	-	5	-
Mg#	46.0	2.1	50.6	2.0	59.9	3.0	39.7	2.9	49.5	2.5	64.6	2.5
XCa	0.10	0.01	0.11	0.01	0.09	0.01	0.17	0.01	0.16	0.01	0.16	0.01
A/CNK	2.40	0.15	2.02	0.16	1.80	0.08	1.48	0.06	1.48	0.07	1.44	0.04
NK/A	0.35	0.03	0.43	0.03	0.50	0.02	0.61	0.03	0.60	0.03	0.61	0.01
K/Na	2.24	0.34	1.37	0.14	1.20	0.10	1.76	0.10	1.59	0.13	1.62	0.09
Ab%	27.78	-	38.00	-	41.79	-	32.77	-	34.53	-	34.74	-
An%	8.76	-	7.56	-	5.25	-	5.50	-	6.33	-	6.26	-
Or%	63.46	-	54.44	-	52.96	-	61.73	-	59.14	-	59.00	-

Run no.	PEL29		PEL30		PEL31		PEL47		PEL48		PEL49	
Temperature (°C)	1000		1000		1000		1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		94		147		147		147	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.1		8.1		7.9		7.9		8.1		7.9	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1		0		1		2.1	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=4)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=9)</i>	
SiO ₂	78.74	0.33	79.02	0.29	77.79	0.20	77.48	0.27	79.49	0.49	78.37	0.25
TiO ₂	0.63	0.07	0.54	0.10	0.62	0.12	0.36	0.11	0.41	0.10	0.31	0.13
Al ₂ O ₃	12.19	0.22	12.12	0.08	12.74	0.27	12.80	0.14	12.63	0.28	13.39	0.13
FeO	2.85	0.15	2.51	0.25	1.59	0.17	1.58	0.12	1.55	0.22	0.73	0.09
MnO	0.02	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.03	0.05	0.06	0.06	0.04	0.05
MgO	0.99	0.07	1.34	0.07	1.77	0.18	0.63	0.04	1.00	0.08	1.08	0.05
CaO	0.50	0.04	0.49	0.03	0.59	0.02	0.46	0.04	0.54	0.04	0.54	0.04
Na ₂ O	0.70	0.07	0.72	0.07	1.12	0.10	2.33	0.08	0.94	0.09	1.66	0.09
K ₂ O	3.23	0.15	3.13	0.15	3.67	0.05	4.28	0.14	3.28	0.17	3.75	0.15
P ₂ O ₅	0.15	0.09	0.09	0.09	0.11	0.06	0.06	0.09	0.11	0.06	0.12	0.05
Hydrous total	88.97	0.24	88.41	0.39	86.73	1.50	91.46	0.33	86.99	0.58	88.55	0.21
H ₂ O _{by diff.}	10.3	0.2	10.9	0.3	12.3	1.3	7.6	0.3	12.5	0.6	10.9	0.3
H ₂ O _{by mass balance}	11.8	-	11.6	-	11.1	-	13.9	-	11.8	-	11.2	-
S melt (ppm)	429	10	356	37	345	29	-	-	-	-	288	75
n(S)	6	-	6	-	7	-	-	-	-	-	5	-
Mg#	38.3	1.6	48.8	2.6	66.5	1.9	41.4	2.6	53.7	2.6	72.6	2.8
XCa	0.12	0.01	0.11	0.00	0.14	0.01	0.18	0.02	0.17	0.01	0.21	0.01
A/CNK	2.21	0.19	2.24	0.32	1.84	1.34	1.37	0.30	2.15	0.56	1.74	0.25
NK/A	0.38	0.14	0.38	0.09	0.46	0.04	0.66	0.03	0.39	0.10	0.50	0.06
K/Na	3.09	0.03	2.91	0.02	2.16	0.01	1.21	0.02	2.36	0.02	1.49	0.02
Ab%	21.55	-	22.55	-	27.85	-	41.76	-	26.47	-	36.17	-
An%	8.96	-	8.94	-	8.63	-	4.78	-	8.92	-	6.94	-
Or%	69.49	-	68.51	-	63.52	-	53.46	-	64.61	-	56.89	-

Verres silicatés (fusion B4)

Run no.	MAR16		MAR17		MAR18		MAR10		MAR11		MAR12	
Temperature (°C)	800		800		800		900		900		900	
Duration (h)	256		256		256		95		95		95	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1		2		0		1		2	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=4)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=8)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=8)</i>	
SiO ₂	74.66	0.40	73.93	0.37	74.01	0.61	70.24	0.31	71.54	0.28	72.42	0.31
TiO ₂	0.21	0.09	0.21	0.07	0.20	0.12	0.55	0.10	0.59	0.10	0.62	0.10
Al ₂ O ₃	14.46	0.11	14.59	0.32	14.75	0.30	15.70	0.20	14.74	0.14	15.01	0.10
FeO	0.82	0.07	0.77	0.10	0.73	0.15	1.90	0.25	1.82	0.13	0.88	0.11
MnO	0.01	0.02	0.09	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.16	0.06	0.07	0.08
MgO	0.78	0.04	0.89	0.03	0.98	0.09	1.20	0.04	2.00	0.05	2.15	0.06
CaO	3.45	0.09	3.41	0.22	3.80	0.29	5.07	0.11	4.99	0.09	4.54	0.07
Na ₂ O	2.35	0.26	2.59	0.29	2.18	0.40	2.89	0.13	2.28	0.18	2.35	0.14
K ₂ O	3.18	0.22	3.42	0.12	3.24	0.17	2.29	0.13	1.78	0.06	1.88	0.11
P ₂ O ₅	0.09	0.05	0.09	0.09	0.05	0.07	0.11	0.07	0.10	0.08	0.08	0.07
Hydrous total	87.76	1.18	87.80	0.61	87.26	0.59	91.75	0.40	89.05	0.43	89.02	0.42
H ₂ O _{by diff.}	12.0	1.1	12.0	0.6	12.5	0.5	8.2	0.4	10.8	0.4	10.8	0.5
H ₂ O _{by mass balance}	21.0	-	20.7	-	19.4	-	13.8	-	10.7	-	10.7	-
S melt (ppm)	581	42	371	25	470	75	512	15	1342	26	1625	32
n(S)	7	-	7	-	7	-	7	-	7	-	7	-
Mg#	63.0	1.2	67.4	3.4	70.7	3.3	53.1	3.3	66.2	2.0	81.4	1.8
XCa	0.67	0.01	0.65	0.01	0.66	0.02	0.62	0.02	0.54	0.01	0.55	0.01
A/CNK	1.07	0.03	1.03	0.08	1.06	0.08	0.95	0.03	1.00	0.03	1.06	0.03
NK/A	0.51	0.04	0.55	0.05	0.48	0.05	0.46	0.02	0.39	0.02	0.39	0.02
K/Na	0.90	0.11	0.88	0.09	1.01	0.22	0.52	0.04	0.52	0.04	0.53	0.05
Ab%	35.67	-	37.09	-	32.71	-	38.74	-	35.31	-	37.16	-
An%	30.67	-	28.67	-	33.39	-	39.87	-	45.38	-	42.10	-
Or%	33.67	-	34.23	-	33.90	-	21.39	-	19.32	-	20.74	-

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Run no.	MAR13		MAR14		MAR15	
Temperature (°C)	1000		1000		1000	
Duration (h)	91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1		2	
<i>wt%</i>		<i>σ (n=8)</i>		<i>σ (n=8)</i>		<i>σ (n=8)</i>
SiO ₂	72.98	0.43	72.38	0.31	72.58	0.39
TiO ₂	0.62	0.11	0.62	0.08	0.64	0.12
Al ₂ O ₃	13.90	0.26	14.56	0.17	14.45	0.21
FeO	2.69	0.22	1.63	0.17	1.06	0.21
MnO	0.07	0.09	0.10	0.08	0.10	0.05
MgO	1.57	0.03	2.03	0.03	2.34	0.05
CaO	4.87	0.09	5.15	0.11	5.19	0.19
Na ₂ O	1.38	0.10	1.55	0.09	1.67	0.11
K ₂ O	1.83	0.08	1.87	0.12	1.88	0.07
P ₂ O ₅	0.07	0.07	0.10	0.09	0.10	0.08
Hydrous total	86.48	0.68	86.64	0.46	86.33	0.41
H ₂ O _{by diff.}	13.2	0.7	13.1	0.4	13.4	0.4
H ₂ O _{by mass balance}	11.2	-	10.8	-	10.7	-
S melt (ppm)	516	32	1314	49	2985	173
n(S)	7	-	7	-	7	-
Mg#	51.1	2.5	69.0	2.2	79.9	3.2
XCa	0.53	0.01	0.56	0.01	0.56	0.01
A/CNK	1.06	0.03	1.04	0.02	1.02	0.03
NK/A	0.31	0.02	0.31	0.01	0.33	0.02
K/Na	0.87	0.05	0.80	0.08	0.74	0.04
Ab%	25.06	-	26.39	-	27.67	-
An%	51.76	-	51.42	-	50.52	-
Or%	23.19	-	22.19	-	21.81	-

Verres silicatés (cristallisation B4G)

Run no.	MAR4		MAR6		MAR1		MAR3		MAR7		MAR8		MAR9	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		25		25		92		92		92	
H ₂ O _{in} (wt %)	5.1		4.9		4.9		5.1		5		4.9		4.9	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		2		0		1.1		2	
<i>wt%</i>	<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=5)</i>		<i>σ (n=7)</i>		<i>σ (n=6)</i>		<i>σ (n=6)</i>	
SiO ₂	72.71	0.15	72.21	0.28	73.27	0.28	73.57	0.34	73.12	0.30	72.89	0.26	72.77	0.26
TiO ₂	0.37	0.12	0.45	0.12	0.44	0.11	0.58	0.06	0.44	0.04	0.57	0.10	0.60	0.04
Al ₂ O ₃	14.98	0.19	15.12	0.15	14.59	0.14	14.27	0.24	14.49	0.21	14.39	0.18	14.64	0.22
FeO	1.12	0.07	1.11	0.10	0.81	0.08	0.52	0.10	1.03	0.11	1.05	0.07	0.81	0.09
MnO	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0.10	0.06	0.05	0.06	0.03	0.04	0.03	0.04
MgO	0.57	0.03	0.56	0.06	0.59	0.04	1.25	0.07	0.49	0.03	0.64	0.02	0.67	0.05
CaO	4.01	0.08	3.08	0.05	3.17	0.14	3.88	0.09	3.56	0.05	3.86	0.03	3.63	0.07
Na ₂ O	2.92	0.20	3.53	0.07	3.34	0.16	2.58	0.07	3.25	0.11	3.13	0.11	3.19	0.08
K ₂ O	3.11	0.05	3.69	0.14	3.64	0.12	3.02	0.04	3.44	0.10	3.27	0.10	3.52	0.10
P ₂ O ₅	0.18	0.05	0.23	0.07	0.15	0.05	0.23	0.06	0.13	0.08	0.17	0.08	0.13	0.04
Hydrous total	89.94	0.80	90.57	0.24	91.59	0.72	89.18	0.64	91.39	0.49	90.77	0.75	91.45	0.40
H ₂ O _{by diff.}	9.6	0.7	9.1	0.2	8.1	0.7	10.3	0.6	8.0	0.5	8.6	0.7	7.9	0.4
H ₂ O _{by mass balance}	9.4	-	10.1	-	-	-	8.7	-	10.0	-	9.0	-	9.8	-
S melt (ppm)	150	15	626	38	55	6	480	116	501	59	1044	72	971	68
n(S)	8	-	9	-	8	-	9	-	4	-	6	-	6	-
Mg#	47.0	1.4	47.6	1.6	56.4	2.5	81.2	3.1	46.1	2.8	52.1	1.5	59.7	3.3
XCa	0.71	0.01	0.65	0.02	0.68	0.02	0.64	0.01	0.71	0.02	0.69	0.01	0.70	0.01
A/CNK	0.95	0.03	0.98	0.01	0.96	0.03	0.98	0.02	0.93	0.02	0.92	0.01	0.93	0.02
NK/A	0.56	0.02	0.65	0.01	0.65	0.02	0.53	0.01	0.63	0.02	0.61	0.01	0.62	0.02
K/Na	0.68	0.05	0.69	0.03	0.72	0.05	0.77	0.03	0.69	0.02	0.68	0.04	0.72	0.02
Ab%	39.24	-	44.57	-	43.14	-	37.03	-	41.96	-	40.78	-	41.05	-
An%	31.60	-	22.82	-	24.00	-	32.70	-	26.96	-	29.50	-	27.35	-
Or%	29.16	-	32.60	-	32.86	-	30.27	-	31.08	-	29.72	-	31.61	-

Grenats (fusion B12a)

Garnets (cores)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#
PEL59s	800	0	8.33	116	36.85	0.03	20.97	36.88	1.38	3.03	0.53	0.04	0.04	0.09	99.70	12.8
			Standard deviation (n=3)		0.64	0.05	0.59	0.64	0.49	0.23	0.05	0.02	0.06	0.08	1.19	1.0
PEL60s	800	1	8.26	116	36.97	0.01	21.30	37.54	1.55	2.91	0.50	0.02	0.03	0.08	100.80	12.1
			Standard deviation (n=4)		0.24	0.01	0.20	0.63	0.26	0.04	0.06	0.02	0.02	0.11	0.65	0.2
PEL61s	800	2.1	8.36	116	37.19	0.02	21.10	37.06	1.34	3.05	0.53	0.02	0.03	0.12	100.32	12.8
			Standard deviation (n=6)		0.67	0.04	0.25	0.87	0.27	0.21	0.04	0.03	0.02	0.15	0.67	1.0
PEL62s	800	0	8.37	194	37.86	0.05	20.80	35.51	1.13	2.91	0.55	0.01	0.05	0.04	98.82	12.8
			Standard deviation (n=2)		0.39	0.04	0.17	0.00	0.05	0.09	0.01	0.01	0.01	0.03	0.36	0.3
PEL64s	800	2.1	8.35	194	37.78	0.06	21.20	34.81	1.47	2.54	0.56	0.04	0.03	0.04	98.46	11.5
			Standard deviation (n=2)		0.63	0.08	0.95	2.11	0.01	0.12	0.03	0.01	0.04	0.05	0.36	1.1
PEL74s	800	0	8.29	194	36.83	0.10	21.02	36.96	1.29	2.86	0.51	0.04	0.01	0.07	99.68	12.1
			Standard deviation (n=2)		0.28	0.10	0.59	0.99	0.31	0.02	0.02	0.03	0.01	0.05	2.08	0.4
PEL75s	800	1	8.28	194	36.66	0.02	21.18	37.80	1.40	2.88	0.53	0.03	0.00	0.13	100.63	12.0
			Standard deviation (n=2)		0.36	0.02	0.41	0.54	0.44	0.16	0.00	0.00	0.00	0.05	0.94	0.7
PEL76s	800	2.1	8.35	194	35.68	0.06	21.06	37.40	1.15	2.81	0.51	0.04	0.00	0.00	98.70	11.8
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL80	800	0	8.53	24	36.16	0.78	21.89	30.00	0.63	7.08	1.13	0.07	0.02	0.08	97.85	29.6
			Standard deviation (n=3)		0.33	0.04	0.80	0.24	0.15	0.45	0.05	0.01	0.02	0.05	0.21	1.2
PEL81	800	1	8.53	24	35.44	0.31	20.18	28.80	11.66	2.38	0.76	0.01	0.04	0.21	99.80	12.9
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL12	1000	0	8.53	24	38.32	1.04	20.80	27.52	0.38	10.16	0.37	0.01	0.03	0.10	98.73	39.7
			Standard deviation (n=4)		0.43	0.21	0.48	0.73	0.10	0.21	0.04	0.02	0.04	0.08	0.71	0.6
PEL10	1000	1	8.53	24	39.32	0.96	21.04	24.23	0.37	12.87	0.47	0.04	0.01	0.09	99.41	48.6
			Standard deviation (n=6)		0.47	0.23	0.46	0.64	0.14	0.22	0.04	0.02	0.01	0.10	0.36	0.7
PEL65h	1000	0	15.6	91	37.70	0.31	21.15	31.20	0.30	9.68	0.29	0.02	0.04	0.01	100.65	35.6
			Standard deviation (n=4)		0.06	0.09	0.12	0.51	0.10	0.05	0.03	0.02	0.01	0.02	0.50	0.4

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross
PEL59s	800	0	8.33	116	2.985	0.002	2.002	2.498	0.095	0.366	0.046	0.006	7.999	3.1	82.4	12.2	1.5
			Standard deviation (n=3)		0.020	0.003	0.030	0.019	0.035	0.033	0.004	0.002	0.030	1.1	3.0	0.9	0.1
PEL60s	800	1	8.26	116	2.969	0.001	2.016	2.521	0.105	0.348	0.043	0.004	8.008	3.5	82.6	11.5	1.4
			Standard deviation (n=4)		0.026	0.001	0.011	0.037	0.018	0.005	0.005	0.003	0.018	0.6	0.7	0.2	0.2
PEL61s	800	2.1	8.36	116	2.990	0.001	2.000	2.492	0.091	0.366	0.046	0.004	7.990	3.0	82.5	12.2	1.5
			Standard deviation (n=6)		0.032	0.002	0.014	0.070	0.019	0.024	0.003	0.004	0.034	0.6	0.8	1.0	0.1
PEL62s	800	0	8.37	194	3.064	0.003	1.984	2.403	0.078	0.351	0.047	0.001	7.932	2.7	83.5	12.2	1.6
			Standard deviation (n=2)		0.014	0.003	0.005	0.014	0.004	0.013	0.001	0.002	0.018	0.1	0.4	0.3	0.0
PEL64s	800	2.1	8.35	194	3.063	0.004	2.026	2.361	0.101	0.307	0.048	0.007	7.916	3.6	83.8	10.9	1.7
			Standard deviation (n=2)		0.019	0.005	0.069	0.168	0.000	0.011	0.003	0.002	0.070	0.2	1.2	1.0	0.0
PEL74s	800	0	8.29	194	2.987	0.006	2.009	2.506	0.088	0.346	0.044	0.006	7.999	3.0	83.8	11.6	1.5
			Standard deviation (n=2)		0.030	0.006	0.021	0.023	0.020	0.009	0.001	0.005	0.017	0.6	0.4	0.4	0.0
PEL75s	800	1	8.28	194	2.957	0.001	2.014	2.550	0.096	0.346	0.046	0.004	8.023	3.2	82.7	11.4	1.5
			Standard deviation (n=2)		0.043	0.001	0.029	0.024	0.030	0.021	0.000	0.000	0.023	0.9	1.2	0.8	0.0
PEL76s	800	2.1	8.35	194	2.938	0.004	2.044	2.576	0.080	0.345	0.045	0.007	8.039	2.6	83.1	11.3	1.5
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL80	800	0	8.53	24	2.896	0.047	2.067	2.009	0.043	0.845	0.097	0.010	8.022	1.4	66.4	28.2	3.2
			Standard deviation (n=3)		0.023	0.002	0.077	0.017	0.010	0.053	0.004	0.002	0.011	0.3	2.2	1.3	0.1
PEL81	800	1	8.53	24	2.916	0.019	1.957	1.982	0.813	0.292	0.067	0.001	8.066	25.8	57.9	9.3	2.1
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL12	1000	0	8.53	24	2.988	0.061	1.911	1.794	0.025	1.180	0.031	0.002	8.002	0.8	57.9	39.0	1.0
			Standard deviation (n=4)		0.028	0.012	0.042	0.050	0.006	0.018	0.004	0.002	0.013	0.2	1.1	0.5	0.1
PEL10	1000	1	8.53	24	2.991	0.055	1.887	1.542	0.024	1.459	0.038	0.006	8.009	0.8	48.3	47.6	1.2
			Standard deviation (n=6)		0.032	0.013	0.042	0.037	0.009	0.023	0.004	0.003	0.012	0.3	0.9	0.7	0.1
PEL65h	1000	0	15.6	91	2.930	0.018	1.938	2.028	0.020	1.122	0.024	0.003	8.082	0.6	57.4	35.1	0.7
			Standard deviation (n=4)		0.009	0.005	0.015	0.028	0.007	0.006	0.003	0.003	0.013	0.2	0.9	0.3	0.1

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#	
PEL59s	800	0	8.33	116	38.43	0.70	22.12	30.83	0.56	7.44	0.43	0.01	0.05	0.17	100.52	30.1	
					Standard deviation (n=3)	0.66	0.17	0.74	0.35	0.14	0.70	0.02	0.01	0.03	0.17	0.64	2.2
PEL60s	800	1	8.26	116	39.68	0.44	21.89	26.73	0.79	10.88	0.37	0.03	0.02	0.31	100.83	42.0	
					Standard deviation (n=2)	0.99	0.31	0.16	1.16	0.10	0.72	0.02	0.05	0.01	0.09	0.21	2.7
PEL61s	800	2.1	8.36	116	38.30	0.29	21.47	29.52	1.27	9.14	0.35	0.02	0.03	0.11	100.35	35.6	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL62s	800	0	8.37	194	39.08	0.23	21.42	28.45	0.41	8.26	1.24	0.03	0.03	0.05	99.12	34.1	
					Standard deviation (n=4)	0.26	0.07	0.23	0.78	0.21	0.13	0.36	0.04	0.02	0.04	0.37	0.9
PEL64s	800	2.1	8.35	194	41.18	0.23	22.32	18.22	1.96	12.35	2.24	0.10	0.01	0.16	98.61	54.7	
					Standard deviation (n=2)	0.23	0.02	0.15	0.97	0.21	0.63	0.59	0.01	0.01	0.02	0.82	0.0
PEL74s	800	0	8.29	194	37.82	0.30	21.45	28.79	0.27	8.36	1.42	0.05	0.01	0.08	98.56	34.1	
					Standard deviation (n=4)	0.79	0.12	0.20	1.42	0.17	0.89	0.43	0.04	0.01	0.06	0.40	3.4
PEL75s	800	1	8.28	194	38.27	0.29	21.84	25.11	0.48	10.64	1.89	0.09	0.00	0.12	98.73	43.0	
					Standard deviation (n=4)	0.64	0.10	0.10	0.38	0.06	0.38	0.08	0.13	0.00	0.02	0.34	1.1
PEL76s	800	2.1	8.35	194	39.02	0.31	22.04	22.70	0.99	11.77	2.05	0.10	0.01	0.01	98.99	48.1	
					Standard deviation (n=3)	0.66	0.14	0.48	1.14	0.15	0.21	0.16	0.03	0.02	0.01	1.82	1.7
PEL80	800	0	8.53	24	37.37	0.55	21.14	29.38	0.52	8.17	1.35	0.04	0.01	0.20	98.73	32.9	
					Standard deviation (n=4)	0.27	0.07	0.46	0.88	0.43	1.73	1.00	0.02	0.02	0.07	1.13	5.6
PEL81	800	1	8.53	24	38.74	0.44	21.97	25.10	0.80	11.43	0.93	0.05	0.04	0.07	99.56	44.8	
					Standard deviation (n=3)	0.71	0.05	0.50	1.13	0.28	0.51	0.40	0.01	0.01	0.01	0.49	0.3
PEL12	1000	0	8.53	24	39.06	0.85	21.02	28.60	0.14	10.19	0.42	0.00	0.00	0.00	100.28	38.8	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL10	1000	1	8.53	24	40.33	0.37	21.62	24.47	0.33	12.90	0.38	0.04	0.03	0.17	100.64	48.4	
					Standard deviation (n=3)	0.77	0.17	0.30	0.12	0.06	0.19	0.05	0.02	0.04	0.10	1.04	0.3
PEL65h	1000	0	15.6	91	37.65	0.17	21.17	30.95	0.26	9.60	0.29	0.00	0.02	0.04	100.09	35.6	
					Standard deviation (n=4)	0.46	0.05	0.28	0.50	0.08	0.08	0.02	0.00	0.02	0.07	0.34	0.3

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
PEL59s	800	0	8.33	116	2.971	0.041	2.016	1.994	0.036	0.857	0.035	0.001	7.951	1.2	68.2	29.3	1.2	
					Standard deviation (n=3)	0.032	0.009	0.083	0.041	0.009	0.074	0.002	0.002	0.015	0.3	2.3	2.1	0.0
PEL60s	800	1	8.26	116	2.993	0.025	1.947	1.687	0.050	1.223	0.030	0.005	7.960	1.7	56.3	40.9	1.0	
					Standard deviation (n=2)	0.044	0.018	0.034	0.091	0.006	0.069	0.002	0.007	0.019	0.2	2.6	2.5	0.1
PEL61s	800	2.1	8.36	116	2.965	0.017	1.959	1.911	0.083	1.054	0.029	0.002	8.021	2.7	59.6	34.3	1.0	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL62s	800	0	8.37	194	3.039	0.014	1.963	1.850	0.027	0.958	0.103	0.005	7.958	0.9	63.0	32.6	3.5	
					Standard deviation (n=4)	0.011	0.004	0.018	0.052	0.014	0.013	0.030	0.006	0.012	0.5	1.0	0.8	1.0
PEL64s	800	2.1	8.35	194	3.082	0.013	1.969	1.141	0.124	1.378	0.180	0.015	7.902	4.4	40.4	48.8	6.4	
					Standard deviation (n=2)	0.026	0.001	0.019	0.057	0.013	0.067	0.047	0.001	0.041	0.3	0.8	0.8	1.9
PEL74s	800	0	8.29	194	2.975	0.018	1.989	1.895	0.018	0.980	0.120	0.008	8.009	0.6	62.1	32.5	4.0	
					Standard deviation (n=4)	0.032	0.007	0.016	0.113	0.011	0.095	0.036	0.006	0.027	0.4	2.5	3.4	1.2
PEL75s	800	1	8.28	194	2.958	0.017	1.990	1.624	0.031	1.226	0.156	0.014	8.025	1.0	52.2	40.4	5.1	
					Standard deviation (n=4)	0.036	0.006	0.006	0.026	0.004	0.047	0.007	0.020	0.041	0.1	2.4	1.0	0.2
PEL76s	800	2.1	8.35	194	2.980	0.018	1.983	1.449	0.064	1.340	0.168	0.015	8.018	2.1	47.3	44.4	5.5	
					Standard deviation (n=3)	0.005	0.008	0.017	0.049	0.011	0.045	0.015	0.004	0.014	0.3	2.7	1.2	0.4
PEL80	800	0	8.53	24	2.949	0.033	1.966	1.939	0.035	0.962	0.114	0.006	8.019	1.1	62.0	31.5	3.8	
					Standard deviation (n=4)	0.002	0.004	0.030	0.053	0.029	0.207	0.084	0.003	0.020	1.0	4.2	6.3	2.8
PEL81	800	1	8.53	24	2.963	0.025	1.981	1.606	0.052	1.303	0.076	0.007	8.020	1.7	50.8	42.9	2.5	
					Standard deviation (n=3)	0.029	0.003	0.029	0.083	0.018	0.069	0.032	0.002	0.043	0.7	1.3	0.8	1.2
PEL12	1000	0	8.53	24	2.999	0.049	1.902	1.836	0.009	1.166	0.035	0.000	7.996	0.3	58.8	38.3	1.1	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL10	1000	1	8.53	24	3.022	0.021	1.910	1.534	0.021	1.442	0.031	0.005	7.999	0.7	49.8	47.6	1.0	
					Standard deviation (n=3)	0.022	0.010	0.004	0.018	0.004	0.005	0.004	0.003	0.009	0.1	0.6	0.4	0.1
PEL65h	1000	0	15.6	91	2.938	0.010	1.947	2.020	0.017	1.116	0.024	0.001	8.072	0.5	58.0	35.1	0.8	
					Standard deviation (n=4)	0.019	0.003	0.015	0.043	0.005	0.012	0.001	0.023	0.2	1.4	0.3	0.0	

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Grenats (cristallisation B12aG)

Garnets (cores)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#	
PEL17	900	0	4.6	90	37.89	0.95	20.93	25.70	0.64	8.24	3.97	0.18	0.01	0.28	98.49	36.4	
					Standard deviation (n=2)	0.10	0.14	0.43	1.21	0.09	0.39	0.33	0.04	0.01	1.40	0.0	
PEL18	900	1	5	90	39.42	0.55	21.29	23.15	0.29	13.33	0.97	0.04	0.03	0.13	99.02	50.7	
					Standard deviation (n=4)	0.27	0.28	0.13	1.52	0.24	0.35	0.46	0.03	0.02	0.10	0.31	2.2
PEL56	900	0	5	165	37.77	0.72	24.11	24.19	0.38	9.33	1.87	0.07	0.02	0.05	98.44	40.7	
					Standard deviation (n=2)	0.39	0.30	4.16	1.40	0.35	0.34	0.98	0.04	0.03	0.07	0.37	0.5
PEL57	900	1	4.9	165	39.08	1.22	20.59	22.00	1.17	9.14	4.68	0.22	0.02	0.28	98.10	42.5	
					Standard deviation (n=2)	0.06	0.02	0.02	0.31	0.14	0.28	0.24	0.01	0.03	0.05	0.07	1.1
PEL58	900	2.1	5	165	39.24	0.59	21.46	21.50	0.81	12.98	0.86	0.11	0.00	0.12	97.54	51.8	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL21	1000	0	5.1	24	37.98	0.95	21.96	26.42	0.19	10.54	1.07	0.10	0.03	0.13	99.38	41.6	
					Standard deviation (n=3)	0.83	0.26	1.14	1.17	0.08	0.20	0.13	0.03	0.01	0.05	0.28	1.3
PEL16 grt 1	1000	2.1	5.1	24	41.57	0.75	21.82	12.73	0.74	20.74	0.94	0.08	0.01	0.13	99.48	74.3	
					Standard deviation (n=2)	0.28	0.02	0.19	2.62	0.52	1.98	0.15	0.03	0.01	0.10	0.34	5.7
PEL16 grt 2	1000	2.1	5.1	24	39.53	1.09	20.70	21.47	0.58	14.59	1.17	0.11	0.02	0.02	99.25	54.8	
					Standard deviation (n=2)	0.32	0.07	0.08	1.71	0.08	0.98	0.09	0.01	0.03	0.02	0.28	3.6
PEL32	1000	0	4.9	94	39.17	0.30	22.43	26.44	0.35	11.16	0.77	0.01	0.03	0.05	100.64	42.9	
					Standard deviation (n=2)	0.38	0.19	0.40	0.02	0.01	0.24	0.01	0.00	0.01	0.07	0.86	0.5
PEL33	1000	1	5	94	39.16	1.48	22.79	23.27	0.23	12.80	0.91	0.07	0.00	0.15	100.71	49.6	
					Standard deviation (n=2)	0.46	0.07	2.94	2.25	0.10	0.08	0.19	0.05	0.00	0.12	0.24	2.6
PEL34	1000	2.1	5.1	94	42.18	0.37	23.70	13.74	0.45	20.80	0.50	0.01	0.01	0.10	101.76	73.0	
					Standard deviation (n=2)	1.23	0.28	0.38	2.07	0.02	0.65	0.03	0.02	0.01	0.07	0.08	3.6

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
PEL17	900	0	4.6	90	2.961	0.056	1.928	1.680	0.043	0.960	0.332	0.027	7.986	1.4	54.7	31.8	11.0	
					Standard deviation (n=2)	0.033	0.009	0.023	0.065	0.007	0.037	0.031	0.006	0.053	0.2	0.4	0.5	1.3
PEL18	900	1	5	90	2.991	0.031	1.904	1.469	0.018	1.508	0.079	0.005	8.006	0.6	45.4	49.0	2.6	
					Standard deviation (n=4)	0.022	0.016	0.011	0.099	0.015	0.037	0.037	0.005	0.002	0.5	2.6	1.4	1.2
PEL56	900	0	5	165	2.908	0.042	2.185	1.558	0.025	1.071	0.155	0.011	7.954	0.8	55.4	38.2	5.4	
					Standard deviation (n=2)	0.084	0.018	0.336	0.119	0.023	0.059	0.084	0.006	0.056	0.7	1.6	1.8	2.4
PEL57	900	1	4.9	165	3.021	0.071	1.876	1.422	0.076	1.053	0.387	0.033	7.939	2.6	48.4	35.8	13.2	
					Standard deviation (n=2)	0.004	0.001	0.007	0.024	0.009	0.029	0.018	0.002	0.001	0.3	1.1	0.8	0.6
PEL58	900	2.1	5	165	3.007	0.034	1.938	1.378	0.053	1.483	0.071	0.016	7.978	1.8	46.2	49.7	2.4	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL21	1000	0	5.1	24	2.926	0.055	1.994	1.703	0.013	1.211	0.089	0.015	8.017	0.4	55.3	40.2	2.9	
					Standard deviation (n=3)	0.055	0.015	0.097	0.087	0.005	0.017	0.010	0.005	0.023	0.2	0.1	1.0	0.4
PEL16 grt 1	1000	2.1	5.1	24	2.997	0.040	1.854	0.769	0.045	2.228	0.072	0.011	8.025	1.4	21.1	71.5	2.3	
					Standard deviation (n=2)	0.023	0.001	0.010	0.169	0.031	0.181	0.013	0.004	0.006	1.0	6.6	5.1	0.4
PEL16 grt 2	1000	2.1	5.1	24	2.983	0.062	1.841	1.355	0.037	1.641	0.094	0.015	8.031	1.2	39.3	52.5	3.0	
					Standard deviation (n=2)	0.008	0.004	0.002	0.115	0.005	0.102	0.007	0.001	0.005	0.2	3.6	3.3	0.2
PEL32	1000	0	4.9	94	2.966	0.017	2.002	1.674	0.022	1.260	0.063	0.002	8.007	0.7	54.8	41.7	2.1	
					Standard deviation (n=2)	0.004	0.011	0.014	0.017	0.001	0.014	0.000	0.001	0.004	0.0	0.4	0.5	0.0
PEL33	1000	1	5	94	2.921	0.083	2.001	1.453	0.015	1.423	0.073	0.010	7.977	0.5	47.4	48.1	2.4	
					Standard deviation (n=2)	0.083	0.003	0.225	0.165	0.006	0.015	0.017	0.007	0.053	0.2	0.2	2.6	0.4
PEL34	1000	2.1	5.1	94	2.969	0.020	1.967	0.810	0.027	2.182	0.038	0.002	8.014	0.9	24.5	71.4	1.2	
					Standard deviation (n=2)	0.050	0.015	0.007	0.132	0.001	0.042	0.002	0.003	0.047	0.0	0.8	3.5	0.0

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#	
PEL17	900	0	4.6	90	37.90	0.64	21.67	26.26	0.22	10.73	1.57	0.10	0.00	0.07	99.09	42.1	
					Standard deviation (n=2)	0.42	0.16	0.75	0.03	0.12	0.13	0.01	0.00	0.07	0.76	0.2	
PEL18	900	1	5	90	39.05	0.84	20.99	24.22	0.02	13.09	0.60	0.07	0.00	0.06	98.88	49.1	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL56	900	0	5	165	38.86	0.60	21.39	26.60	0.13	9.72	1.42	0.08	0.02	0.12	98.81	39.4	
					Standard deviation (n=5)	0.73	0.10	0.69	0.61	0.19	0.46	0.54	0.01	0.02	0.08	0.57	0.9
PEL57	900	1	4.9	165	39.58	0.64	21.25	21.34	0.02	12.77	1.59	0.18	0.03	0.25	97.36	51.6	
					Standard deviation (n=2)	0.11	0.19	0.24	0.64	0.02	0.75	0.31	0.00	0.00	0.03	0.02	2.2
PEL58	900	2.1	5	165	40.07	0.71	21.89	20.57	0.64	14.41	0.83	0.06	0.01	0.11	99.19	55.5	
					Standard deviation (n=2)	0.39	0.07	0.11	1.10	0.07	0.51	0.01	0.01	0.01	0.15	0.11	2.2
PEL21	1000	0	5.1	24	38.16	0.84	21.89	25.63	0.25	10.67	1.33	0.12	0.02	0.10	99.00	42.6	
					Standard deviation (n=2)	0.17	0.15	0.36	0.79	0.02	0.10	0.09	0.01	0.03	0.00	0.63	1.0
PEL16 grt 1	1000	2.1	5.1	24	43.02	0.33	23.44	8.02	0.32	24.16	0.81	0.05	0.00	0.21	100.34	84.3	
					Standard deviation (n=2)	0.73	0.07	0.60	1.68	0.01	1.17	0.18	0.01	0.00	0.08	0.49	3.4
PEL16 grt 2	1000	2.1	5.1	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL32	1000	0	4.9	94	39.65	0.21	22.54	27.49	0.29	11.20	0.73	0.03	0.00	0.00	102.14	42.1	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL33	1000	1	5	94	39.76	0.97	21.03	22.58	0.29	12.79	0.81	0.07	0.00	0.18	98.31	50.2	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL34	1000	2.1	5.1	94	42.47	0.25	23.90	13.51	0.42	21.18	0.51	0.02	0.01	0.03	102.25	73.6	
					Standard deviation (n=2)	0.09	0.06	0.18	1.19	0.07	0.42	0.02	0.02	0.02	0.05	0.81	2.1

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
PEL17	900	0	4.6	90	2.932	0.037	1.975	1.699	0.015	1.237	0.130	0.016	8.040	0.5	52.6	40.2	4.2	
					Standard deviation (n=2)	0.005	0.010	0.049	0.018	0.001	0.025	0.012	0.001	0.009	0.0	2.1	0.1	0.3
PEL18	900	1	5	90	2.983	0.048	1.890	1.547	0.001	1.491	0.049	0.010	8.019	0.0	47.2	48.3	1.6	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL56	900	0	5	165	3.006	0.035	1.950	1.721	0.008	1.121	0.118	0.012	7.970	0.3	58.0	37.8	4.0	
					Standard deviation (n=5)	0.046	0.006	0.062	0.042	0.012	0.053	0.045	0.002	0.012	0.4	1.0	1.4	1.6
PEL57	900	1	4.9	165	3.025	0.037	1.914	1.364	0.001	1.454	0.131	0.026	7.952	0.0	46.2	49.3	4.4	
					Standard deviation (n=2)	0.002	0.011	0.015	0.046	0.002	0.081	0.026	0.000	0.011	0.1	1.7	2.6	0.9
PEL58	900	2.1	5	165	2.999	0.040	1.931	1.288	0.041	1.608	0.067	0.009	7.983	1.4	42.6	53.5	2.2	
					Standard deviation (n=2)	0.021	0.004	0.004	0.072	0.004	0.053	0.001	0.002	0.003	0.1	1.8	2.0	0.0
PEL21	1000	0	5.1	24	2.943	0.049	1.990	1.653	0.016	1.226	0.110	0.018	8.013	0.5	54.6	40.8	3.6	
					Standard deviation (n=2)	0.006	0.009	0.038	0.047	0.001	0.015	0.008	0.001	0.007	0.0	0.5	0.8	0.3
PEL16 grt 1	1000	2.1	5.1	24	2.997	0.017	1.925	0.468	0.019	2.509	0.061	0.007	8.015	0.6	13.5	82.1	2.0	
					Standard deviation (n=2)	0.009	0.004	0.023	0.104	0.001	0.087	0.015	0.002	0.008	0.0	2.2	3.7	0.5
PEL16 grt 2	1000	2.1	5.1	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL32	1000	0	4.9	94	2.970	0.012	1.990	1.722	0.019	1.251	0.058	0.004	8.026	0.6	54.8	41.0	1.9	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL33	1000	1	5	94	3.026	0.055	1.886	1.437	0.019	1.451	0.066	0.011	7.964	0.6	48.3	48.8	2.2	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL34	1000	2.1	5.1	94	2.973	0.013	1.972	0.791	0.025	2.210	0.038	0.002	8.024	0.8	23.7	72.1	1.2	
					Standard deviation (n=2)	0.001	0.003	0.018	0.068	0.004	0.047	0.002	0.003	0.012	0.1	1.3	2.1	0.1

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Garnets (cores)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#
PEL53	800	0	7.9	264	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					Standard deviation (n=0)											
PEL23	900	0	8	94	37.99	0.48	21.39	25.46	0.51	12.90	0.30	0.05	0.04	0.12	99.08	47.4
					Standard deviation (n=1)											
PEL44	900	0	8	218	38.01	0.88	20.71	28.28	0.47	10.69	0.78	0.02	0.00	0.16	99.85	40.3
					Standard deviation (n=2)											
PEL45	900	1	8	218	38.67	0.56	21.24	24.86	0.54	13.35	0.60	0.03	0.00	0.12	99.83	48.9
					Standard deviation (n=2)											
PEL46	900	2.1	8.1	218	40.49	0.65	22.21	23.07	0.69	14.18	0.69	0.03	0.00	0.07	102.00	52.3
					Standard deviation (n=2)											
PEL29	1000	0	8.1	94	37.00	1.09	20.61	28.53	0.44	10.58	0.57	0.03	0.00	0.08	98.86	39.8
					Standard deviation (n=2)											
PEL30	1000	1	8.1	94	40.17	0.74	21.81	24.46	0.34	13.82	0.45	0.05	0.02	0.06	101.83	50.2
					Standard deviation (n=3)											
PEL31 grt 1	1000	2.1	7.9	94	39.72	0.26	22.73	14.05	0.66	20.05	0.49	0.03	0.02	0.12	97.98	71.8
					Standard deviation (n=2)											
PEL31 grt 2	1000	2.1	7.9	94	38.73	1.05	21.50	23.78	0.24	13.52	0.60	0.05	0.00	0.08	99.48	50.3
					Standard deviation (n=1)											
PEL47	1000	0	7.9	147	38.47	1.01	21.48	28.11	0.29	10.81	0.83	0.04	0.04	0.04	101.04	40.7
					Standard deviation (n=2)											
PEL48	1000	1	8.1	147	39.76	0.55	21.96	23.11	0.27	13.01	0.73	0.04	0.02	0.04	99.44	50.1
					Standard deviation (n=3)											
PEL49 grt 1	1000	2.1	7.9	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					Standard deviation (n=0)											
PEL49 grt 2	1000	2.1	7.9	147	41.22	0.77	22.23	17.71	0.74	15.97	0.85	0.01	0.02	0.16	99.51	61.6
					Standard deviation (n=2)											

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross
PEL53	800	0	7.9	264	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					Standard deviation (n=0)												
PEL23	900	0	8	94	2.920	0.028	1.938	1.637	0.033	1.477	0.024	0.008	8.077	1.0	46.2	46.6	0.8
					Standard deviation (n=1)												
PEL44	900	0	8	218	2.940	0.051	1.888	1.829	0.031	1.233	0.065	0.003	8.041	1.0	52.9	39.0	2.1
					Standard deviation (n=2)												
PEL45	900	1	8	218	2.941	0.032	1.904	1.581	0.035	1.513	0.049	0.004	8.058	1.1	44.2	47.6	1.5
					Standard deviation (n=2)												
PEL46	900	2.1	8.1	218	2.978	0.036	1.926	1.419	0.043	1.554	0.054	0.004	8.015	1.4	43.9	50.6	1.8
					Standard deviation (n=2)												
PEL29	1000	0	8.1	94	2.903	0.064	1.906	1.872	0.030	1.240	0.049	0.005	8.068	0.9	52.8	38.9	1.5
					Standard deviation (n=2)												
PEL30	1000	1	8.1	94	2.975	0.041	1.904	1.515	0.021	1.526	0.036	0.007	8.025	0.7	45.8	49.3	1.2
					Standard deviation (n=3)												
PEL31 grt 1	1000	2.1	7.9	94	2.924	0.014	1.971	0.865	0.041	2.201	0.038	0.004	8.059	1.3	22.9	70.0	1.2
					Standard deviation (n=2)												
PEL31 grt 2	1000	2.1	7.9	94	2.938	0.060	1.923	1.509	0.016	1.529	0.048	0.008	8.031	0.5	45.3	49.3	1.6
					Standard deviation (n=1)												
PEL47	1000	0	7.9	147	2.934	0.058	1.931	1.793	0.019	1.228	0.067	0.006	8.036	0.6	54.3	39.5	2.2
					Standard deviation (n=2)												
PEL48	1000	1	8.1	147	3.000	0.031	1.953	1.458	0.018	1.463	0.059	0.006	7.989	0.6	48.1	48.8	2.0
					Standard deviation (n=3)												
PEL49 grt 1	1000	2.1	7.9	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					Standard deviation (n=0)												
PEL49 grt 2	1000	2.1	7.9	147	3.027	0.043	1.924	1.088	0.046	1.749	0.067	0.002	7.945	1.6	36.4	59.3	2.3
					Standard deviation (n=2)												

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#	
PEL53	800	0	7.9	264	34.97	0.53	22.03	27.76	0.98	8.48	2.31	0.10	0.00	0.11	97.16	35.3	
					Standard deviation (n=2)	0.84	0.14	2.71	0.77	0.04	0.14	0.45	0.01	0.00	0.16	0.92	1.0
PEL23	900	0	8	94	38.98	0.45	21.79	26.42	0.62	12.22	0.35	0.00	0.00	0.08	100.83	45.2	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL44	900	0	8	218	38.63	0.47	21.72	29.46	0.06	9.70	0.69	0.04	0.02	0.10	100.77	37.0	
					Standard deviation (n=2)	1.06	0.00	0.89	0.61	0.09	0.46	0.04	0.02	0.02	0.05	2.22	1.6
PEL45	900	1	8	218	39.57	0.49	22.26	26.62	0.11	11.93	0.57	0.03	0.01	0.07	101.58	44.4	
					Standard deviation (n=4)	0.24	0.13	0.44	0.65	0.13	0.28	0.07	0.02	0.01	0.05	0.77	0.9
PEL46	900	2.1	8.1	218	40.77	0.50	22.50	21.28	0.54	15.73	0.74	0.03	0.01	0.09	102.09	56.9	
					Standard deviation (n=3)	0.59	0.13	0.20	0.36	0.22	0.17	0.01	0.01	0.01	0.05	0.81	0.7
PEL29	1000	0	8.1	94	38.21	0.16	21.95	28.54	0.23	10.64	0.45	0.03	0.04	0.02	100.20	39.9	
					Standard deviation (n=2)	1.05	0.03	0.68	0.42	0.06	0.17	0.06	0.03	0.04	0.01	2.38	0.0
PEL30	1000	1	8.1	94	39.62	0.26	22.26	23.67	0.19	14.05	0.42	0.04	0.03	0.05	100.51	51.4	
					Standard deviation (n=2)	0.19	0.11	0.09	0.23	0.15	0.46	0.04	0.01	0.05	0.02	0.60	0.6
PEL31 grt 1	1000	2.1	7.9	94	41.27	0.40	23.09	15.77	0.46	19.93	0.56	0.04	0.01	0.20	101.53	69.3	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL31 grt 2	1000	2.1	7.9	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL47	1000	0	7.9	147	39.10	0.66	21.85	28.29	0.14	10.59	0.57	0.04	0.03	0.11	101.24	40.0	
					Standard deviation (n=4)	0.38	0.30	0.48	1.28	0.09	0.15	0.05	0.02	0.03	0.12	1.45	1.1
PEL48	1000	1	8.1	147	40.50	0.36	22.39	22.27	0.21	13.48	0.67	0.03	0.05	0.04	99.91	51.9	
					Standard deviation (n=4)	0.47	0.20	0.39	0.75	0.10	0.57	0.07	0.02	0.05	0.04	0.45	1.9
PEL49 grt 1	1000	2.1	7.9	147	41.52	0.68	22.69	13.47	0.83	18.82	0.87	0.05	0.00	0.13	98.94	71.3	
					Standard deviation (n=4)	0.59	0.23	0.26	0.97	0.21	1.17	0.04	0.02	0.00	0.07	0.88	2.7
PEL49 grt 2	1000	2.1	7.9	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
PEL53	800	0	7.9	264	2.814	0.032	2.087	1.868	0.067	1.017	0.200	0.015	8.100	2.1	55.6	32.3	6.3	
					Standard deviation (n=2)	0.107	0.008	0.228	0.077	0.003	0.003	0.042	0.002	0.012	0.0	4.9	1.3	1.1
PEL23	900	0	8	94	2.950	0.026	1.944	1.673	0.040	1.379	0.028	0.000	8.039	1.3	49.8	44.2	0.9	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL44	900	0	8	218	2.962	0.027	1.963	1.889	0.004	1.109	0.056	0.006	8.016	0.1	59.9	36.2	1.8	
					Standard deviation (n=2)	0.015	0.001	0.036	0.004	0.006	0.078	0.002	0.003	0.026	0.2	3.7	1.7	0.1
PEL45	900	1	8	218	3.026	0.028	2.006	1.702	0.007	1.360	0.047	0.005	8.182	0.2	53.1	43.6	1.5	
					Standard deviation (n=4)	0.133	0.008	0.080	0.076	0.008	0.052	0.007	0.003	0.324	0.3	1.9	0.9	0.2
PEL46	900	2.1	8.1	218	2.969	0.028	1.931	1.296	0.033	1.708	0.057	0.005	8.026	1.1	38.9	55.2	1.9	
					Standard deviation (n=3)	0.020	0.007	0.008	0.022	0.014	0.029	0.000	0.001	0.016	0.4	1.4	0.9	0.0
PEL29	1000	0	8.1	94	2.940	0.009	1.990	1.836	0.015	1.220	0.037	0.004	8.052	0.5	55.6	39.3	1.2	
					Standard deviation (n=2)	0.005	0.001	0.011	0.020	0.003	0.012	0.006	0.004	0.013	0.1	1.1	0.1	0.2
PEL30	1000	1	8.1	94	2.962	0.015	1.962	1.480	0.012	1.566	0.034	0.006	8.037	0.4	44.9	50.7	1.1	
					Standard deviation (n=2)	0.025	0.006	0.000	0.009	0.009	0.045	0.003	0.001	0.030	0.3	2.5	0.5	0.1
PEL31 grt 1	1000	2.1	7.9	94	2.942	0.022	1.940	0.940	0.028	2.118	0.043	0.005	8.051	0.9	25.9	67.7	1.4	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL31 grt 2	1000	2.1	7.9	94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL47	1000	0	7.9	147	2.964	0.038	1.952	1.794	0.009	1.197	0.047	0.005	8.005	0.3	57.2	39.3	1.5	
					Standard deviation (n=4)	0.004	0.017	0.041	0.069	0.006	0.016	0.005	0.003	0.034	0.2	0.8	1.0	0.2
PEL48	1000	1	8.1	147	3.021	0.020	1.968	1.389	0.013	1.499	0.054	0.004	7.968	0.4	46.9	50.7	1.8	
					Standard deviation (n=4)	0.011	0.011	0.019	0.058	0.007	0.056	0.005	0.003	0.019	0.2	2.0	1.8	0.2
PEL49 grt 1	1000	2.1	7.9	147	3.011	0.037	1.940	0.818	0.051	2.034	0.068	0.007	7.966	1.7	27.4	68.4	2.3	
					Standard deviation (n=4)	0.013	0.013	0.010	0.067	0.013	0.102	0.004	0.004	0.025	0.4	2.5	2.9	0.2
PEL49 grt 2	1000	2.1	7.9	147	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
					Standard deviation (n=0)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Grenats (fusion B4)

Garnets (cores)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#
MAR16	800	0	9.72	256	37.29	0.94	20.38	20.59	1.28	7.57	9.41	0.05	0.02	0.16	97.69	39.6
					Standard deviation (n=3)	0.02	0.08	0.13	0.70	0.46	0.37	0.02	0.04	0.16	0.49	1.8
MAR17	800	1	9.72	256	39.03	0.62	21.94	12.29	2.59	12.10	8.99	0.09	0.01	0.01	97.67	63.7
					Standard deviation (n=2)	0.93	0.07	0.64	0.14	0.11	0.17	0.33	0.03	0.01	1.32	0.6
MAR10	900	0	9.72	95	38.69	1.35	19.88	18.60	0.59	11.50	7.66	0.03	0.03	0.10	98.30	52.4
					Standard deviation (n=3)	0.73	0.21	0.92	0.61	0.23	0.96	1.16	0.03	0.04	0.76	1.4
MAR13	1000	0	9.72	91	39.54	0.57	21.40	17.84	0.64	12.36	6.66	0.07	0.00	0.02	99.08	55.3
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR14	1000	1	9.72	91	40.24	0.67	22.75	14.74	0.50	13.02	7.76	0.04	0.01	0.05	99.73	61.1
					Standard deviation (n=2)	0.63	0.24	0.99	0.09	0.11	0.24	0.02	0.01	0.01	0.33	0.6
MAR15	1000	2	9.72	91	42.16	0.30	23.28	7.61	0.97	21.36	4.20	0.12	0.00	0.08	99.99	83.3
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
MAR16	800	0	9.72	256	2.942	0.056	1.895	1.359	0.086	0.890	0.796	0.007	8.043	2.7	39.2	28.4	25.4	
					Standard deviation (n=3)	0.004	0.005	0.014	0.045	0.031	0.038	0.004	0.005	1.0	1.2	1.3	1.1	
MAR17	800	1	9.72	256	2.963	0.036	1.963	0.780	0.166	1.370	0.732	0.014	8.026	5.5	24.0	44.9	24.0	
					Standard deviation (n=2)	0.019	0.004	0.023	0.022	0.004	0.040	0.004	0.022	0.2	1.8	0.8	0.8	
MAR10	900	0	9.72	95	2.971	0.078	1.800	1.195	0.038	1.317	0.631	0.005	8.035	1.2	31.9	41.4	19.9	
					Standard deviation (n=3)	0.049	0.012	0.081	0.034	0.015	0.108	0.098	0.004	0.010	0.5	1.6	2.7	3.3
MAR13	1000	0	9.72	91	2.986	0.032	1.905	1.127	0.041	1.392	0.539	0.011	8.031	1.3	33.2	44.9	17.4	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
MAR14	1000	1	9.72	91	2.975	0.037	1.982	0.911	0.031	1.435	0.615	0.006	7.992	1.1	30.2	47.9	20.5	
					Standard deviation (n=2)	0.055	0.013	0.081	0.003	0.007	0.030	0.003	0.002	0.003	0.2	0.9	0.4	0.1
MAR15	1000	2	9.72	91	2.980	0.016	1.940	0.450	0.058	2.251	0.318	0.016	8.029	1.9	12.1	73.2	10.3	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#	
MAR16	800	0	9.72	256	38.36	1.26	21.24	17.05	0.39	10.70	9.08	0.04	0.03	0.07	98.23	52.8	
					Standard deviation (n=4)	0.99	1.23	0.70	1.77	0.28	1.03	0.37	0.03	0.02	0.05	1.30	5.0
MAR17	800	1	9.72	256	39.67	0.56	21.78	12.91	2.67	11.93	9.19	0.07	0.03	0.21	99.00	62.2	
					Standard deviation (n=2)	0.72	0.08	0.37	0.29	0.19	0.78	0.52	0.03	0.05	1.16	1.0	
MAR10	900	0	9.72	95	39.63	1.11	21.32	16.30	0.30	12.84	8.11	0.04	0.01	0.08	99.65	58.4	
					Standard deviation (n=5)	0.46	0.12	0.39	0.82	0.08	0.50	0.40	0.02	0.02	0.68	1.7	
MAR13	1000	0	9.72	91	40.58	0.49	22.56	17.56	0.75	13.19	5.28	0.03	0.02	0.03	100.44	57.2	
					Standard deviation (n=4)	1.49	0.20	0.86	0.43	0.07	0.90	0.29	0.03	0.01	0.07	1.21	1.3
MAR14	1000	1	9.72	91	41.19	0.34	22.76	12.16	0.83	17.29	5.05	0.05	0.05	0.04	99.67	71.7	
					Standard deviation (n=2)	0.07	0.12	0.13	0.34	0.33	0.70	0.20	0.01	0.02	0.23	1.4	
MAR15	1000	2	9.72	91	42.26	0.22	23.65	8.01	0.87	20.13	4.66	0.02	0.04	0.00	99.82	81.8	
					Standard deviation (n=2)	0.70	0.11	0.31	1.37	0.01	0.58	0.08	0.02	0.00	0.25	3.0	

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross	
MAR16	800	0	9.72	256	2.938	0.073	1.917	1.094	0.026	1.221	0.745	0.006	8.028	0.8	32.6	39.6	24.2	
					Standard deviation (n=4)	0.051	0.070	0.038	0.130	0.019	0.101	0.020	0.005	0.022	0.6	2.1	3.9	0.8
MAR17	800	1	9.72	256	2.977	0.031	1.927	0.810	0.170	1.334	0.740	0.010	8.015	5.6	24.8	43.7	24.2	
					Standard deviation (n=2)	0.011	0.005	0.005	0.015	0.068	0.053	0.004	0.000	0.5	0.1	2.1	1.8	
MAR10	900	0	9.72	95	2.962	0.062	1.878	1.019	0.019	1.431	0.650	0.006	8.026	0.6	28.9	45.9	20.8	
					Standard deviation (n=5)	0.031	0.006	0.023	0.051	0.005	0.035	0.003	0.026	0.2	1.7	1.8	1.1	
MAR13	1000	0	9.72	91	2.995	0.027	1.963	1.085	0.047	1.454	0.418	0.005	7.992	1.6	34.0	48.3	13.9	
					Standard deviation (n=4)	0.061	0.011	0.041	0.040	0.004	0.122	0.027	0.004	0.070	0.1	3.1	1.4	1.0
MAR14	1000	1	9.72	91	2.989	0.019	1.947	0.738	0.051	1.871	0.393	0.006	8.014	1.7	22.5	61.3	12.9	
					Standard deviation (n=2)	0.010	0.006	0.008	0.022	0.020	0.072	0.017	0.001	0.005	0.7	1.3	2.1	0.6
MAR15	1000	2	9.72	91	2.998	0.012	1.978	0.476	0.053	2.129	0.354	0.002	8.001	1.7	14.9	70.7	11.8	
					Standard deviation (n=2)	0.019	0.006	0.005	0.086	0.001	0.039	0.010	0.003	0.025	0.0	1.4	2.7	0.1

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Grenats (cristallisation B4G)

Garnets (cores)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#
MAR4	900	0	5.1	92	38.95	0.90	21.47	17.47	0.35	9.60	10.16	0.10	0.02	0.23	99.26	49.5
					Standard deviation (n=4)											
MAR6	900	2.1	4.9	92	38.82	0.95	21.89	15.45	0.74	11.68	8.79	0.14	0.02	0.29	98.76	57.2
					Standard deviation (n=3)											
MAR1	1000	0	4.9	25	38.56	1.12	20.93	16.43	0.49	9.10	10.61	0.17	0.04	0.33	97.77	49.7
					Standard deviation (n=3)											
MAR3	1000	2.1	5.1	25	40.18	1.18	21.53	12.00	1.64	13.21	9.69	0.10	0.00	0.25	99.77	66.4
					Standard deviation (n=2)											
MAR7	1000	0	5	94	38.46	1.52	20.20	22.24	0.64	7.74	9.30	0.15	0.00	0.40	100.25	38.3
					Standard deviation (n=2)											
MAR8	1000	1.1	4.9	94	41.12	1.60	22.15	17.09	1.26	11.58	8.48	0.08	0.01	0.31	103.36	54.7
					Standard deviation (n=1)											
MAR9	1000	2.1	4.9	94	41.17	1.29	22.04	12.67	1.55	14.71	7.70	0.14	0.00	0.26	101.26	67.4
					Standard deviation (n=1)											

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross
MAR4	900	0	5.1	92	2.960	0.051	1.924	1.112	0.023	1.088	0.826	0.014	8.015	0.7	34.8	35.7	27.1
					Standard deviation (n=4)												
MAR6	900	2.1	4.9	92	2.930	0.054	1.948	0.977	0.048	1.312	0.711	0.020	8.021	1.5	30.5	43.0	23.4
					Standard deviation (n=3)												
MAR1	1000	0	4.9	25	2.972	0.065	1.901	1.059	0.032	1.046	0.876	0.026	8.002	1.1	34.4	34.7	29.1
					Standard deviation (n=3)												
MAR3	1000	2.1	5.1	25	2.972	0.066	1.877	0.745	0.102	1.455	0.768	0.014	8.015	3.3	22.0	47.4	25.0
					Standard deviation (n=2)												
MAR7	1000	0	5	94	2.948	0.088	1.825	1.425	0.042	0.884	0.763	0.022	7.998	1.3	42.1	28.4	24.5
					Standard deviation (n=2)												
MAR8	1000	1.1	4.9	94	2.968	0.087	1.885	1.032	0.077	1.246	0.656	0.011	7.961	2.6	33.9	41.4	21.8
					Standard deviation (n=1)												
MAR9	1000	2.1	4.9	94	2.976	0.070	1.878	0.766	0.095	1.585	0.596	0.020	7.985	3.1	23.8	52.1	19.6
					Standard deviation (n=1)												

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Garnets (rims)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	Mg#
MAR4	900	0	5.1	92	39.12	0.71	21.99	17.20	0.31	9.95	9.78	0.09	0.03	0.18	99.35	50.8
					Standard deviation (n=2)											
MAR6	900	2.1	4.9	92	38.67	1.00	21.74	16.18	1.19	12.51	7.45	0.10	0.00	0.33	99.18	57.9
					Standard deviation (n=2)											
MAR1	1000	0	4.9	25	38.42	1.24	21.60	16.55	0.43	8.76	10.90	0.12	0.01	0.34	98.38	48.6
					Standard deviation (n=4)											
MAR3	1000	2.1	5.1	25	41.48	0.87	22.12	7.23	1.51	15.99	10.42	0.07	0.00	0.10	99.79	79.8
					Standard deviation (n=1)											
MAR7	1000	0	5	94	39.59	0.85	21.65	16.22	0.30	8.82	12.63	0.09	0.02	0.13	100.14	49.2
					Standard deviation (n=3)											
MAR8	1000	1.1	4.9	94	39.92	0.88	21.97	15.32	0.61	12.26	9.57	0.13	0.03	0.12	100.66	58.8
					Standard deviation (n=2)											
MAR9	1000	2.1	4.9	94	40.86	0.76	22.70	12.55	0.70	13.53	9.57	0.14	0.01	0.09	100.81	65.7
					Standard deviation (n=3)											

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Σcat	Sp	Alm	Pyr	Gross
MAR4	900	0	5.1	92	2.961	0.040	1.962	1.089	0.020	1.123	0.793	0.013	8.015	0.7	35.1	37.1	26.2
					Standard deviation (n=2)												
MAR6	900	2.1	4.9	92	2.911	0.057	1.929	1.019	0.076	1.404	0.601	0.015	8.033	2.4	29.7	45.3	19.4
					Standard deviation (n=2)												
MAR1	1000	0	4.9	25	2.946	0.072	1.953	1.062	0.028	1.002	0.895	0.018	7.999	0.9	35.4	33.5	30.0
					Standard deviation (n=4)												
MAR3	1000	2.1	5.1	25	2.996	0.047	1.883	0.437	0.092	1.722	0.807	0.010	8.001	3.0	12.4	56.3	26.4
					Standard deviation (n=1)												
MAR7	1000	0	5	94	2.976	0.048	1.919	1.020	0.019	0.989	1.017	0.014	8.001	0.6	32.0	32.5	33.4
					Standard deviation (n=3)												
MAR8	1000	1.1	4.9	94	2.952	0.049	1.915	0.947	0.038	1.351	0.759	0.019	8.030	1.2	27.5	43.7	24.5
					Standard deviation (n=2)												
MAR9	1000	2.1	4.9	94	2.974	0.042	1.948	0.765	0.043	1.468	0.747	0.020	8.005	1.4	23.9	48.6	24.7
					Standard deviation (n=3)												

Normalisation 12 oxygens. Sp: spessartine; Alm: almandine; Pyr: pyrope; Gross: grossular

Orthopyroxènes (cristallisation B12aG)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL20	900	2.1	5	90	50.41	0.14	8.14	13.23	0.33	26.11	0.07	0.11	0.01	0.01	98.54
					Standard deviation (n=4)										
					0.77	0.10	0.44	0.74	0.05	0.64	0.02	0.02	0.02	0.02	0.56
PEL58	900	2.1	5	165	51.51	0.13	7.77	14.30	0.34	24.78	0.05	0.12	0.01	0.02	98.98
					Standard deviation (n=3)										
					0.69	0.11	0.67	0.69	0.12	0.10	0.02	0.03	0.01	0.01	1.03
PEL25	900	2.1	8	94	47.20	0.29	11.43	15.51	0.14	24.12	0.01	0.04	0.03	0.00	98.72
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL46	900	2.1	8.1	218	53.08	0.13	8.09	12.46	0.15	27.01	0.03	0.00	0.03	0.00	100.94
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Mg#	En	Wo	Fs
PEL20	900	2.1	5	90	1.824	0.004	0.347	0.400	0.010	1.408	0.003	0.008	77.9	77.33	0.14	22.53
					Standard deviation (n=4)											
					0.011	0.003	0.019	0.026	0.002	0.026	0.001	0.001	1.26	-	-	-
PEL58	900	2.1	5	165	1.859	0.003	0.330	0.431	0.010	1.333	0.002	0.008	75.6	75.04	0.10	24.86
					Standard deviation (n=3)											
					0.013	0.003	0.029	0.019	0.004	0.008	0.001	0.002	0.8	-	-	-
PEL25	900	2.1	8	94	1.725	0.008	0.493	0.474	0.004	1.314	0.000	0.003	73.5	73.31	0.01	26.68
					Standard deviation (n=1)											
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL46	900	2.1	8.1	218	1.857	0.003	0.334	0.365	0.004	1.408	0.001	0.000	79.4	79.19	0.06	20.74
					Standard deviation (n=1)											
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Normalisation 6 oxygens. En: enstatite; Wo: wollastonite; Fs: ferrosilite

Orthopyroxènes (fusion B4)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
MAR11	900	1	9.72	95	54.29	0.10	5.04	9.14	0.40	29.07	0.57	0.05	0.05	0.01	98.65
					Standard deviation (n=3)										
					1.99	0.09	0.54	0.60	0.06	2.26	0.16	0.02	0.07	0.01	0.48
MAR12	900	2	9.72	95	54.91	0.10	4.64	4.97	0.36	33.12	0.49	0.04	0.04	0.01	98.62
					Standard deviation (n=4)										
					0.45	0.08	0.86	1.23	0.13	1.41	0.20	0.02	0.05	0.02	0.80

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Mg#	En	Wo	Fs
MAR11	900	1	9.72	95	1.920	0.003	0.210	0.271	0.012	1.534	0.022	0.003	85.0	83.45	1.18	15.37
					Standard deviation (n=3)											
					0.050	0.002	0.020	0.018	0.002	0.133	0.006	0.001	1.3	-	-	-
MAR12	900	2	9.72	95	1.909	0.003	0.190	0.145	0.011	1.716	0.018	0.002	92.2	90.83	0.97	8.21
					Standard deviation (n=4)											
					0.024	0.002	0.034	0.036	0.004	0.065	0.007	0.001	2.1	-	-	-

Normalisation 6 oxygens. En: enstatite; Wo: wollastonite; Fs: ferrosilite

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Clinopyroxènes (fusion B4)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
MAR17	800	1	9.72	256	51.26	0.28	7.29	3.39	0.44	12.86	19.41	1.92	0.10	0.03	96.85
			Standard deviation (n=3)		1.07	0.15	1.23	0.13	0.15	1.28	0.74	0.27	0.06	0.00	1.65
MAR18	800	2	9.72	256	51.07	0.36	8.57	2.44	0.33	13.32	19.37	1.87	0.06	0.02	97.32
			Standard deviation (n=7)		0.60	0.08	1.56	0.15	0.15	0.86	0.57	0.25	0.08	0.02	1.06

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Mg#	En	Wo	Fs
MAR17	800	1	9.72	256	1.911	0.008	0.321	0.106	0.014	0.714	0.775	0.139	87.1	44.4	48.2	7.4
			Standard deviation (n=3)		0.012	0.004	0.059	0.004	0.004	0.061	0.018	0.021	1.0	-	-	-
MAR18	800	2	9.72	256	1.885	0.010	0.372	0.075	0.010	0.733	0.766	0.134	90.1	46.3	48.3	5.4
			Standard deviation (n=7)		0.018	0.002	0.063	0.004	0.005	0.052	0.028	0.018	0.6	-	-	-

Normalisation 6 oxygens. En: enstatite; Wo: wollastonite; Fs: ferrosilite

Clinopyroxènes (cristallisation B4G)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
MAR4	900	0	5.1	92	48.97	0.61	10.36	6.10	0.07	10.22	18.75	1.78	0.09	0.29	97.23
			Standard deviation (n=2)		0.12	0.03	0.57	0.43	0.03	0.36	0.28	0.07	0.03	0.07	0.45
MAR6	900	2.1	4.9	92	47.73	0.79	12.36	7.41	0.28	10.44	16.88	1.79	0.05	0.22	97.95
			Standard deviation (n=2)		1.06	0.25	2.70	0.12	0.06	1.23	0.68	0.09	0.01	0.01	1.19
MAR1	1000	0	4.9	25	50.71	0.66	12.87	7.00	0.23	8.71	14.60	2.77	0.16	0.19	97.90
			Standard deviation (n=5)		1.47	0.13	0.35	1.46	0.10	0.64	1.13	0.16	0.17	0.04	0.43
MAR3	1000	2.1	5.1	25	52.24	0.50	10.39	2.98	0.42	12.29	18.17	2.13	0.04	0.06	99.22
			Standard deviation (n=3)		0.37	0.19	0.52	1.43	0.21	0.43	1.42	0.15	0.05	0.05	0.50
MAR7	1000	0	5	94	49.27	0.50	11.17	8.33	0.10	8.84	16.28	2.87	0.00	0.02	97.34
			Standard deviation (n=2)		0.01	0.26	0.72	0.09	0.10	0.07	0.22	0.09	0.00	0.02	0.74
MAR8	1000	1.1	4.9	94	50.21	0.34	11.39	4.67	0.00	9.77	18.25	2.99	0.02	0.00	97.64
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR9	1000	2.1	4.9	94	51.36	0.52	11.31	5.36	0.16	10.53	15.95	3.17	0.04	0.01	98.40
			Standard deviation (n=2)		0.14	0.15	0.18	0.54	0.08	0.40	0.28	0.02	0.02	0.01	0.16

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	Mg#	En	Wo	Fs
MAR4	900	0	5.1	92	1.843	0.017	0.459	0.192	0.002	0.573	0.756	0.130	74.9	37.6	49.6	12.7
			Standard deviation (n=2)		0.001	0.001	0.026	0.013	0.001	0.019	0.010	0.005	0.67	-	-	-
MAR6	900	2.1	4.9	92	1.786	0.022	0.544	0.232	0.009	0.583	0.677	0.130	71.4	38.8	45.1	16.1
			Standard deviation (n=2)		0.060	0.007	0.113	0.006	0.002	0.075	0.020	0.008	2.07	-	-	-
MAR1	1000	0	4.9	25	1.871	0.018	0.560	0.216	0.007	0.479	0.577	0.198	69.1	37.4	45.1	17.4
			Standard deviation (n=5)		0.041	0.004	0.017	0.046	0.003	0.037	0.044	0.012	4.20	-	-	-
MAR3	1000	2.1	5.1	25	1.88	0.01	0.44	0.09	0.01	0.66	0.702	0.149	88.2	45.1	47.9	7.0
			Standard deviation (n=3)		0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.02	0.055	0.011	5.21	-	-	-
MAR7	1000	0	5	94	1.854	0.014	0.495	0.262	0.003	0.496	0.656	0.210	65.4	35.0	46.3	18.7
			Standard deviation (n=2)		0.017	0.007	0.028	0.000	0.003	0.001	0.015	0.009	0.1	-	-	-
MAR8	1000	1.1	4.9	94	1.859	0.010	0.497	0.145	0.000	0.539	0.724	0.215	78.8	38.3	51.4	10.3
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR9	1000	2.1	4.9	94	1.879	0.014	0.488	0.164	0.005	0.574	0.625	0.225	77.8	42.0	45.7	12.3
			Standard deviation (n=2)		0.004	0.008	0.017	0.003	0.022	0.011	0.001	2.4	-	-	-	

Normalisation 6 oxygens. En: enstatite; Wo: wollastonite; Fs: ferrosilite

Epidotes (subsolidus B12a et fusion B4)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL41	650	0	8.53	340	40.88	0.12	27.84	5.79	0.01	0.05	22.84	0.05	0.00	0.12	97.69
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K
PEL41	650	0	8.53	340	3.260	0.007	2.617	0.386	0.001	0.006	1.952	0.007	0.000
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-

Normalisation 13 oxygens.

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
MAR16	800	0	9.72	256	38.57	0.34	28.04	5.53	0.15	0.69	21.60	0.02	0.06	0.59	95.59
Standard deviation (n=4)					0.90	0.05	0.51	0.19	0.10	0.02	0.31	0.02	0.03	0.16	1.94
MAR17	800	1	9.72	256	38.54	0.44	32.28	0.75	0.12	0.75	23.57	0.02	0.02	0.40	96.88
Standard deviation (n=4)					0.50	0.17	0.90	0.47	0.08	0.28	0.49	0.02	0.02	0.28	0.78
MAR18	800	2	9.72	256	39.02	0.22	30.63	1.38	0.13	0.68	21.56	0.09	0.16	0.45	94.32
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K
MAR16	800	0	9.72	256	3.163	0.021	2.710	0.379	0.010	0.084	1.898	0.003	0.006
Standard deviation (n=4)					0.017	0.003	0.013	0.006	0.007	0.003	0.013	0.003	0.003
MAR17	800	1	9.72	256	3.088	0.026	3.048	0.051	0.008	0.089	2.023	0.004	0.002
Standard deviation (n=4)					0.022	0.010	0.053	0.032	0.006	0.034	0.023	0.003	0.002
MAR18	800	2	9.72	256	3.197	0.014	2.957	0.095	0.009	0.083	1.893	0.015	0.017
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-

Normalisation 13 oxygens.

Amphiboles (fusion B4)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
MAR17	800	1	9.72	256	45.96	0.76	14.82	6.79	0.25	13.47	9.54	2.05	1.00	0.00	94.64
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR18	800	2	9.72	256	47.44	0.47	13.58	2.77	0.15	17.46	10.67	1.54	0.80	0.00	94.87
Standard deviation (n=2)					1.73	0.21	0.53	1.07	0.18	0.07	0.60	0.02	0.24	0.00	0.29

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K
MAR17	800	1	9.72	256	6.930	0.086	2.634	0.856	0.032	3.027	1.541	0.598	0.193
Standard deviation (n=1)					-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR18	800	2	9.72	256	6.999	0.052	2.361	0.343	0.019	3.842	1.688	0.440	0.150
Standard deviation (n=2)					0.156	0.023	0.059	0.137	0.023	0.070	0.119	0.150	0.047

Normalisation 24 oxygens.

Phengites (subsolidus B12a)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL41	650	0	8.53	340	51.33	0.11	29.29	1.62	0.02	3.00	0.00	0.24	6.96	0.00	92.57
					Standard deviation (n=1)										
PEL42	650	1	8.53	340	47.63	0.33	31.52	3.58	0.01	2.37	0.11	1.34	6.99	0.01	93.87
					Standard deviation (n=3)										
PEL43	650	2.1	8.53	340	47.84	0.35	25.99	2.80	0.13	4.05	0.00	0.34	8.14	0.04	89.67
					Standard deviation (n=1)										
Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#	
PEL41	650	0	8.53	340	3.419	0.006	2.300	0.090	0.001	0.298	0.000	0.031	0.592	76.8	
					Standard deviation (n=1)										
PEL42	650	1	8.53	340	3.198	0.017	2.491	0.201	0.001	0.237	0.008	0.172	0.601	53.5	
					Standard deviation (n=3)										
PEL43	650	2.1	8.53	340	3.368	0.018	2.157	0.165	0.008	0.425	0.000	0.047	0.731	72.0	
					Standard deviation (n=1)										

Normalisation 11 oxygens.

Phengites (fusion B12a)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL80	800	0	8.53	24	45.93	0.95	26.12	5.78	0.02	3.83	0.02	0.34	9.38	0.04	92.42
					Standard deviation (n=3)										
PEL81	800	1	8.53	24	45.90	0.34	33.07	2.24	0.10	1.96	0.01	0.24	8.68	0.03	92.58
					Standard deviation (n=1)										
PEL82	800	2.1	8.53	24	46.59	0.91	27.75	2.74	0.00	3.04	0.00	0.44	9.10	0.00	90.57
					Standard deviation (n=1)										
PEL62s	800	0	8.37	194	47.98	1.17	30.82	2.92	0.02	2.92	0.00	0.56	8.35	0.05	94.79
					Standard deviation (n=2)										
PEL64s	800	2.1	8.35	194	47.52	1.25	28.96	1.71	0.02	3.62	0.03	0.90	8.50	0.02	92.54
					Standard deviation (n=4)										
PEL74s	800	0	8.29	194	48.91	0.96	29.10	2.94	0.04	3.09	0.00	0.39	9.18	0.01	94.62
					Standard deviation (n=3)										
PEL75s	800	1	8.28	194	50.92	0.68	31.10	1.10	0.00	2.75	0.00	0.53	9.46	0.02	96.57
					Standard deviation (n=1)										
PEL76s	800	2.1	8.35	194	48.38	0.38	29.49	2.30	0.01	1.98	0.05	0.22	8.46	0.03	91.30
					Standard deviation (n=1)										
PEL76s	800	2.1	8.35	194	48.38	0.38	29.49	2.30	0.01	1.98	0.05	0.22	8.46	0.03	91.30
					Standard deviation (n=1)										
Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#	
PEL80	800	0	8.53	24	3.230	0.050	2.164	0.339	0.001	0.401	0.002	0.046	0.842	54.0	
					Standard deviation (n=3)										
PEL81	800	1	8.53	24	3.126	0.017	2.655	0.128	0.006	0.199	0.001	0.031	0.754	61.0	
					Standard deviation (n=1)										
PEL82	800	2.1	8.53	24	3.271	0.048	2.297	0.161	0.000	0.318	0.000	0.060	0.815	66.4	
					Standard deviation (n=1)										
PEL62s	800	0	8.37	194	3.199	0.059	2.422	0.163	0.001	0.290	0.000	0.072	0.710	64.1	
					Standard deviation (n=2)										
PEL64s	800	2.1	8.35	194	3.239	0.064	2.327	0.098	0.001	0.369	0.002	0.118	0.741	79.0	
					Standard deviation (n=4)										
PEL74s	800	0	8.29	194	3.277	0.049	2.300	0.166	0.002	0.311	0.000	0.051	0.786	65.4	
					Standard deviation (n=3)										
PEL75s	800	1	8.28	194	3.305	0.033	2.379	0.060	0.000	0.266	0.000	0.067	0.783	81.6	
					Standard deviation (n=1)										
PEL76s	800	2.1	8.35	194	3.324	0.020	2.388	0.132	0.001	0.203	0.004	0.029	0.742	60.5	
					Standard deviation (n=1)										
PEL76s	800	2.1	8.35	194	3.324	0.020	2.388	0.132	0.001	0.203	0.004	0.029	0.742	60.5	
					Standard deviation (n=1)										

Normalisation 11 oxygens.

Phengites (cristallisation B12aG)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL56	900	0	5	165	45.97	1.87	27.19	5.38	0.02	3.63	0.00	0.34	9.93	0.00	94.34
					Standard deviation (n=3)										
					0.88	0.16	1.71	0.90	0.01	0.65	0.00	0.01	0.22	0.01	0.59
PEL57	900	1	4.9	165	45.93	1.63	28.57	6.10	0.08	3.10	0.00	0.74	8.71	0.12	94.97
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL83	800	0	7.9	25	47.48	1.16	18.80	6.83	0.12	4.34	0.24	1.87	8.03	0.07	88.92
					Standard deviation (n=2)										
					1.59	0.56	7.28	2.58	0.02	2.36	0.20	1.64	1.80	0.08	0.04
PEL84	800	1	8	25	48.09	1.51	15.85	9.10	0.06	8.43	0.18	0.87	7.02	0.03	91.11
					Standard deviation (n=2)										
					2.65	0.05	1.21	0.24	0.02	0.39	0.06	0.01	0.28	0.04	1.16
PEL85	800	2.1	8.1	25	46.05	1.03	26.26	4.60	0.03	4.22	0.02	0.56	9.15	0.05	91.95
					Standard deviation (n=4)										
					0.78	0.20	1.05	0.59	0.04	0.53	0.03	0.03	0.85	0.05	2.07
PEL53	800	0	7.9	264	46.54	1.40	26.72	5.63	0.08	3.98	0.00	0.35	10.71	0.01	95.40
					Standard deviation (n=3)										
					1.32	0.20	0.55	0.97	0.01	0.61	0.01	0.02	0.47	0.02	0.93
PEL54	800	1	8	264	44.37	1.26	26.61	5.78	0.01	4.60	0.00	0.31	8.76	0.04	91.73
					Standard deviation (n=3)										
					1.56	0.12	1.84	0.42	0.02	0.33	0.00	0.11	0.31	0.03	0.91
PEL55	800	2.1	7.9	264	47.51	1.48	27.36	4.03	0.06	3.94	0.00	0.31	9.52	0.07	94.28
					Standard deviation (n=2)										
					0.40	0.00	0.21	0.14	0.08	0.09	0.00	0.03	0.42	0.07	1.00

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL56	900	0	5	165	3.172	0.097	2.210	0.311	0.001	0.374	0.000	0.046	0.874	54.6
					Standard deviation (n=3)									
					0.044	0.009	0.107	0.056	0.001	0.071	0.000	0.001	0.03	1.1
PEL57	900	1	4.9	165	3.136	0.084	2.299	0.348	0.004	0.316	0.000	0.098	0.758	47.6
					Standard deviation (n=1)									
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL83	800	0	7.9	25	3.493	0.064	1.625	0.422	0.007	0.478	0.019	0.268	0.753	52.0
					Standard deviation (n=2)									
					0.171	0.032	0.606	0.165	0.001	0.266	0.016	0.239	0.157	4.6
PEL84	800	1	8	25	3.473	0.082	1.351	0.550	0.003	0.908	0.014	0.122	0.647	62.3
					Standard deviation (n=2)									
					0.127	0.001	0.128	0.004	0.001	0.058	0.004	0.003	0.038	1.7
PEL85	800	2.1	8.1	25	3.233	0.054	2.172	0.269	0.002	0.441	0.001	0.076	0.820	62.0
					Standard deviation (n=4)									
					0.074	0.010	0.069	0.030	0.002	0.050	0.002	0.004	0.078	1.7
PEL53	800	0	7.9	264	3.192	0.073	2.161	0.323	0.005	0.407	0.000	0.047	0.937	55.8
					Standard deviation (n=3)									
					0.049	0.011	0.015	0.059	0.001	0.066	0.001	0.003	0.028	0.5
PEL54	800	1	8	264	3.142	0.067	2.220	0.342	0.001	0.485	0.000	0.043	0.791	58.6
					Standard deviation (n=3)									
					0.107	0.006	0.145	0.023	0.001	0.038	0.000	0.016	0.036	3.5
PEL55	800	2.1	7.9	264	3.237	0.076	2.198	0.230	0.003	0.400	0.000	0.041	0.83	63.6
					Standard deviation (n=2)									
					0.004	0.001	0.005	0.010	0.005	0.005	0.000	0.004	0.03	1.4

Normalisation 11 oxygens.

Biotites (subsolidus B12a)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL42	650	1	8.53	340	40.88	1.45	19.47	14.17	0.14	10.62	0.00	0.81	7.02	0.00	94.56
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL43	650	2.1	8.53	340	39.09	1.13	17.25	13.45	0.11	13.89	0.00	0.82	6.77	0.01	92.52
					Standard deviation (n=4)										
					1.45	0.26	1.54	0.46	0.05	0.58	0.00	0.14	0.18	0.02	2.32

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL42	650	1	8.53	340	2.970	0.079	1.667	0.861	0.009	1.150	0.000	0.114	0.651	57.2
					Standard deviation (n=1)									
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL43	650	2.1	8.53	340	2.913	0.063	1.514	0.840	0.007	1.546	0.000	0.119	0.644	64.8
					Standard deviation (n=4)									
					0.026	0.016	0.092	0.042	0.003	0.105	0.000	0.018	0.006	0.9

Normalisation 11 oxygens.

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Biotites (fusion B12a)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL80	800	0	8.53	24	37.86	2.44	17.83	14.13	0.02	10.94	0.01	0.25	8.54	0.00	92.02
			Standard deviation (n=3)		0.48	0.10	0.77	0.99	0.03	0.92	0.01	0.05	0.45	0.01	0.73
PEL81	800	1	8.53	24	36.14	2.30	17.66	15.24	0.01	12.70	0.00	0.29	8.89	0.07	93.28
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL82	800	2.1	8.53	24	42.20	1.63	16.90	8.37	0.24	14.36	0.00	0.33	8.50	0.00	92.52
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL59s	800	0	8.33	116	39.05	1.28	17.19	10.86	0.00	15.24	0.00	0.31	8.44	0.00	92.37
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL60s	800	1	8.26	116	37.18	1.85	21.55	11.69	0.00	14.13	0.00	0.41	7.93	0.00	94.74
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL61s	800	2.1	8.36	116	35.09	1.87	27.71	9.05	0.00	13.08	0.01	0.29	7.49	0.08	94.66
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL64s	800	2.1	8.35	194	41.34	1.92	19.49	5.04	0.08	14.57	0.00	0.53	8.95	0.00	91.93
			Standard deviation (n=3)		1.17	0.13	0.85	0.17	0.01	1.03	0.08	0.09	0.08	0.00	1.40

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL80	800	0	8.53	24	2.877	0.140	1.597	0.899	0.002	1.239	0.001	0.036	0.828	57.9
			Standard deviation (n=3)		0.010	0.008	0.048	0.072	0.002	0.097	0.001	0.007	0.052	3.8
PEL81	800	1	8.53	24	2.747	0.131	1.582	0.968	0.000	1.438	0.000	0.043	0.862	59.8
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL82	800	2.1	8.53	24	3.073	0.089	1.450	0.510	0.015	1.559	0.000	0.046	0.789	75.3
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL59s	800	0	8.33	116	2.904	0.072	1.507	0.676	0.000	1.689	0.000	0.045	0.801	0.7
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL60s	800	1	8.26	116	2.699	0.101	1.844	0.709	0.000	1.529	0.000	0.058	0.735	0.68
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL61s	800	2.1	8.36	116	2.502	0.100	2.329	0.539	0.000	1.390	0.001	0.039	0.682	0.72
			Standard deviation (n=1)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL64s	800	2.1	8.35	194	2.986	0.104	1.661	0.305	0.005	1.569	0.000	0.075	0.825	0.84
			Standard deviation (n=3)		0.037	0.006	0.099	0.009	0.005	0.089	0.000	0.013	0.018	0.01

Normalisation 11 oxygens.

Biotites (cristallisation B12aG)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL17	900	0	4.6	90	39.24	4.01	19.56	11.95	0.00	9.82	0.02	0.37	9.53	0.00	94.52
			Standard deviation (n=3)		1.58	0.24	0.85	0.36	0.01	0.52	0.01	0.33	0.03	0.00	0.55
PEL18	900	1	5	90	40.64	3.35	17.39	8.93	0.00	14.52	0.02	0.20	9.22	0.01	94.25
			Standard deviation (n=3)		0.44	0.13	0.60	0.45	0.01	0.39	0.00	0.08	0.01	0.02	0.70
PEL56	900	0	5	165	38.88	3.54	18.70	13.17	0.00	9.64	0.01	0.24	9.62	0.00	93.79
			Standard deviation (n=2)		0.29	0.12	0.17	0.35	0.00	0.12	0.02	0.03	0.15	0.00	0.61
PEL57	900	1	4.9	165	39.46	4.24	18.35	9.70	0.01	12.60	0.02	0.51	9.42	0.07	94.38
			Standard deviation (n=2)		0.97	0.09	0.75	0.57	0.01	0.06	0.01	0.10	0.09	0.02	0.49
PEL58	900	2.1	5	165	40.14	3.21	17.93	11.01	0.05	11.84	0.01	0.24	9.19	0.00	93.61
			Standard deviation (n=3)		0.67	0.19	0.21	1.10	0.01	0.24	0.04	0.52	0.02	0.00	2.36
PEL83	800	0	7.9	25	39.42	2.39	16.69	13.84	0.04	10.12	0.06	0.70	8.62	0.02	91.90
			Standard deviation (n=6)		1.95	0.82	0.43	0.96	0.06	0.97	0.04	0.49	0.62	0.04	1.51
PEL84	800	1	8	25	37.08	3.72	16.29	10.94	0.02	11.89	0.00	0.30	9.14	0.00	89.39
			Standard deviation (n=3)		2.03	2.90	1.23	0.22	0.02	0.41	0.00	0.19	0.62	0.00	2.31
PEL26	800	0	8.1	165	38.30	2.34	18.98	12.25	0.04	13.75	0.01	0.30	8.55	0.00	94.51
			Standard deviation (n=6)		1.35	0.22	2.25	0.24	0.01	1.10	0.07	0.61	0.10	0.00	0.47
PEL27	800	1	8	165	38.65	2.83	18.13	12.13	0.04	13.71	0.00	0.46	8.80	0.01	94.74
			Standard deviation (n=5)		0.99	0.20	0.62	0.52	0.00	0.74	0.03	0.44	0.16	0.01	1.13
PEL53	800	0	7.9	264	36.42	2.55	17.18	13.92	0.08	11.48	0.00	0.22	9.33	0.01	91.18
			Standard deviation (n=2)		1.95	0.03	0.14	0.60	0.09	0.01	0.08	0.02	0.02	0.01	1.36
PEL54	800	1	8	264	39.29	2.27	19.03	12.20	0.02	11.59	0.00	0.35	9.34	0.04	94.12
			Standard deviation (n=3)		0.07	0.19	0.84	0.31	0.00	0.55	0.03	0.21	0.08	0.02	0.14
PEL55	800	2.1	7.9	264	40.05	2.28	18.82	10.78	0.07	13.17	0.00	0.29	9.12	0.02	94.60
			Standard deviation (n=3)		0.17	0.07	0.11	0.30	0.00	0.30	0.06	0.40	0.06	0.02	0.82

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL17	900	0	4.6	90	2.873	0.221	1.688	0.732	0.000	1.072	0.002	0.052	0.890	59.4
					Standard deviation (n=3)									
					0.104	0.015	0.074	0.022	0.000	0.061	0.001	0.004	0.036	0.9
PEL18	900	1	5	90	2.936	0.182	1.480	0.539	0.000	1.564	0.001	0.027	0.850	74.4
					Standard deviation (n=3)									
					0.019	0.008	0.040	0.026	0.000	0.052	0.001	0.002	0.013	0.9
PEL56	900	0	5	165	2.892	0.198	1.639	0.819	0.000	1.068	0.001	0.034	0.913	56.6
					Standard deviation (n=2)									
					0.030	0.006	0.010	0.019	0.000	0.010	0.001	0.004	0.012	0.3
PEL57	900	1	4.9	165	2.868	0.232	1.572	0.590	0.000	1.366	0.002	0.072	0.874	69.9
					Standard deviation (n=2)									
					0.069	0.005	0.065	0.035	0.001	0.008	0.001	0.012	0.010	1.1
PEL58	900	2.1	5	165	2.948	0.177	1.552	0.676	0.003	1.296	0.001	0.034	0.860	65.7
					Standard deviation (n=3)									
					0.015	0.007	0.019	0.057	0.003	0.048	0.001	0.002	0.032	2.6
PEL83	800	0	7.9	25	2.992	0.136	1.493	0.879	0.003	1.145	0.005	0.103	0.835	56.5
					Standard deviation (n=6)									
					0.135	0.047	0.039	0.068	0.004	0.110	0.003	0.071	0.056	1.5
PEL84	800	1	8	25	2.880	0.219	1.491	0.711	0.001	1.377	0.000	0.046	0.905	66.0
					Standard deviation (n=3)									
					0.114	0.173	0.071	0.021	0.001	0.024	0.000	0.029	0.037	0.6
PEL26	800	0	8.1	165	2.804	0.129	1.638	0.750	0.003	1.501	0.001	0.043	0.799	66.6
					Standard deviation (n=6)									
					0.087	0.013	0.194	0.018	0.004	0.122	0.001	0.014	0.061	2.0
PEL27	800	1	8	165	2.829	0.156	1.564	0.743	0.002	1.495	0.000	0.066	0.822	66.8
					Standard deviation (n=5)									
					0.029	0.014	0.041	0.043	0.002	0.056	0.000	0.024	0.050	2.1
PEL53	800	0	7.9	264	2.819	0.149	1.568	0.902	0.005	1.326	0.000	0.033	0.922	59.5
					Standard deviation (n=2)									
					0.081	0.005	0.026	0.062	0.006	0.034	0.000	0.002	0.025	1.0
PEL54	800	1	8	264	2.891	0.126	1.650	0.751	0.001	1.271	0.000	0.049	0.876	62.8
					Standard deviation (n=3)									
					0.012	0.011	0.071	0.021	0.002	0.060	0.000	0.012	0.022	1.1
PEL55	800	2.1	7.9	264	2.905	0.124	1.609	0.654	0.004	1.424	0.000	0.040	0.844	68.5
					Standard deviation (n=3)									
					0.021	0.004	0.016	0.016	0.004	0.026	0.000	0.009	0.036	0.1

Normalisation 11 oxygens.

Tourmalines (fusion B12a + garnet seeds)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total
PEL62s	800	0	8.37	194	36.47	0.99	31.29	8.91	0.03	5.60	0.54	1.96	0.21	0.03	86.03
					Standard deviation (n=2)										
					0.28	0.03	0.34	0.10	0.05	0.05	0.01	0.17	0.01	0.04	0.09
PEL64s	800	2.1	8.35	194	37.01	0.54	30.11	7.26	0.03	7.90	0.33	2.21	0.21	0.05	85.63
					Standard deviation (n=1)										
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al tot	Fe tot	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#	Dravite	Schorl	Elbaite
PEL62s	800	0	8.37	194	6.027	0.123	6.095	1.231	0.005	1.380	0.096	0.627	0.045	52.9	42.7	42.1	15.2
					Standard deviation (n=2)												
					0.04	0.00	0.07	0.01	0.01	0.01	0.00	0.05	0.00	0.5	1.0	0.6	1.6
PEL64s	800	2.1	8.35	194	6.100	0.066	5.849	1.000	0.004	1.940	0.059	0.705	0.045	66.0	60.8	33.6	5.7
					Standard deviation (n=1)												
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Normalisation 24 oxygens.

Staurotides (subsolidus B12a + fusion B12a)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	
PEL41	650	0	8.53	340	28.54	0.51	53.34	13.38	0.23	3.22	0.04	0.02	0.02	0.06	99.36	
					Standard deviation (n=4)	2.26	0.20	3.48	0.44	0.12	0.35	0.04	0.01	0.03	0.04	3.76
PEL42	650	1	8.53	340	26.68	0.56	48.48	14.21	0.35	3.36	0.00	0.15	0.08	0.00	93.85	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL59s	800	0	8.33	116	27.82	1.16	52.13	12.81	0.13	4.52	0.02	0.01	0.07	0.08	98.74	
					Standard deviation (n=3)	2.02	0.23	0.80	0.17	0.04	0.19	0.01	0.05	0.14	2.84	
PEL60s	800	1	8.26	116	26.12	1.08	53.33	12.74	0.14	4.43	0.01	0.02	0.02	0.07	97.95	
					Standard deviation (n=2)	0.10	0.24	1.36	0.39	0.06	0.11	0.02	0.01	0.01	0.09	1.62
PEL61s	800	2.1	8.36	116	26.78	1.19	53.34	11.55	0.10	4.97	0.00	0.04	0.01	0.01	97.99	
					Standard deviation (n=2)	1.04	0.02	0.21	0.35	0.14	0.07	0.00	0.03	0.02	0.01	1.15

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#	
PEL41	650	0	8.53	340	7.874	0.106	17.343	3.093	0.055	1.326	0.010	0.013	0.007	30.0	
					Standard deviation (n=4)	0.496	0.040	0.755	0.194	0.029	0.164	0.013	0.004	0.009	2.4
PEL42	650	1	8.53	340	7.871	0.123	16.858	3.506	0.086	1.476	0.001	0.085	0.030	29.6	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL59s	800	0	8.33	116	7.722	0.241	17.078	2.978	0.032	1.873	0.007	0.007	0.023	38.6	
					Standard deviation (n=3)	0.317	0.043	0.284	0.095	0.111	0.135	0.003	0.007	0.018	1.0
PEL60s	800	1	8.26	116	7.327	0.227	17.631	2.989	0.033	1.851	0.004	0.009	0.008	38.2	
					Standard deviation (n=2)	0.134	0.048	0.193	0.048	0.015	0.073	0.006	0.003	0.005	1.3
PEL61s	800	2.1	8.36	116	7.459	0.249	17.519	2.690	0.023	2.064	0.000	0.022	0.005	43.4	
					Standard deviation (n=2)	0.202	0.002	0.277	0.049	0.033	0.006	0.000	0.016	0.007	0.4

Normalisation 48 oxygens.

Staurotides (cristallisation B12aG)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO*	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Total	
PEL17	900	0	4.6	90	31.05	1.27	49.43	11.60	0.04	3.65	0.05	0.09	0.22	0.18	97.57	
					Standard deviation (n=2)	1.95	0.17	2.42	0.36	0.06	0.18	0.04	0.07	0.05	0.03	0.05
PEL18	900	1	5	90	31.05	1.28	51.48	9.67	0.04	4.93	0.04	0.03	0.14	0.08	98.74	
					Standard deviation (n=5)	2.73	0.12	1.70	0.48	0.05	0.26	0.04	0.01	0.13	0.08	2.15
PEL56	900	0	5	165	28.98	1.76	51.45	12.36	0.15	3.79	0.01	0.00	0.08	0.03	98.60	
					Standard deviation (n=2)	1.81	0.19	0.12	0.71	0.03	0.01	0.02	0.00	0.12	0.04	0.96
PEL83	800	0	7.9	25	29.36	1.13	48.50	15.08	0.09	3.52	0.07	0.04	0.32	0.21	98.31	
					Standard deviation (n=3)	4.82	0.39	2.12	0.51	0.08	0.31	0.06	0.03	0.49	0.20	3.44
PEL84	800	1	8	25	29.26	1.13	51.40	12.86	0.16	4.36	0.02	0.11	0.12	0.11	99.53	
					Standard deviation (n=3)	1.74	0.19	3.57	1.12	0.14	0.25	0.04	0.19	0.17	0.05	3.87
PEL85	800	2.1	8.1	25	28.33	1.32	51.25	11.40	0.12	4.57	0.05	0.07	0.09	0.21	97.42	
					Standard deviation (n=6)	1.32	0.69	1.46	1.58	0.09	0.44	0.03	0.07	0.15	0.10	2.35
PEL26	800	0	8.1	165	27.67	0.87	50.50	12.95	0.12	4.87	0.03	0.01	0.07	0.08	97.17	
					Standard deviation (n=3)	0.89	0.04	0.90	0.72	0.0643	0.12	0.02	0.01	0.04	0.02	0.88
PEL27	800	1	8	165	27.51	2.67	51.20	12.24	0.31	4.56	0.02	0.00	0.00	0.13	98.63	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL28	800	2.1	8	165	29.41	1.40	52.56	9.35	0.11	5.24	0.01	0.05	0.13	0.16	98.43	
					Standard deviation (n=3)	1.42	0.74	0.92	0.69	0.04	0.18	0.02	0.01	0.05	0.07	0.86
PEL53	800	0	7.9	264	25.33	1.39	46.73	15.46	0.10	3.77	0.03	0.07	0.17	0.13	93.17	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL54	800	1	8	264	26.99	2.60	49.35	13.24	0.12	3.83	0.11	0.58	0.00	0.33	97.16	
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
PEL55	800	2.1	7.9	264	27.70	1.03	52.61	11.95	0.11	4.73	0.03	0.04	0.02	0.35	98.56	
					Standard deviation (n=1)	0.72	0.12	0.93	0.53	0.02	0.15	0.05	0.04	0.03	0.21	0.64
PEL23	900	0	8	94	27.28	1.28	49.28	15.04	0.11	5.33	0.06	0.00	0.03	0.04	98.43	
					Standard deviation (n=3)	2.68	0.20	3.42	2.25	0.12	1.34	0.07	0.00	0.04	0.06	3.01
PEL24	900	1	7.9	94	26.52	1.37	53.92	12.21	0.09	4.82	0.02	0.00	0.04	0.04	99.02	
					Standard deviation (n=3)	0.77	0.07	1.30	0.13	0.10	0.18	0.03	0.00	0.03	0.04	2.01
PEL25	900	2.1	8	94	25.71	1.26	53.17	9.87	0.14	5.40	0.02	0.01	0.01	0.00	95.58	
					Standard deviation (n=2)	0.13	0.10	0.29	0.57	0.09	0.09	0.02	0.01	0.01	0.00	1.27

Composition en éléments majeurs des phases expérimentales

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Mg#
PEL17	900	0	4.6	90	8.634	0.265	16.199	2.697	0.009	1.513	0.014	0.048	0.077	35.9
					Standard deviation (n=2)	0.545	0.035	0.786	0.085	0.013	0.074	0.012	0.040	1.8
PEL18	900	1	5	90	8.448	0.263	16.533	2.204	0.009	2.003	0.011	0.018	0.047	47.6
					Standard deviation (n=5)	0.582	0.028	0.641	0.141	0.013	0.145	0.013	0.007	1.6
PEL56	900	0	5	165	8.027	0.366	16.808	2.868	0.034	1.564	0.003	0.000	0.029	35.3
					Standard deviation (n=2)	0.375	0.045	0.302	0.210	0.007	0.019	0.005	0.000	1.4
PEL83	800	0	7.9	25	8.252	0.238	16.148	3.561	0.020	1.480	0.021	0.020	0.111	29.4
					Standard deviation (n=3)	1.031	0.082	1.260	0.213	0.019	0.101	0.018	0.018	1.8
PEL84	800	1	8	25	8.064	0.234	16.669	2.959	0.038	1.790	0.006	0.059	0.043	37.7
					Standard deviation (n=3)	0.607	0.034	0.718	0.172	0.033	0.116	0.011	0.103	1.8
PEL85	800	2.1	8.1	25	7.920	0.277	16.884	2.662	0.029	1.905	0.015	0.037	0.033	41.9
					Standard deviation (n=6)	0.398	0.139	0.379	0.347	0.021	0.200	0.010	0.036	5.8
PEL26	800	0	8.1	165	7.820	0.185	16.828	3.061	0.029	2.054	0.008	0.008	0.027	40.2
					Standard deviation (n=3)	0.209	0.009	0.392	0.153	0.015	0.039	0.007	0.007	0.8
PEL27	800	1	8	165	7.653	0.559	16.786	2.847	0.072	1.889	0.006	0.000	0.000	39.9
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL28	800	2.1	8	165	8.043	0.288	16.949	2.141	0.026	2.137	0.004	0.027	0.046	50.0
					Standard deviation (n=3)	0.314	0.149	0.411	0.183	0.009	0.081	0.006	0.005	1.8
PEL53	800	0	7.9	264	7.605	0.314	16.535	3.881	0.026	1.686	0.009	0.039	0.063	30.3
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL54	800	1	8	264	7.674	0.555	16.538	3.148	0.029	1.625	0.034	0.322	0.000	34.0
					Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL55	800	2.1	7.9	264	7.671	0.213	17.173	2.767	0.025	1.953	0.009	0.023	0.008	41.4
					Standard deviation (n=1)	0.222	0.025	0.225	0.122	0.005	0.070	0.014	0.024	1.8
PEL23	900	0	8	94	7.704	0.272	16.438	3.550	0.026	2.238	0.019	0.000	0.009	38.4
					Standard deviation (n=3)	0.605	0.047	1.395	0.465	0.028	0.517	0.021	0.000	2.2
PEL24	900	1	7.9	94	7.339	0.285	17.589	2.826	0.020	1.988	0.006	0.001	0.013	41.3
					Standard deviation (n=3)	0.127	0.015	0.212	0.028	0.024	0.087	0.008	0.002	0.9
PEL25	900	2.1	8	94	7.294	0.269	17.782	2.342	0.033	2.282	0.005	0.004	0.004	49.4
					Standard deviation (n=2)	0.033	0.019	0.072	0.114	0.021	0.017	0.006	0.005	1.0

Normalisation 48 oxygens.

ANNEXE 4 : COMPOSITION EN ELEMENTS EN TRACES DES PHASES EXPERIMENTALES

Composition en éléments en traces des phases suivantes :

- Verres silicatés
- Grenat
- Orthopyroxène
- Clinopyroxène
- Epidote
- Amphibole
- Phengite
- Biotite
- Tourmaline

+ Composition en métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Au) + Pb des liquides silicatés et des sulfures pour les expériences de cristallisation de la pépite (B12aG) et de la marne (B4G)

Remarque :

Les échantillons expérimentaux mis en valeur en rose correspondent aux expériences non dopées en soufre. Les échantillons écrits avec une police blanche ou grise correspondent aux expériences courtes (hors équilibre thermodynamique).

Verres silicatés (fusion B12a + garnet seeds)

Run no.	PEL62s		PEL64s	
Temperature (°C)	800		800	
Duration (h)	194		194	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.37		8.35	
S _{in} (wt %)	0		2.1	
<i>ppm</i>		σ (n=4)		σ (n=4)
Li	122.3	16.2	93.6	1.8
Be	4.77	0.73	4.22	0.43
B	2911	621	4154	713
Rb	123.6	9.2	134.3	6.6
Sr	207.9	7.4	146.8	3.3
Y	-	-	9.56	5.86
Zr	73.9	3.7	89.2	1.0
Nb	2.00	0.25	4.98	0.28
Ba	392.7	17.5	350.5	17.9
La	28.1	1.9	31.6	2.9
Ce	56.1	4.1	65.8	6.1
Nd	21.0	2.2	28.7	2.2
Sm	2.47	0.41	6.27	0.45
Eu	-	-	1.02	0.05
Dy	-	-	2.32	0.78
Yb	-	-	0.81	0.52
Hf	2.46	0.28	2.60	0.23
Ta	0.77	0.33	1.00	0.11
Pb	27.1	3.4	16.21	0.41
Th	12.9	1.6	15.2	0.9
U	2.77	0.26	3.76	0.09

Verres silicatés (cristallisation B12aG)

Run no.	PEL56		PEL58		PEL32		PEL33		PEL34	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000	
Duration (h)	165		165		94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	5		5		4.9		5		5.1	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1	
ppm	σ (n=4)		σ (n=4)		σ (n=4)		σ (n=2)		σ (n=5)	
Li	133.7	7.6	137.7	6.2	117.9	2.6	110.38	5.9	94.0	7.2
Be	4.78	1.94	7.01	1.15	4.34	0.50	3.98	0.31	3.29	0.31
B	248	27	-	-	-	-	-	-	202	9
Rb	258.3	18.2	225.3	13.0	227.6	12.1	209.06	10.8	171.6	16.9
Sr	285.7	33.0	147.0	5.4	215.4	2.7	194.39	2.8	162.7	9.2
Y	-	-	7.16	2.80	8.53	0.22	13.55	0.26	19.85	0.73
Zr	118.2	4.3	143.4	2.3	241.8	14.4	192.45	0.5	219.1	5.3
Nb	2.70	0.54	3.05	0.20	8.44	0.24	8.94	0.44	8.35	0.71
Ba	878.9	64.6	635.5	27.8	831.2	13.2	780.74	4.3	635.4	36.5
La	64.2	2.5	37.1	0.8	74.2	1.8	59.82	0.9	55.9	2.6
Ce	130.6	4.0	83.3	2.8	140.4	3.7	121.19	0.1	107.6	5.1
Nd	46.3	1.9	38.6	0.9	59.9	1.5	51.22	0.7	47.0	2.4
Sm	2.63	0.34	7.81	0.64	9.80	1.06	8.87	0.06	8.61	0.45
Eu	-	-	1.43	0.17	1.84	0.14	1.74	0.01	1.93	0.22
Dy	-	-	1.91	0.55	2.40	0.21	3.30	0.22	4.45	0.30
Yb	-	-	0.48	0.06	0.43	0.07	0.68	0.17	1.21	0.22
Hf	3.98	0.11	4.86	0.16	6.92	0.39	5.41	0.19	5.57	0.40
Ta	0.30	0.08	0.29	0.06	1.58	0.15	0.55	0.05	2.85	0.33
Pb	81.0	9.6	80.0	7.8	82.6	22.9	117.15	22.0	74.4	8.2
Th	24.2	1.9	35.7	8.8	25.3	1.0	19.50	0.2	18.8	1.0
U	5.35	0.95	7.04	1.78	5.44	0.38	4.28	0.17	4.02	0.20

Run no.	PEL53		PEL55		PEL44		PEL45		PEL46	
Temperature (°C)	800		800		900		900		900	
Duration (h)	264		264		218		218		218	
H ₂ O _{in} (wt %)	7.9		7.9		8		8		8.1	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		1		2.1	
<i>ppm</i>	σ (n=3)		σ (n=4)		σ (n=3)		σ (n=3)		σ (n=4)	
Li	120.9	12.3	105.4	12.5	108.4	2.0	106.8	1.7	109.3	3.1
Be	4.66	0.57	4.28	0.91	4.28	0.05	4.16	0.28	4.17	0.67
B	-	-	5997	947	-	-	-	-	-	-
Rb	174.9	10.9	166.3	15.4	214.2	3.9	217.5	7.0	223.8	8.6
Sr	302.9	22.9	154.4	4.4	205.7	4.1	192.2	3.8	199.4	4.5
Y	36.5	5.7	31.8	1.5	-	-	1.6	0.0	4.5	0.3
Zr	80.3	7.8	77.6	5.0	155.3	1.2	164.8	2.2	165.7	6.5
Nb	2.95	0.38	2.56	0.08	3.13	0.04	3.79	0.30	4.10	0.17
Ba	661.4	52.1	551.1	23.1	834.7	16.7	788.5	11.5	812.0	22.2
La	41.1	6.0	39.1	1.5	67.3	1.7	63.4	3.1	64.8	3.1
Ce	83.8	12.4	82.9	3.9	133.5	3.5	128.9	6.3	132.6	5.5
Nd	36.1	4.5	36.0	2.2	55.4	1.4	54.0	3.6	55.7	2.5
Sm	8.03	1.23	7.51	0.73	7.16	0.15	8.35	0.71	9.55	0.30
Eu	1.72	0.19	1.72	0.09	1.03	0.03	1.42	0.10	1.73	0.12
Dy	7.03	0.59	6.31	0.22	-	-	-	-	1.47	0.09
Yb	3.40	0.85	3.57	0.22	-	-	-	-	-	-
Hf	2.81	0.38	2.77	0.21	4.90	0.05	5.07	0.20	4.90	0.32
Ta	-	-	0.24	0.10	0.26	0.00	0.32	0.01	0.72	0.06
Pb	76.5	4.5	53.2	5.3	74.0	1.4	87.8	1.8	66.3	2.7
Th	17.3	2.2	20.5	0.6	21.8	1.2	22.8	1.9	22.3	1.6
U	4.45	0.61	3.98	0.08	4.40	0.20	4.95	0.43	4.77	0.38

Composition en éléments en traces des phases expérimentales

Run no.	PEL29		PEL30		PEL31	
Temperature (°C)	1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		94	
H ₂ O _{in} (wt %)	8.1		8.1		7.9	
S _{in} (wt %)	0		1		2.1	
<i>ppm</i>		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=4)
Li	94.7	4.6	89.5	1.5	96.9	3.1
Be	3.80	0.44	3.28	0.30	3.74	0.22
B	-	-	-	-	-	-
Rb	178.2	11.2	168.9	2.5	182.4	8.6
Sr	166.2	5.2	156.3	2.2	174.9	2.2
Y	12.8	1.2	17.4	2.7	21.8	1.9
Zr	184.7	13.7	187.8	7.4	236.5	21.8
Nb	9.34	0.25	9.20	0.81	9.80	0.84
Ba	666.7	25.0	627.9	11.1	693.8	12.1
La	55.0	1.7	51.6	1.5	56.5	1.8
Ce	109.6	3.7	103.7	2.4	112.5	4.4
Nd	46.7	1.7	44.4	1.0	48.5	2.5
Sm	7.97	0.23	8.04	0.30	9.01	0.55
Eu	1.64	0.06	1.60	0.06	1.81	0.13
Dy	3.04	0.21	3.95	0.32	4.57	0.18
Yb	0.75	0.17	1.21	0.36	1.81	0.77
Hf	5.26	0.41	5.21	0.24	5.82	1.24
Ta	0.58	0.03	0.57	0.07	-	-
Pb	66.6	1.6	65.8	8.1	65.6	16.8
Th	18.9	1.7	18.2	0.5	19.4	3.3
U	4.12	0.35	3.89	0.07	4.08	0.63

Verres silicatés (fusion B4)

Run no.	MAR16		MAR17		MAR18		MAR10		MAR11		MAR12	
Temperature (°C)	800		800		800		900		900		900	
Duration (h)	256		256		265		95		95		95	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72		9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1		2		0		1		2	
<i>ppm</i>		σ (n=4)		σ (n=4)		σ (n=4)		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=5)
Li	107.1	8.5	110.8	12.6	-	-	60.2	1.1	60.9	0.2	75.2	0.5
Be	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	172	3	177	7	171	7	89	5	102	4	108	1
Rb	113.1	3.3	123.2	9.0	116.5	13.2	83.8	0.4	66.4	0.5	68.4	0.4
Sr	359.6	8.2	358.7	11.5	379.9	8.3	348.4	5.3	255.7	0.7	252.6	0.5
Y	1.64	0.13	8.81	0.70	15.33	0.92	2.66	1.05	21.21	0.17	22.06	0.29
Zr	90.3	2.0	93.0	2.4	87.1	3.7	88.7	4.3	86.7	0.3	88.1	1.1
Nb	2.78	0.33	3.68	1.76	2.99	0.51	7.55	0.36	5.83	0.09	6.15	0.18
Ba	328.9	7.1	367.4	15.9	367.2	14.6	294.8	16.1	202.5	1.0	208.3	1.6
La	5.10	0.23	5.86	0.48	7.66	0.38	24.95	0.24	18.63	0.19	19.06	0.17
Ce	9.69	0.14	11.42	0.71	14.66	1.16	46.91	0.78	35.27	0.20	35.87	0.26
Nd	5.15	0.89	5.35	0.32	7.69	0.91	23.06	0.70	17.97	0.08	19.11	0.23
Sm	1.12	0.25	1.39	0.24	-	-	3.69	0.43	4.00	0.30	4.39	0.27
Eu	-	-	-	-	-	-	0.73	0.08	0.90	0.06	1.06	0.12
Dy	0.40	0.13	1.42	0.41	2.95	0.99	-	-	3.74	0.12	4.19	0.15
Yb	-	-	-	-	2.14	0.69	-	-	2.31	0.27	2.47	0.14
Hf	3.03	0.21	2.28	0.37	2.48	0.79	2.82	0.17	2.52	0.21	2.50	0.19
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	19.5	0.7	16.0	0.6	16.9	0.9	39.6	4.1	51.6	0.8	38.3	1.3
Th	4.87	0.24	3.96	0.52	3.18	0.20	7.42	0.10	5.58	0.04	5.65	0.07
U	1.69	0.07	1.38	0.14	1.84	0.32	2.24	0.10	1.66	0.03	1.75	0.04

Composition en éléments en traces des phases expérimentales

Run no.	MAR13		MAR14		MAR15	
Temperature (°C)	1000		1000		1000	
Duration (h)	91		91		91	
H ₂ O _{in} (wt %)	9.72		9.72		9.72	
S _{in} (wt %)	0		1		2	
<i>ppm</i>		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=5)
Li	63.7	0.7	64.3	1.0	64.4	0.2
Be	-	-	-	-	-	-
B	108	4	107	5	107	3
Rb	68.8	0.5	69.3	0.7	70.7	0.3
Sr	271.2	1.0	272.8	2.3	267.6	0.9
Y	13.02	0.34	18.13	0.21	21.70	0.31
Zr	84.8	0.9	88.7	1.1	85.8	0.9
Nb	6.22	0.11	5.56	0.16	6.43	0.11
Ba	208.3	1.2	211.8	2.7	209.6	1.0
La	19.21	0.15	19.63	0.21	20.53	0.21
Ce	36.34	0.30	37.20	0.71	39.00	0.20
Nd	18.69	0.42	19.11	0.63	20.42	0.42
Sm	3.80	0.16	4.23	0.42	4.59	0.37
Eu	0.89	0.13	0.93	0.06	1.08	0.12
Dy	2.67	0.19	3.40	0.25	4.32	0.38
Yb	0.94	0.12	1.49	0.25	2.09	0.27
Hf	2.52	0.20	2.66	0.10	2.38	0.05
Ta	-	-	-	-	-	-
Pb	15.6	0.2	22.5	0.5	15.0	0.2
Th	5.53	0.09	5.64	0.11	5.77	0.09
U	1.73	0.12	1.75	0.08	1.68	0.07

Verres silicatés (cristallisation B4G)

Run no.	MAR4		MAR6		MAR1		MAR7		MAR8		MAR9	
Temperature (°C)	900		900		1000		1000		1000		1000	
Duration (h)	94		94		25		92		92		92	
H ₂ O _{in} (wt %)	5.1		4.9		4.9		5		4.9		4.9	
S _{in} (wt %)	0		2.1		0		0		1.1		2.1	
<i>ppm</i>	σ (n=6)		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=5)		σ (n=4)		σ (n=5)	
Li	95.1	0.5	106.6	0.4	95.4	3.9	87.0	8.2	88.8	0.8	86.6	6.4
Be	2.49	0.32	2.73	0.28	2.43	0.54	-	-	3.35	0.38	2.66	0.44
B	-	-	-	-	-	-	193	14	145	7	157	10
Rb	112.9	1.2	138.6	2.2	121.3	7.3	128.7	1.3	118.9	1.6	128.3	2.9
Sr	432.4	4.3	418.0	8.4	464.5	27.5	472.4	9.4	400.9	6.5	412.0	14.6
Y	0.74	0.12	1.65	0.31	3.03	0.53	1.62	0.19	2.12	0.16	2.54	0.22
Zr	98.1	1.3	133.8	6.7	103.8	1.6	109.3	6.0	103.5	1.4	127.6	10.5
Nb	8.60	0.17	4.65	0.08	9.41	0.34	10.01	0.12	8.84	0.15	8.85	0.22
Ba	423.7	5.8	480.2	9.4	455.6	26.7	465.3	12.4	426.3	14.5	459.6	28.6
La	32.2	0.8	36.2	0.9	33.6	1.3	34.5	1.9	28.6	0.4	29.1	1.0
Ce	60.4	1.7	63.9	1.2	60.7	2.3	64.0	3.7	54.6	0.8	55.1	1.5
Nd	26.1	0.4	29.9	1.0	24.3	0.8	27.0	1.6	25.3	0.3	25.9	1.3
Sm	2.92	0.15	3.90	0.25	2.73	0.26	2.97	0.29	3.74	0.07	4.19	0.49
Eu	0.41	0.05	0.76	0.08	0.86	0.04	0.52	0.10	0.68	0.04	0.80	0.12
Dy	-	-	0.50	0.09	0.76	0.16	-	-	0.72	0.15	-	-
Yb	-	-	0.38	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	3.10	0.12	4.26	0.18	3.26	0.09	3.28	0.26	3.29	0.12	3.46	0.13
Ta	0.57	0.02	0.32	0.03	0.62	0.03	-	-	-	-	-	-
Pb	37.6	2.7	33.0	2.8	1.53	0.10	34.6	6.8	28.1	0.4	23.0	1.3
Th	8.84	0.41	11.07	0.40	9.06	0.23	9.05	0.78	8.11	0.30	8.58	0.45
U	2.67	0.09	3.33	0.13	2.62	0.09	2.81	0.23	2.60	0.12	2.62	0.17

Grenats (cristallisation B12aG)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Be	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Hf	Ta	Pb	Th	U
PEL17	900	0	4.6	90	52.63	-	-	0.30	130	267.0	8.71	-	0.74	7.83	54.26	40.28	9.12	29.4	13.0	5.12	0.58	-	0.65	0.67
PEL18	900	1	5	90	37.27	-	-	-	85	249.3	6.14	-	-	0.90	9.65	14.28	4.13	18.6	7.8	4.17	0.44	-	-	-
PEL56	900	0	5	165	50.44	-	-	0.62	56	236.8	-	-	0.84	6.86	40.03	32.12	8.02	13.4	5.5	4.60	-	-	-	-
PEL58	900	2.1	5	165	43.90	-	-	-	230	216.5	0.41	-	-	0.67	9.65	18.71	6.51	47.6	17.2	3.87	-	-	-	-
PEL32	1000	0	4.9	94	12.85	-	2.20	4.19	86	99.8	0.58	14.46	1.59	3.39	5.98	4.13	1.38	15.8	12.0	2.05	0.19	2.38	0.75	0.27
PEL33	1000	1	5	94	17.99	-	-	-	123	-	-	-	-	0.86	3.19	-	1.15	21.1	17.6	-	-	-	-	-
PEL34	1000	2.1	5.1	94	18.43	-	-	-	163	77.3	-	-	-	-	-	2.43	0.85	23.1	33.7	1.37	-	-	-	-
PEL53	800	0	7.9	264	44.45	-	2.29	0.73	2555	283.1	0.67	-	-	2.14	27.70	49.75	19.21	424.9	465.3	6.64	-	-	1.77	0.82
PEL44	900	0	8	218	29.43	-	0.34	0.27	-	198.9	-	-	-	0.94	7.79	11.66	3.81	40.2	25.7	3.23	-	-	-	-
PEL45	900	1	8	218	25.22	-	-	-	312	245.1	0.25	-	-	0.59	8.18	14.19	5.09	58.2	37.0	4.28	-	-	-	-
PEL46	900	2.1	8.1	218	28.17	-	-	-	216	189.3	-	-	-	0.55	5.19	10.09	3.92	41.7	17.6	3.19	-	-	-	-
PEL29	1000	0	8.1	94	16.66	-	-	-	107	100.1	-	-	-	-	-	-	1.41	18.5	14.7	1.81	0.21	-	-	-
PEL30	1000	1	8.1	94	19.12	-	-	-	153	126.3	-	-	-	-	-	-	1.40	24.4	23.5	2.20	0.23	0.50	0.27	0.24
PEL31	1000	2.1	7.9	94	30.48	-	-	-	171	165.8	-	-	-	-	-	-	1.44	27.0	23.1	3.00	-	-	-	-

Grenats (fusion B4 et cristallisation B4G)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Hf	Ta	Pb	Th	U
MAR16	800	0	9.72	256	-	-	-	163	146.4	-	-	5.98	12.64	7.02	4.53	1.68	21.1	35.2	1.52	0.35	-	0.95	0.41
								19.75	5.84	-	-	1.00	1.87	1.72	1.67	0.68	2.98	18.48	0.21	0.11	-	0.20	0.06
MAR17	800	1	9.72	256	-	-	36.66	554	73.4	-	35.21	0.80	1.39	-	-	0.99	66.2	144.2	1.27	-	-	-	0.16
							1.04	20.85	3.08	-	5.06	0.03	0.33	-	-	0.28	3.67	8.61	0.33	-	-	-	0.01
MAR10	900	0	9.72	95	16.90	-	-	304	131.8	0.60	-	-	0.97	6.56	8.35	3.24	47.7	40.9	2.51	-	-	-	-
								-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR13	1000	0	9.72	91	14.37	3.15	9.34	159	54.5	0.54	8.74	0.84	2.17	4.07	2.76	1.41	22.8	29.9	-	-	1.16	-	-
								-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR14	1000	1	9.72	91	21.81	-	-	129	47.8	-	-	-	-	-	-	-	17.6	24.5	-	-	-	-	-
					7.42	-	-	13.56	19.66	-	-	-	-	-	-	-	2.71	1.63	-	-	-	-	-
MAR15	1000	2	9.72	91	19.63	-	-	145	36.0	-	-	-	-	-	-	1.17	18.8	38.2	-	-	-	-	-
								-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Hf	Ta	Th	U
MAR4	900	0	5.1	92	24.33	-	0.97	59	93.9	0.41	-	-	1.17	6.82	6.34	1.70	10.4	6.5	1.60	-	-	-
					1.72	-	0.98	3.33	6.50	0.12	-	-	0.24	0.81	1.23	0.45	1.43	0.14	0.12	-	-	-
MAR6	900	2.1	4.9	92	39.20	-	-	133	169.2	-	-	-	1.84	12.74	12.78	4.18	23.7	13.1	2.48	-	0.30	-
					3.69	-	-	55.05	19.92	-	-	-	0.62	2.78	1.42	0.61	9.27	4.84	0.48	-	0.05	-
MAR1	1000	0	4.9	25	29.54	4.29	30.35	81	131.0	1.72	36.59	3.10	8.68	15.62	8.84	1.51	15.9	8.9	3.09	0.26	1.26	0.45
					6.65	0.26	23.48	17.19	1.73	0.05	34.90	2.38	3.62	2.75	1.60	0.33	0.44	1.25	1.17	0.13	0.83	0.24

Orthopyroxènes (cristallisation B12aG) et clinopyroxènes (fusion B4)Orthopyroxenes

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Dy	Yb	Hf	Ta	Pb	Th	U	
PEL20	900	2.1	5	90	46.91	0.67	1.01	2.88	16.78	8.65	2.98	0.45	0.85	0.67	0.52	0.92	0.79	0.76	0.32	0.57	0.18	
					Standard deviation (n=1)																	
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PEL58	900	2.1	5	165	121.28	-	-	6.03	16.11	6.55	-	-	0.60	-	0.85	1.88	-	0.40	-	0.39	-	
					Standard deviation (n=2)																	
					23.73	-	-	1.76	7.41	5.75	-	-	0.24	-	0.14	0.82	-	0.24	-	0.16	-	

Clinopyroxenes

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Sr	Y	Zr	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Yb	Hf	Th
MAR17	800	1	9.72	256	81.49	27.51	14.61	28.23	0.35	0.80	1.67	1.29	0.47	2.87	1.36	1.47	0.12
					Standard deviation (n=1)												
					-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR18	800	2	9.72	256	-	25.52	29.26	39.65	0.65	2.31	4.10	1.68	0.51	4.79	2.92	2.57	-
					Standard deviation (n=2)												
					-	1.63	3.85	4.82	0.33	0.42	1.44	0.91	0.04	1.48	0.98	0.98	-

Phengites et biotites (fusion B12a et cristallisation B12aG)**Phengites**

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Be	B	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Yb	Hf	Ta	Pb	Th	U
PEL62s	800	0	8.37	194	37.7	6.84	223	392	67.4	-	3.80	2.84	1972	-	1.12	2.81	-	-	-	5.36	0.37	0.35
PEL64s	800	2.1	8.35	194	58.8	-	348	310	96.4	6.61	5.30	5.28	1895	-	-	-	2.03	-	-	3.26	-	-
PEL56	900	0	5	165	47.7	-	-	487	90.1	-	9.58	17.0	2383	-	1.01	-	-	0.88	0.82	11.50	0.31	0.45
PEL53	800	0	7.9	264	33.0	-	-	502	44.8	0.34	3.22	6.24	1954	-	-	-	-	-	0.25	7.07	-	-
PEL55	800	2.1	7.9	264	35.9	-	-	449	22.0	2.68	3.84	6.98	1390	3.01	6.13	-	-	-	0.35	6.23	-	-

Biotites

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	Be	B	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Dy	Hf	Ta	Pb	Th	U
PEL64s	800	2.1	8.35	194	87.3	-	100	467	22.1	1.44	3.41	3.79	1585	0.37	0.68	-	-	-	-	0.35	4.28	-	-
PEL58	900	2.1	5	165	66.1	3.82	-	454	32.3	2.02	27.22	11.46	1257	6.95	16.93	8.66	0.34	0.78	1.74	0.79	22.17	8.21	1.52
PEL55	800	2.1	7.9	264	54.4	-	-	604	9.9	-	5.20	3.71	1308	1.03	-	-	-	-	-	-	5.66	-	-

Tourmalines (fusion B12a + garnet seeds)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Li	B	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Nd	Eu	Hf	Pb
PEL62s	800	0	8.37	194	8.31	34690	189	0.28	12.8	-	4.53	14.7	27.7	7.71	0.65	-	10.26
			Standard deviation (n=2)		1.68	1867	21	0.02	4.9	-	0.89	5.3	9.5	3.46	0.04	-	2.11
PEL64s	800	2.1	8.35	194	14.4	34440	158	1.16	29.1	1.06	3.79	12.1	23.2	7.91	0.44	1.82	8.85
			Standard deviation (n=3)		5.0	1803	11	0.63	29.5	0.40	0.15	5.1	9.9	3.36	0.10	1.77	1.66

Teneurs en métaux de transition + Pb (cristallisation B12aG et fusion B4)

Glases (transition metals)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Au	Pb
PEL58	900	2.1	8.53	241	-	116.7	-	-	11.48	251.0	3.69	-	80.0
				Standard deviation (n=2)	-	11.5	-	-	4.96	3.9	0.68	-	7.8
PEL55	800	2.1	8.53	264	-	151.6	-	-	11.01	28.7	5.97	-	53.2
				Standard deviation (n=2)	-	8.5	-	-	0.13	2.8	0.11	-	5.3
PEL46	900	2.1	8.53	218	-	71.1	-	-	-	332.7	-	-	66.3
				Standard deviation (n=2)	-	0.9	-	-	-	14.8	-	-	2.7
MAR10	900	0	9.72	95	-	123.9	4.64	-	13.45	153.1	-	0.90	39.6
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	4.1
MAR11	900	1	9.72	95	153.0	548.8	-	-	-	355.3	-	1.21	51.6
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.8
MAR12	900	2.1	9.72	95	84.6	608.0	2.8	-	-	179.8	-	1.2	38.3
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2
MAR14	1000	1	9.72	91	132.9	545.5	4.71	-	-	200.9	-	1.33	22.5
				Standard deviation (n=2)	7.9	3.8	0.59	-	-	5.3	-	0.93	0.5
MAR15	1000	2.1	9.72	91	-	578.96	3.90	-	-	158.49	-	3.11	15.0
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2

Sulphides (transition metals)

Sample	T (°C)	wt% Sin	wt% H2O	Duration (h)	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Mo	Au	Pb
PEL58	900	2.1	8.53	241	-	109.49	299.9	972.24	364.75	551.71	47.62	526.6	68.58
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR10	900	0	9.72	95	-	138.52	913.54	3630.77	175.7	467.09	16.25	1385.2	-
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MAR11	900	1	9.72	95	221.26	516.73	479.62	1430.56	180.14	478.39	7.49	699.64	2.97
				Standard deviation (n=2)	101.77	31.75	16.05	538.26	6.51	35.91	0.58	47.98	0.51
MAR12	900	2.1	9.72	95	521.74	1056.81	369.17	974.89	271.99	468.34	11.34	1597.56	11.60
				Standard deviation (n=2)	91.22	94.39	49.38	249.17	12.71	95.57	0.74	710.13	0.00
MAR14	1000	1	9.72	91	-	317.40	541.54	2465.36	310.33	302.09	21.20	2795.65	7.52
				Standard deviation (n=2)	-	50.00	128.76	1640.54	37.48	26.55	0.78	1714.97	1.00
MAR15	1000	2.1	9.72	91	300.57	695.3	212.4	1655.99	554.23	353.37	24.91	3309.62	5.64
				Standard deviation (n=1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

ANNEXE 5 : COMPOSITION DES MINÉRAUX ANALYSES DANS LES XENOLITES DE GRENADÉ

Composition en éléments majeurs et en traces des minéraux suivants :

- olivine
- orthopyroxène
- clinopyroxène
- plagioclase
- spinelle

Olivines (éléments majeurs et en traces)

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse :	108	15	127	113a	113b	7	8	10	123
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	primaire	veine	veine	veine	veine	interaction β
<i>wt%</i>									
SiO ₂	40.60	39.83	40.00	39.62	40.76	40.60	41.04	37.69	39.51
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Al ₂ O ₃	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.08	0.00	0.96	0.02
FeO	11.07	9.53	10.24	9.43	9.14	9.66	9.35	9.86	12.22
MnO	0.14	0.07	0.11	0.01	0.09	0.18	0.14	0.26	0.32
MgO	49.04	49.70	48.99	49.16	50.20	49.92	49.61	47.24	48.04
CaO	0.02	0.02	0.04	0.03	0.15	0.13	0.13	0.12	0.18
Na ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.01
K ₂ O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.11	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.02
NiO	0.21	0.26	0.53	0.19	0.29	0.17	0.07	0.19	0.23
Total	101.11	99.42	100.09	98.45	100.66	100.78	100.37	96.31	100.62
%Fo	88.8	90.3	89.5	90.3	90.7	90.2	90.4	89.5	87.5
<i>ppm</i>									
Cr	-	60	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	139	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	171	-	-	-	-	-	-	-

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	50	58	71	81	82	83	107
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire
<i>wt%</i>							
SiO ₂	40.79	40.38	40.48	41.29	40.70	40.97	40.96
TiO ₂	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
Al ₂ O ₃	0.07	0.00	0.00	0.10	0.02	0.01	0.05
FeO	8.82	9.35	9.99	9.22	8.84	8.87	9.69
MnO	0.00	0.19	0.36	0.27	0.08	0.27	0.18
MgO	49.17	48.96	48.78	50.39	50.24	49.65	49.71
CaO	0.01	0.02	0.09	0.01	0.04	0.09	0.02
Na ₂ O	0.01	0.02	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02
K ₂ O	0.00	0.04	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.04	0.00
NiO	0.52	0.00	0.22	0.73	0.93	0.31	0.19
Total	99.41	98.99	99.99	102.03	100.89	100.25	100.81
%Fo	90.9	90.3	89.7	90.7	91.0	90.9	90.1
<i>ppm</i>							
Cr	116	89	-	-	-	-	-
Co	122	134	-	-	-	-	-
Cu	10.7	10.8	-	-	-	-	-
Zn	171	163	-	-	-	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	65	85	101	89	92	93	96
Type de minéral :	veine	interaction β	interaction β	β hôte	β hôte	β hôte	β hôte
<i>wt%</i>							
SiO ₂	41.39	40.75	40.35	40.18	41.10	40.07	40.19
TiO ₂	0.12	0.05	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00
Al ₂ O ₃	0.42	0.00	0.02	0.04	0.07	0.05	0.00
FeO	9.70	10.68	10.80	12.27	10.09	13.54	11.64
MnO	0.26	0.27	0.01	0.30	0.18	0.08	0.19
MgO	46.84	49.20	48.63	48.04	49.74	47.11	47.59
CaO	0.83	0.13	0.19	0.14	0.16	0.23	0.16
Na ₂ O	0.04	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00
P ₂ O ₅	0.04	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
NiO	0.08	0.00	0.00	0.25	0.00	0.39	0.37
Total	99.74	101.10	100.02	101.38	101.35	101.57	100.14
%Fo	89.6	89.1	88.9	87.5	89.8	86.1	87.9
<i>ppm</i>							
Cr							
Co	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-

Type de roche :	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite
Echantillon :	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb
N° analyse :	189	183	187	184	143	156	150	190	193	161
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	veine	veine	veine
<i>wt%</i>										
SiO ₂	38.88	39.16	39.11	39.96	40.19	40.44	40.32	40.46	41.14	40.78
TiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.06	0.05	0.16	0.04	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
FeO	12.40	11.39	11.58	10.02	9.88	10.15	10.18	8.09	8.26	8.60
MnO	0.05	0.07	0.07	0.13	0.14	0.00	0.00	0.11	0.03	0.23
MgO	47.01	48.16	48.19	47.85	49.92	49.85	50.00	51.50	51.52	51.06
CaO	0.07	0.05	0.04	0.17	0.05	0.04	0.05	0.20	0.17	0.17
Na ₂ O	0.00	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.11	0.00	0.00	0.05
NiO	0.80	0.44	0.49	0.47	0.17	0.36	0.61	0.00	0.48	0.31
Total	99.25	99.27	99.53	98.68	100.41	100.91	101.36	100.54	101.63	101.23
%Fo	87.1	88.3	88.1	89.5	90.0	89.8	89.8	91.9	91.7	91.4
<i>ppm</i>										
Cr	-	-	-	-	128	-	1195	-	-	-
Co	-	-	-	-	143	-	117	-	-	-
Cu	-	-	-	-	19.6	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	180	-	163	-	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	236	240	250	228	245	247	248	257	267	44
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	veine	veine	veine	veine	veine	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>										
SiO ₂	39.74	39.63	40.00	40.50	40.13	40.41	40.42	39.85	40.01	40.42
TiO ₂	0.02	0.03	0.05	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	0.00	0.03	0.00	0.01	0.03	0.01	0.04	0.04	0.00	0.02
FeO	11.41	10.79	10.80	10.31	10.23	10.66	11.12	11.17	9.85	10.47
MnO	0.21	0.05	0.16	0.17	0.36	0.18	0.37	0.20	0.19	0.00
MgO	48.64	48.50	48.79	49.29	48.49	49.42	49.00	48.88	49.46	49.83
CaO	0.06	0.11	0.07	0.12	0.19	0.10	0.21	0.09	0.13	0.13
Na ₂ O	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00
K ₂ O	0.04	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.03	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.28	0.38	0.63	0.22	0.27	0.47	0.24	0.42	0.16	0.06
Total	100.43	99.55	100.58	100.61	99.69	101.32	101.43	100.65	99.83	100.99
%Fo	88.4	88.9	89.0	89.5	89.4	89.2	88.7	88.6	90.0	89.5

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be
N° analyse :	284	275	281	282	288	290	297	300
Type de minéral :	primaire	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine
<i>wt%</i>								
SiO ₂	40.10	40.21	40.07	38.69	40.23	40.06	39.11	39.44
TiO ₂	0.11	0.02	0.00	0.03	0.07	0.03	0.00	0.06
Al ₂ O ₃	0.00	0.06	0.03	0.00	0.02	0.00	0.06	0.05
FeO	10.61	13.72	13.67	13.40	10.11	13.21	13.94	14.05
MnO	0.14	0.20	0.28	0.19	0.17	0.21	0.14	0.21
MgO	48.51	46.79	46.56	46.44	47.98	45.93	46.74	46.69
CaO	0.04	0.15	0.02	0.19	0.13	0.03	0.20	0.18
Na ₂ O	0.03	0.02	0.08	0.05	0.05	0.07	0.02	0.05
K ₂ O	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.06	0.03
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.00	0.10	0.04	0.04	0.15	0.16
NiO	0.47	0.12	0.27	0.29	0.04	0.36	0.17	0.28
Total	100.05	101.30	100.99	99.42	98.83	99.93	100.59	101.19
%Fo	89.1	85.9	85.9	86.1	89.4	86.1	85.7	85.6
<i>ppm</i>								
Cr	-	-	28	-	-	-	-	-
Co	-	-	149	-	-	-	-	-
Zn	-	-	187	-	-	-	-	-
Mo	-	-	3.05	-	-	-	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	34	36	42	45	54	55	229	230	242	33
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	primaire	veine
<i>wt%</i>										
SiO ₂	40.61	40.72	39.94	40.13	39.58	39.49	46.57	40.18	40.21	41.35
TiO ₂	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.01	0.03	0.01	0.00	0.02	0.00	0.44	0.01	0.00	0.00
FeO	10.14	9.97	10.29	9.71	9.91	10.42	9.94	11.10	10.55	9.87
MnO	0.02	0.15	0.00	0.27	0.11	0.25	0.00	0.17	0.01	0.00
MgO	49.92	49.39	48.73	48.79	49.18	49.15	43.69	48.61	48.75	50.36
CaO	0.06	0.13	0.05	0.11	0.06	0.03	0.35	0.09	0.04	0.13
Na ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.04	0.03	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00
K ₂ O	0.03	0.04	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.03
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.08	0.03	0.00	0.00	0.00
NiO	0.37	0.21	0.45	0.28	0.29	0.59	0.40	0.00	0.38	0.09
Total	101.18	100.69	99.45	99.44	99.20	100.02	101.45	100.18	99.96	101.82
%Fo	89.8	89.8	89.4	90.0	89.8	89.4	88.7	88.6	89.2	90.1

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	232	237	244	245	251	258	262
Type de minéral :	inclusion	inclusion	inclusion	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>							
SiO ₂	39.93	39.89	40.16	39.91	40.24	41.10	40.48
TiO ₂	0.12	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.02	0.03	0.04	0.00	0.03
FeO	12.37	12.50	10.92	11.12	11.86	10.28	11.51
MnO	0.19	0.28	0.26	0.23	0.18	0.15	0.11
MgO	47.53	47.43	47.57	47.73	48.47	49.02	48.92
CaO	0.25	0.29	0.16	0.25	0.20	0.07	0.07
Na ₂ O	0.01	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
NiO	0.09	0.21	0.27	0.34	0.09	0.56	0.13
Total	100.49	100.71	99.35	99.60	101.11	101.17	101.32
%Fo	87.3	87.1	88.6	88.4	87.9	89.5	88.3

Orthopyroxènes (éléments majeurs et en traces)

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse :	114	118	17	23	25	121	12
Type de minéral :	primaire	primaire	primaire	primaire	veine	veine	veine
<i>wt%</i>							
SiO ₂	56.70	55.87	56.36	56.00	56.36	56.24	56.20
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.13
Al ₂ O ₃	1.94	2.12	2.19	1.86	1.34	2.25	1.74
FeO	6.05	5.69	6.69	6.73	5.82	6.00	6.22
MnO	0.00	0.47	0.23	0.21	0.20	0.14	0.12
MgO	34.65	35.42	34.48	34.60	34.41	34.49	34.83
CaO	0.53	0.54	0.61	0.65	0.37	1.39	0.65
Na ₂ O	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.04	0.00
K ₂ O	0.04	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02	0.00
P ₂ O ₅	0.07	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06
Cr ₂ O ₃	0.41	0.49	0.31	0.29	0.16	0.47	0.31
Total	100.38	100.62	100.88	100.38	98.76	101.06	100.25
%Wo	1.0	1.0	1.1	1.2	0.7	2.6	1.2
%En	90.2	90.2	88.9	88.8	90.4	88.6	89.6
%Fs	8.8	8.8	10.0	10.0	8.9	8.9	9.2
<i>ppm</i>							
Ni	-	-	-	731	-	-	-
Co	-	-	-	63	-	-	-
Zn	-	-	-	78	-	-	-

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	55	69	70	62	8	9
Type de minéral :	primaire	primaire	inclusion	inclusion	opx exsolvé	opx exsolvé
<i>wt%</i>						
SiO ₂	55.23	55.04	57.15	56.62	54.63	55.06
TiO ₂	0.14	0.00	0.00	0.00	0.06	0.01
Al ₂ O ₃	2.76	3.08	1.91	1.92	2.75	2.53
FeO	6.31	6.67	6.64	6.04	6.27	6.83
MnO	0.19	0.19	0.30	0.10	0.22	0.13
MgO	33.67	33.58	34.31	34.20	34.26	34.32
CaO	0.50	0.46	0.68	0.62	0.53	0.51
Na ₂ O	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04	0.00
K ₂ O	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Cr ₂ O ₃	0.63	0.69	0.57	0.36	0.44	0.40
Total	99.53	99.77	101.59	99.89	99.20	99.82
%Wo	1.0	0.9	1.3	1.2	1.0	0.9
%En	89.4	88.9	88.7	89.8	89.5	88.9
%Fs	9.7	10.2	10.1	9.1	9.5	10.1
<i>ppm</i>						
Ni	767	-	-	-	638	630
Co	60	-	-	-	53	52
Zn	76	-	-	-	83	86

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Dunite
Echantillon :	11Bb
N° analyse :	153
Type de minéral :	opx exsolvé
<hr/>	
<i>wt%</i>	
SiO ₂	56.31
TiO ₂	0.04
Al ₂ O ₃	2.53
FeO	6.54
MnO	0.33
MgO	34.54
CaO	0.56
Na ₂ O	0.01
K ₂ O	0.02
P ₂ O ₅	0.05
Cr ₂ O ₃	0.44
Total	101.36
<hr/>	
%Wo	1.0
%En	89.0
%Fs	9.9
<hr/>	
<i>ppm</i>	
Ni	671
Co	57
Zn	82
Rb	10.51
Zr	2.53
Cs	6.39
Ce	0.06
Sm	0.26
Th	0.07
U	0.01
<hr/>	

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	260	238	241	246	249	252	253	264	269	220	225	231
Type de minéral :	veine	inclusion	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé
wt%												
SiO ₂	55.28	55.41	54.42	54.54	51.60	55.14	54.85	54.86	54.70	55.03	55.05	54.91
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.09	0.01	0.00	0.00	0.13
Al ₂ O ₃	2.32	2.11	2.49	2.35	4.96	2.05	2.84	3.63	2.71	2.37	2.25	2.27
FeO	7.31	7.53	7.09	7.22	7.89	7.60	7.32	5.97	7.14	7.78	7.57	7.29
MnO	0.21	0.15	0.13	0.00	0.11	0.24	0.19	0.01	0.07	0.32	0.15	0.26
MgO	33.11	33.23	33.36	33.31	33.16	34.02	33.95	33.49	33.21	32.61	33.41	33.47
CaO	0.60	0.67	0.57	0.55	0.78	0.54	0.66	0.70	0.66	0.62	0.55	0.57
Na ₂ O	0.01	0.05	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.03	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.00	0.00	0.07	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.01	0.02
Cr ₂ O ₃	0.38	0.34	0.33	0.35	1.89	0.34	0.42	0.50	0.38	0.37	0.35	0.36
Total	99.24	99.51	98.40	98.40	100.51	99.95	100.32	99.25	99.00	99.11	99.36	99.28
%Wo	1.1	1.3	1.1	1.0	1.5	1.0	1.2	1.3	1.3	1.2	1.0	1.1
%En	87.7	87.4	88.2	88.2	86.8	87.7	87.9	89.7	88.0	86.7	87.6	87.8
%Fs	11.2	11.3	10.7	10.7	11.7	11.3	10.9	9.0	10.7	12.1	11.4	11.1

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Be	11Be
N° analyse :	277	295
Type de minéral :	opx exsolvé	opx exsolvé
<i>wt%</i>		
SiO ₂	55.17	54.55
TiO ₂	0.19	0.14
Al ₂ O ₃	2.33	2.45
FeO	9.02	7.94
MnO	0.25	0.20
MgO	32.74	32.93
CaO	0.63	0.67
Na ₂ O	0.01	0.00
K ₂ O	0.00	0.06
P ₂ O ₅	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.31	0.36
Total	100.66	99.30
%Wo	1.2	1.3
%En	85.3	86.7
%Fs	13.5	12.0
<i>ppm</i>		
Ni	-	621
Co	-	54
Zn	-	97

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	43	51	32	63	126	46	52 cœur	53 bordure	122	264	11
Type de minéral :	primaire	primaire	veine	veine	veine	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé	opx exsolvé
<i>wt%</i>											
SiO ₂	56.15	57.03	55.73	56.30	58.13	56.02	55.05	55.46	56.23	56.56	55.33
TiO ₂	0.00	0.01	0.00	0.14	0.40	0.08	0.00	0.07	0.12	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	1.01	0.50	2.40	1.16	5.86	0.91	2.66	2.72	0.67	0.80	2.04
FeO	6.64	6.44	6.56	6.78	7.41	6.80	6.05	7.16	6.10	6.82	5.80
MnO	0.10	0.14	0.36	0.38	0.20	0.12	0.16	0.17	0.17	0.29	0.17
MgO	33.81	33.85	33.98	33.33	24.00	33.42	32.71	33.33	34.01	34.22	34.01
CaO	1.48	1.47	0.61	1.52	2.33	1.35	2.06	0.54	1.43	1.27	1.59
Na ₂ O	0.05	0.02	0.00	0.06	0.59	0.04	0.01	0.02	0.04	0.05	0.05
K ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.02	0.79	0.00	0.05	0.00	0.01	0.04	0.00
P ₂ O ₅	0.02	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Cr ₂ O ₃	0.40	0.25	0.44	0.47	0.29	0.47	0.55	0.59	0.32	0.40	0.64
Total	99.68	99.75	100.07	100.15	100.04	99.19	99.31	100.06	99.11	100.44	99.70
%Wo	2.8	2.7	1.1	2.8	5.6	2.5	3.9	1.0	2.7	2.3	3.0
%En	87.5	87.7	88.7	86.7	80.1	87.3	86.8	88.1	88.2	87.5	88.3
%Fs	9.8	9.6	10.1	10.5	14.3	10.1	9.3	10.9	9.1	10.2	8.7
<i>ppm</i>											
Ni	-	577	-	-	-	-	-	-	-	-	567
Co	-	54	-	-	-	-	-	-	-	-	49
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.62
Zn	-	69	-	-	-	-	-	-	-	-	64
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.83
Yb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.12
U	-	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	0.07

Clinopyroxènes (éléments majeurs et en traces)

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse :	5	18	22	112	120	17	20	123	122
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	veine	lam. exsolution	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>									
SiO ₂	53.26	52.69	53.19	51.22	54.00	51.24	52.73	54.57	46.44
TiO ₂	0.06	0.04	0.12	0.13	0.10	0.09	0.31	0.00	2.09
Al ₂ O ₃	1.82	1.96	1.53	4.33	1.84	1.94	2.78	2.12	6.74
FeO	2.30	2.53	2.66	2.85	2.38	2.73	4.60	4.36	7.86
MnO	0.00	0.14	0.18	0.17	0.19	0.04	0.18	0.19	0.28
MgO	17.90	17.82	18.98	17.67	17.89	17.92	17.85	20.11	13.29
CaO	23.87	23.89	21.29	21.12	23.32	21.23	20.61	17.76	22.20
Na ₂ O	0.15	0.15	0.33	0.42	0.17	0.40	0.42	0.38	0.37
K ₂ O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.01	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.08	0.06	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.37	0.37	0.89	1.10	0.32	1.00	0.28	1.31	0.39
Total	99.84	99.63	99.17	99.02	100.24	96.62	99.75	100.80	99.64
%Wo	47.2	47.1	42.6	43.9	46.4	43.9	41.9	36.0	47.2
%En	49.3	48.8	52.9	51.2	49.6	51.6	50.5	56.8	39.3
%Fs	3.6	4.1	4.4	4.9	4.0	4.5	7.6	7.2	13.5
<i>ppm</i>									
Ni	338	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	23	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	24	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	21.2	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	4.41	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	1.82	-	-	-
Ce	1.09	-	-	-	-	0.62	-	-	-
Hf	-	-	-	-	-	0.26	-	-	-
U	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	51	52	54	56	66	68
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	veine
<i>wt%</i>						
SiO ₂	52.50	53.83	52.63	53.36	53.80	53.46
TiO ₂	0.19	0.05	0.18	0.00	0.18	0.22
Al ₂ O ₃	3.74	1.78	3.14	2.43	1.39	1.68
FeO	3.10	3.15	2.63	3.23	2.87	2.71
MnO	0.17	0.05	0.18	0.00	0.11	0.19
MgO	17.44	18.72	17.77	18.51	18.71	18.50
CaO	20.63	20.91	21.02	20.97	20.35	20.81
Na ₂ O	0.56	0.45	0.33	0.37	0.36	0.46
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.06	0.02	0.00
Cr ₂ O ₃	1.10	0.92	1.37	0.87	1.32	0.96
Total	99.42	99.86	99.24	99.80	99.10	99.00
%Wo	43.5	42.3	43.9	42.6	41.8	42.6
%En	51.1	52.7	51.6	52.3	53.5	52.7
%Fs	5.4	5.1	4.6	5.1	4.8	4.6
<i>ppm</i>						
Ni	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-
Li	-	-	-	38.1	-	10.5
Rb	-	-	-	10.46	-	-
Sr	-	-	-	26.5	-	26.9
Y	-	-	-	3.00	-	4.23
Zr	-	-	-	1.53	-	3.52
Cs	-	-	-	4.36	-	1.52
Ba	-	-	-	4.17	-	-
La	-	-	-	0.53	-	0.51
Ce	-	-	-	1.26	-	2.17
Nd	-	-	-	-	-	2.69
Sm	-	-	-	0.62	-	0.65
Eu	-	-	-	-	-	0.15
Dy	-	-	-	0.60	-	0.87
Yb	-	-	-	-	-	0.40
Hf	-	-	-	-	-	0.11
Th	-	-	-	-	-	0.02
U	-	-	-	-	-	0.01

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	34	15	87	95	106	90
Type de minéral :	veine	veine	interaction β	interaction β	interaction β	β hôte
<i>w%</i>						
SiO ₂	51.85	52.61	51.34	52.11	48.18	46.73
TiO ₂	0.00	0.06	0.28	0.24	1.37	0.84
Al ₂ O ₃	1.92	1.73	2.79	2.70	5.25	7.73
FeO	2.71	2.91	4.19	3.83	6.28	6.82
MnO	0.05	0.22	0.02	0.09	0.09	0.08
MgO	17.67	18.31	16.43	16.48	14.69	13.62
CaO	22.98	21.96	23.23	22.93	21.55	22.52
Na ₂ O	0.23	0.21	0.18	0.15	0.42	0.32
K ₂ O	0.00	0.05	0.00	0.08	0.00	0.03
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.61	0.76	0.82	0.65	0.74	0.43
Total	98.01	98.81	99.29	99.25	98.57	99.11
%Wo	46.2	44.0	47.0	46.9	45.9	48.1
%En	49.4	51.1	46.3	46.9	43.5	40.4
%Fs	4.3	4.9	6.7	6.3	10.6	11.5
<i>ppm</i>						
Ni	392	-	-	-	-	-
Co	27	-	-	-	-	-
Li	69.6	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-
Sr	37.5	41.5	-	-	-	-
Y	4.43	4.74	-	-	-	-
Zr	2.24	-	-	-	-	-
Cs	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-
La	-	0.49	-	-	-	-
Ce	1.37	1.93	-	-	-	-
Nd	1.45	1.52	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-
Eu	0.48	-	-	-	-	-
Dy	0.72	1.23	-	-	-	-
Yb	-	-	-	-	-	-
Hf	-	-	-	-	-	-
Th	0.06	-	-	-	-	-
U	0.04	-	-	-	-	-

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite
Echantillon :	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb
N° analyse :	149	131	12	191	154	13	166
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>							
SiO ₂	53.49	52.60	52.68	51.39	53.24	51.24	51.69
TiO ₂	0.11	0.15	0.13	0.38	0.00	0.35	0.65
Al ₂ O ₃	1.27	2.46	2.28	2.99	1.89	3.71	3.01
FeO	3.29	2.86	3.33	3.04	2.45	2.59	2.58
MnO	0.15	0.10	0.25	0.00	0.04	0.00	0.14
MgO	19.51	17.63	17.92	18.08	18.00	17.39	17.50
CaO	21.42	23.98	23.89	22.31	23.85	22.70	22.94
Na ₂ O	0.30	0.20	0.19	0.32	0.17	0.37	0.31
K ₂ O	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.71	0.72	0.83	1.13	0.53	1.35	1.16
Total	100.28	100.72	101.51	99.70	100.19	99.73	99.99
%Wo	41.8	47.2	46.3	44.8	46.9	46.4	46.4
%En	53.0	48.3	48.3	50.5	49.3	49.5	49.3
%Fs	5.2	4.6	5.4	4.8	3.8	4.1	4.3
<i>ppm</i>							
Li	-	-	-	-	-	-	60.6
Rb	-	3.62	-	-	3.05	-	-
Sr	-	55.1	-	35.7	59.5	-	34.2
Y	-	3.56	-	6.94	2.89	-	8.35
Zr	-	10.75	-	3.90	9.10	-	5.24
Cs	-	-	-	-	2.20	-	-
Ba	-	2.78	-	-	-	-	5.62
La	-	3.41	-	1.01	3.05	-	1.13
Ce	-	7.41	-	3.29	6.68	-	3.99
Nd	-	3.37	-	2.38	2.76	-	4.61
Sm	-	1.01	-	1.51	0.67	-	1.58
Eu	-	-	-	0.61	0.28	-	-
Dy	-	0.73	-	1.37	0.68	-	2.02
Yb	-	0.85	-	1.07	0.45	-	-
Hf	-	0.05	-	0.34	0.23	-	-
Pb	-	-	-	-	0.83	-	-
Th	-	1.02	-	-	0.77	-	-
U	-	0.36	-	-	0.20	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	221	227	234	237	243	261	233	254	251
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	veine	inclusion	inclusion	lam. exsolution
<i>wt%</i>									
SiO ₂	53.19	53.29	53.02	50.22	53.03	49.50	53.36	51.41	52.58
TiO ₂	0.00	0.11	0.18	0.29	0.10	0.31	0.14	0.05	0.06
Al ₂ O ₃	1.07	1.93	1.38	4.72	1.24	5.91	1.50	2.60	3.13
FeO	3.26	2.99	3.98	4.11	2.91	3.52	3.61	3.36	3.36
MnO	0.00	0.21	0.25	0.21	0.06	0.13	0.11	0.14	0.13
MgO	19.02	18.74	19.89	16.74	18.47	16.42	19.62	17.50	18.74
CaO	21.22	20.90	19.21	21.37	21.16	21.56	20.58	23.01	21.92
Na ₂ O	0.30	0.41	0.39	0.48	0.44	0.52	0.36	0.22	0.27
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.02	0.04	0.05	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.83	1.19	1.13	0.57	1.11	1.23	1.04	0.54	0.49
Total	98.89	99.79	99.47	98.76	98.56	99.15	100.31	98.83	100.69
%Wo	42.2	42.2	38.3	44.5	43.0	45.6	40.5	45.9	43.2
%En	52.7	52.7	55.1	48.5	52.3	48.4	53.8	48.6	51.4
%Fs	5.1	5.1	6.6	7.0	4.7	6.0	5.7	5.5	5.4

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	265	270	263	266	34	35	39	43	45
Type de minéral :	lam. exsolution	lam. exsolution	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>									
SiO ₂	50.97	52.46	53.81	52.95	46.91	47.38	43.87	47.52	46.26
TiO ₂	0.22	0.14	0.20	0.00	1.95	1.34	2.55	1.65	1.07
Al ₂ O ₃	3.73	3.10	1.01	1.01	6.42	6.20	8.85	6.59	6.75
FeO	2.87	3.19	3.50	3.20	6.91	6.89	9.48	6.40	5.77
MnO	0.12	0.00	0.19	0.01	0.07	0.12	0.19	0.05	0.24
MgO	17.06	16.86	19.09	18.88	14.60	14.25	10.84	14.37	14.48
CaO	23.25	23.05	20.28	20.61	21.50	22.37	22.49	22.28	21.21
Na ₂ O	0.14	0.16	0.36	0.35	0.31	0.36	0.53	0.29	0.35
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00
P ₂ O ₅	0.07	0.00	0.00	0.03	0.02	0.16	0.27	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.93	0.58	1.04	0.97	0.68	0.63	0.28	0.41	2.50
Total	99.35	99.54	99.47	98.01	99.38	99.69	99.36	99.60	98.62
%Wo	47.1	47.1	40.8	41.7	45.5	46.9	49.8	47.1	46.1
%En	48.1	47.9	53.4	53.2	43.0	41.6	33.4	42.3	43.7
%Fs	4.7	5.1	5.8	5.1	11.5	11.5	16.7	10.6	10.2

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Be	11Be	11Be	11Be
N° analyse :	278	283	296	301
Type de minéral :	veine	veine	veine	lam. exsolution
<i>wt%</i>				
SiO ₂	51.38	52.56	51.40	51.76
TiO ₂	1.08	0.08	0.80	0.87
Al ₂ O ₃	2.61	1.90	2.02	2.16
FeO	5.22	3.21	5.09	5.15
MnO	0.04	0.17	0.05	0.15
MgO	17.88	17.70	18.36	18.49
CaO	20.17	23.36	19.28	18.75
Na ₂ O	0.53	0.24	0.45	0.44
K ₂ O	0.00	0.03	0.04	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.01
Cr ₂ O ₃	1.07	0.65	1.09	1.15
Total	99.99	99.89	98.59	98.93
%Wo	41.0	46.1	39.5	38.6
%En	50.6	48.6	52.3	52.9
%Fs	8.4	5.2	8.2	8.5
<i>ppm</i>				
Ni	-	313	-	-
Co	-	21	-	-
Cu	-	7.85	-	-
Zn	-	28	-	-
Li	163	-	-	-
B	61	-	-	-
Rb	50	-	-	-
Sr	61	-	-	-
Y	7.57	-	-	-
Ce	1.59	1.36	-	-
Nd	4.00	-	-	-
Eu	1.28	-	-	-
U	0.25	-	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	28	50	56	231	235	268	240	243	13
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine
<i>wt%</i>									
SiO ₂	54.49	53.77	52.68	53.42	50.58	53.27	54.44	54.12	52.64
TiO ₂	0.05	0.10	0.11	0.20	0.99	0.28	0.20	0.21	0.09
Al ₂ O ₃	1.20	1.48	1.70	1.44	2.99	1.49	0.65	1.08	1.33
FeO	3.31	3.80	3.31	3.64	7.08	3.75	3.73	4.30	3.27
MnO	0.11	0.00	0.28	0.32	0.09	0.10	0.13	0.00	0.17
MgO	19.45	18.79	19.15	18.08	15.58	18.10	20.08	19.50	19.09
CaO	20.37	20.12	19.76	22.16	21.29	22.62	20.03	20.08	20.11
Na ₂ O	0.35	0.36	0.33	0.21	0.30	0.24	0.24	0.22	0.33
K ₂ O	0.00	0.01	0.05	0.04	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
Cr ₂ O ₃	1.04	0.90	1.06	0.52	0.14	0.62	0.05	0.38	1.00
Total	100.38	99.32	98.42	100.03	99.05	100.48	99.55	99.91	98.04
%Wo	40.7	40.9	40.2	43.9	43.8	44.5	39.3	39.7	40.7
%En	54.0	53.1	54.1	49.9	44.6	49.6	54.8	53.7	53.8
%Fs	5.3	6.0	5.7	6.1	11.5	5.9	5.9	6.6	5.4
<i>ppm</i>									
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	1.80	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	0.24	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	8.89	-	-	-	-	-	-	-	18.72
Y	2.2	-	-	-	-	-	-	-	3.34
Zr	0.97	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	0.70	-	-	-	-	-	-	-	-
La	0.16	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0.50	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	0.65	-	-	-	-	-	-	-	1.35
Sm	0.64	-	-	-	-	-	-	-	1.93
Eu	0.11	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	12	47	58	121	127	265	249	253	259
Type de minéral :	veine	lam. exsolution	lam. exsolution	lam. exsolution	lam. exsolution	lam. exsolution	interaction β	interaction β	interaction β
<i>w%</i>									
SiO ₂	52.47	52.36	53.11	50.70	51.64	52.20	46.16	46.49	48.99
TiO ₂	0.01	0.26	0.47	0.69	0.64	1.25	2.62	1.70	1.22
Al ₂ O ₃	1.40	1.84	6.73	3.48	3.20	4.60	5.65	5.81	3.94
FeO	2.71	4.94	4.74	5.83	5.81	4.90	8.08	8.48	8.04
MnO	0.00	0.25	0.19	0.28	0.28	0.00	0.30	0.27	0.20
MgO	18.65	19.44	15.73	18.35	19.15	14.97	13.25	13.77	15.15
CaO	20.75	17.70	15.05	18.67	16.66	18.80	21.26	21.76	20.60
Na ₂ O	0.31	0.30	1.70	0.43	0.43	0.72	0.64	0.42	0.30
K ₂ O	0.02	0.01	0.44	0.00	0.00	0.22	0.00	0.03	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.00	0.06	0.10	0.00	0.12	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.95	0.85	0.74	0.81	0.64	0.58	0.23	0.41	0.44
Total	97.27	97.93	98.89	99.30	98.54	98.24	98.32	99.13	98.87
%Wo	42.5	36.3	36.9	38.1	34.7	43.3	46.0	45.6	42.8
%En	53.2	55.4	53.7	52.1	55.4	47.9	39.9	40.1	43.8
%Fs	4.3	8.3	9.4	9.7	9.9	8.8	14.1	14.3	13.4
<i>ppm</i>									
Ni	306	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	22	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	77	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	25	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ce	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Plagioclases (éléments majeurs)

Type de roche :	Harzburgite	Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	120	N° analyse :	102	97	88	91
Type de minéral :	interaction β	Type de minéral :	veine	interaction β	β hôte	β hôte
<i>wt%</i>		<i>wt%</i>				
SiO ₂	49.42	SiO ₂	51.25	48.93	46.62	46.46
TiO ₂	0.18	TiO ₂	0.19	0.16	0.16	0.00
Al ₂ O ₃	29.40	Al ₂ O ₃	27.12	30.68	29.94	31.81
FeO	1.38	FeO	1.48	1.10	2.26	1.11
MnO	0.00	MnO	0.00	0.10	0.22	0.00
MgO	0.24	MgO	0.54	0.22	0.87	0.19
CaO	14.19	CaO	12.40	15.46	16.33	16.28
Na ₂ O	3.42	Na ₂ O	3.96	2.51	1.84	1.84
K ₂ O	0.21	K ₂ O	0.36	0.07	0.09	0.05
P ₂ O ₅	0.07	P ₂ O ₅	0.12	0.05	0.06	0.00
Total	98.51	Total	97.43	99.30	98.39	97.73
%Ab	30.2	%Ab	36.2	22.7	16.9	17.0
%An	69.2	%An	62.7	77.1	82.8	82.9
%Or	0.6	%Or	1.1	0.2	0.3	0.1

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	33	36	38	42	46
Type de minéral :	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>					
SiO ₂	49.09	49.22	49.42	49.63	49.86
TiO ₂	0.05	0.10	0.16	0.00	0.12
Al ₂ O ₃	29.86	30.49	29.33	29.49	28.47
FeO	1.38	0.92	0.92	0.86	1.21
MnO	0.03	0.02	0.00	0.08	0.02
MgO	0.31	0.25	0.35	0.32	0.50
CaO	14.53	14.70	14.29	14.60	12.88
Na ₂ O	3.14	3.15	3.22	3.31	4.05
K ₂ O	0.13	0.21	0.01	0.11	0.17
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02
Total	98.50	99.03	97.71	98.39	97.30
%Ab	28.0	27.7	28.9	29.0	36.1
%An	71.6	71.7	71.0	70.7	63.4
%Or	0.4	0.6	0.0	0.3	0.5

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	51	234	236	10	260	247	248	255	263
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	inclusion	interaction β	interaction β	interaction β	interaction β
<i>w%</i>									
SiO ₂	57.47	50.55	53.14	53.38	49.85	51.18	50.29	51.09	50.82
TiO ₂	0.00	0.08	0.16	0.03	0.11	0.14	0.24	0.19	0.12
Al ₂ O ₃	26.12	28.69	27.67	27.36	29.74	28.12	28.59	28.38	28.84
FeO	0.66	1.16	1.35	0.54	1.15	1.22	1.10	1.14	0.89
MnO	0.00	0.00	0.04	0.00	0.12	0.00	0.03	0.06	0.10
MgO	0.18	0.14	0.17	0.19	0.36	0.26	0.22	0.13	0.27
CaO	8.91	13.20	11.51	11.14	14.56	12.82	12.85	12.27	13.60
Na ₂ O	6.65	3.66	4.58	5.25	3.13	4.04	4.00	4.24	3.87
K ₂ O	0.26	0.13	0.30	0.13	0.17	0.19	0.23	0.18	0.15
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08	0.00
Total	100.25	97.64	98.92	98.02	99.23	97.96	97.54	97.77	98.66
%Ab	57.0	33.3	41.5	45.8	27.9	36.1	35.8	38.3	33.8
%An	42.2	66.3	57.6	53.8	71.7	63.3	63.5	61.2	65.7
%Or	0.7	0.4	0.9	0.4	0.5	0.6	0.7	0.5	0.4

Spinelles (éléments majeurs)

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse :	119a	122	6	111	119b	29
Type de minéral :	veine	veine	inclusion	inclusion	interaction β	interaction β
<i>wt%</i>						
SiO ₂	0.13	0.12	0.03	0.94	0.00	0.02
TiO ₂	0.20	0.35	0.24	0.04	0.87	1.00
Al ₂ O ₃	11.45	15.56	26.31	17.17	22.64	20.44
FeO	20.16	21.61	18.10	19.15	29.14	27.88
MnO	0.40	0.16	0.03	0.14	0.28	0.39
MgO	11.88	12.57	17.44	12.81	13.12	12.45
CaO	0.01	0.03	0.51	0.67	0.06	0.00
Na ₂ O	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01
K ₂ O	0.00	0.00	0.07	0.06	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00	0.04
Cr ₂ O ₃	54.36	45.83	33.84	45.60	32.51	36.31
NiO	0.00	0.41	0.03	0.00	0.06	0.06
Total	98.58	96.64	96.64	96.67	98.67	98.59
Mg#	58.4	61.4	78.4	62.8	59.7	57.5
Cr#	76.1	66.4	46.3	64.0	49.1	54.4

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse :	49	57	67	84	99	86	94
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	interaction β	β hôte
<i>wt%</i>							
SiO ₂	0.16	0.13	0.27	0.13	0.07	0.17	0.17
TiO ₂	0.16	0.32	0.20	0.53	0.77	0.38	1.58
Al ₂ O ₃	14.51	13.89	13.76	18.44	18.20	22.19	12.19
FeO	20.91	22.03	21.56	23.60	26.23	20.10	41.83
MnO	0.40	0.21	0.21	0.26	0.14	0.13	0.40
MgO	13.08	12.85	12.47	12.91	12.26	13.01	8.12
CaO	0.12	0.18	0.04	0.06	0.07	0.15	0.08
Na ₂ O	0.03	0.00	0.06	0.05	0.00	0.00	0.03
K ₂ O	0.00	0.02	0.10	0.00	0.02	0.00	0.02
P ₂ O ₅	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	45.92	48.49	46.60	38.92	39.59	41.62	30.35
NiO	0.57	0.00	0.07	0.27	0.00	0.05	0.00
Total	95.84	98.18	95.33	95.15	97.34	97.81	94.77
Mg#	65.5	61.8	62.1	62.6	57.7	60.5	40.6
Cr#	68.0	70.1	69.4	58.6	59.3	55.7	62.5

Type de roche :	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite
Echantillon :	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb
N° analyse :	138 cœur	139 bordure	146 cœur	147 bordure	11 bordure	132	192	157	155
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	inclusion	inclusion	inclusion	inclusion
<i>wt%</i>									
SiO ₂	0.07	0.07	0.06	0.05	0.12	0.00	1.12	0.01	0.02
TiO ₂	0.27	0.33	0.21	0.36	0.29	0.12	0.53	0.17	0.16
Al ₂ O ₃	25.92	16.81	28.05	16.52	11.83	25.73	27.41	24.89	24.47
FeO	22.74	18.64	21.92	19.45	20.34	22.68	15.91	22.36	20.95
MnO	0.29	0.28	0.00	0.20	0.14	0.30	0.20	0.09	0.00
MgO	14.86	13.56	14.71	13.49	12.26	13.77	17.63	14.39	15.24
CaO	0.05	0.07	0.09	0.08	0.38	0.37	0.07	0.00	0.29
Na ₂ O	0.00	0.04	0.03	0.05	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01
K ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.00	0.04	0.00	0.02	0.02	0.05	0.02	0.00	0.06
Cr ₂ O ₃	36.07	48.17	34.31	48.24	52.04	34.64	35.43	36.46	37.51
NiO	0.31	0.00	0.26	0.00	0.09	0.19	0.23	0.21	0.18
Total	100.57	98.01	99.68	98.45	97.49	97.89	98.54	98.57	98.89
Mg#	66.4	64.4	65.4	63.7	60.3	63.6	78.2	65.4	68.9
Cr#	48.3	65.8	45.1	66.2	74.7	47.5	46.4	49.6	50.7

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse :	216 cœur	217 bordure	226	258 bordure	30 cœur	31 cœur	32 bordure	37	40 bordure	41 bordure	47 cœur
Type de minéral :	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine	veine
wt%											
SiO ₂	0.08	0.05	0.15	1.46	0.00	0.01	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00
TiO ₂	0.13	0.58	0.42	0.39	0.04	0.20	0.72	0.35	0.35	0.21	0.00
Al ₂ O ₃	36.52	25.21	12.07	19.74	36.24	35.69	26.76	25.07	23.80	18.91	36.51
FeO	20.85	25.76	24.16	21.04	21.08	20.80	25.58	22.66	21.32	22.02	21.16
MnO	0.37	0.22	0.44	0.07	0.39	0.00	0.18	0.10	0.40	0.29	0.21
MgO	15.93	14.21	11.07	13.36	15.60	15.80	14.62	13.30	13.94	12.91	15.64
CaO	0.01	0.04	0.09	0.14	0.00	0.01	0.08	0.10	0.09	0.10	0.00
Na ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.10	0.00	0.00	0.06	0.03	0.02	0.00	0.05
K ₂ O	0.00	0.00	0.04	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.00	0.01	0.00	0.21	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00
Cr ₂ O ₃	25.87	33.43	50.12	43.60	25.17	25.92	31.87	38.88	37.25	44.61	25.15
NiO	0.34	0.06	0.09	0.02	0.31	0.31	0.07	0.06	0.40	0.17	0.26
Total	100.11	99.58	98.65	99.95	99.09	98.74	99.98	100.57	97.58	99.26	98.99
Mg#	68.6	63.5	54.5	62.1	68.1	68.2	64.3	59.6	65.1	60.7	67.8
Cr#	32.2	47.1	73.6	59.7	31.8	32.8	44.4	51.0	51.2	61.3	31.6

Composition des minéraux analysés dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Be	11Be
N° analyse :	286	292
Type de minéral :	veine	veine
<i>wt%</i>		
SiO ₂	0.08	0.05
TiO ₂	0.33	2.30
Al ₂ O ₃	18.95	10.17
FeO	22.25	31.36
MnO	0.00	0.17
MgO	13.58	10.38
CaO	0.10	0.15
Na ₂ O	0.04	0.00
K ₂ O	0.04	0.00
P ₂ O ₅	0.06	0.08
Cr ₂ O ₃	44.17	42.60
NiO	0.10	0.03
Total	99.70	97.29
Mg#	62.7	49.4
Cr#	61.0	73.8

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e
N° analyse :	246	252	44	64
Type de minéral :	inclusion	inclusion	inclusion	inclusion
<i>wt%</i>				
SiO ₂	0.05	0.09	0.10	5.41
TiO ₂	0.49	0.72	0.19	0.36
Al ₂ O ₃	12.76	13.10	9.96	12.91
FeO	30.36	28.44	23.35	25.89
MnO	0.25	0.30	0.24	0.52
MgO	8.36	10.71	10.45	7.25
CaO	0.13	0.13	0.01	0.13
Na ₂ O	0.02	0.00	0.04	0.88
K ₂ O	0.11	0.00	0.00	0.27
P ₂ O ₅	0.00	0.06	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	44.12	45.85	53.65	46.43
NiO	0.00	0.40	0.29	0.01
Total	96.66	99.79	98.29	100.04
Mg#	42.1	51.8	52.5	38.4
Cr#	69.9	70.1	78.3	70.7

**ANNEXE 6 : COMPOSITION DES VERRES
INTERSTITIELS ANALYSES DANS LES
XENOLITES DE GRENADE**

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse	109	110	115	116	117	124	9a	11	13
<i>wt%</i>									
SiO ₂	69.42	67.91	68.27	68.28	67.94	67.30	65.91	67.32	67.75
TiO ₂	0.20	0.23	0.30	0.17	0.20	0.28	0.46	0.32	0.34
Al ₂ O ₃	18.72	18.30	18.44	17.94	17.63	17.51	16.75	18.59	18.03
FeO	1.01	1.20	1.32	1.06	1.52	1.88	2.49	1.35	1.61
MnO	0.01	0.04	0.00	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00	0.08
MgO	0.35	0.65	0.64	0.35	0.30	0.56	1.20	0.49	0.32
CaO	2.10	2.98	2.23	2.11	1.90	1.46	2.56	2.22	1.47
Na ₂ O	5.38	6.60	6.82	6.75	6.59	6.15	6.04	6.11	6.29
K ₂ O	1.76	1.99	1.77	3.22	3.90	4.79	4.42	3.60	4.06
P ₂ O ₅	0.02	0.00	0.15	0.00	0.02	0.01	0.11	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.04	0.00	0.09	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
NiO	1.02	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04
Hydrous total	99.53	99.53	99.46	99.08	99.51	97.77	100.43	99.15	99.10
H ₂ O by diff. (wt%)	0.37	0.37	0.44	0.81	0.39	2.07	-	0.95	1.04
Cl (ppm)	1060	550	1900	1200	910	-	-	-	-
F (ppm)	-	1090	540	-	2170	-	-	-	-
S (ppm)	531	-	335	75	-	158	167	-	-
Mg#	37.9	49.3	46.4	36.6	25.9	34.7	46.1	39.5	26.3
X _{Ca}	0.62	0.62	0.54	0.62	0.54	0.40	0.41	0.56	0.46
A/CNK	1.28	0.99	1.07	0.97	0.95	0.98	0.86	1.03	1.03
NK/A	0.57	0.71	0.71	0.81	0.86	0.87	0.88	0.75	0.82
K/Na	0.22	0.20	0.17	0.31	0.39	0.51	0.48	0.39	0.42
Ab%	68.3	69.0	73.8	66.3	65.3	60.2	61.8	61.6	63.0
An%	15.8	16.4	12.4	11.3	7.3	7.0	6.7	13.1	8.6
Or%	15.9	14.6	13.7	22.4	27.4	32.7	31.6	25.4	28.4

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa	11Aa
N° analyse	14	15	16a	19	21	24	269	270	16b	9b
wt%										
SiO ₂	66.80	68.33	67.41	66.83	67.05	66.97	69.73	69.52	68.17	66.02
TiO ₂	0.50	0.25	0.36	0.26	0.30	0.37	0.50	0.18	0.23	0.40
Al ₂ O ₃	17.72	17.77	18.19	17.85	17.39	17.57	17.07	17.25	17.54	18.41
FeO	2.16	1.49	1.39	1.41	1.76	2.12	1.48	1.44	1.98	2.54
MnO	0.16	0.05	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05
MgO	0.75	0.27	0.33	0.44	0.66	0.73	0.75	0.52	0.72	0.92
CaO	2.51	1.41	1.76	1.53	1.69	1.91	2.39	2.10	1.55	1.58
Na ₂ O	5.76	5.99	6.45	6.74	6.30	5.96	6.01	6.46	4.61	5.34
K ₂ O	3.56	4.39	4.07	4.88	4.72	4.20	2.06	2.46	5.19	4.73
P ₂ O ₅	0.08	0.01	0.04	0.04	0.06	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.01
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrous total	100.06	99.69	98.87	98.81	99.54	99.65	98.90	98.30	98.87	97.99
H ₂ O by diff. (wt%)	0.04	0.44	1.23	1.30	0.64	0.54	1.16	1.82	1.23	2.09
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	-	91	-	-	-	-	-
Mg#	38.3	24.6	29.9	35.8	40.0	37.9	47.6	39.1	39.2	39.2
X _{Ca}	0.48	0.48	0.53	0.47	0.43	0.42	0.52	0.53	0.38	0.33
A/CNK	0.99	1.04	1.00	0.93	0.94	0.99	1.04	1.01	1.10	1.10
NK/A	0.75	0.82	0.83	0.92	0.89	0.82	0.71	0.77	0.75	0.75
K/Na	0.41	0.48	0.41	0.48	0.49	0.46	0.23	0.25	0.74	0.58
Ab%	59.7	60.7	62.7	63.5	61.7	60.0	68.0	68.7	50.5	55.8
An%	14.6	8.3	9.7	4.5	6.1	10.5	15.8	13.0	9.8	9.7
Or%	25.8	31.1	27.6	32.1	32.3	29.5	16.2	18.3	39.7	34.5

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse	44	45	46	47	48	59	60	61	63
<i>wt%</i>									
SiO ₂	65.82	60.62	64.93	65.57	65.13	65.34	65.32	64.96	65.31
TiO ₂	0.19	0.41	0.22	0.26	0.37	0.19	0.35	0.21	0.41
Al ₂ O ₃	16.29	18.23	16.43	16.17	16.15	15.96	15.99	16.07	16.05
FeO	2.82	3.70	3.09	2.76	3.46	2.50	3.28	3.15	3.55
MnO	0.11	0.08	0.00	0.13	0.06	0.15	0.00	0.08	0.00
MgO	2.91	3.75	2.82	3.19	3.09	3.05	3.05	3.14	2.98
CaO	5.17	6.94	5.63	5.57	5.25	5.25	5.07	4.98	4.83
Na ₂ O	5.16	4.75	5.12	5.02	4.76	6.12	5.36	5.73	5.38
K ₂ O	1.43	1.08	1.39	1.27	1.45	1.38	1.56	1.56	1.44
P ₂ O ₅	0.09	0.02	0.01	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.41	0.06	0.00	0.17	0.06	0.00	0.09	0.05
NiO	0.00	0.00	0.30	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04	0.00
Hydrous total	99.82	99.44	100.20	99.98	100.32	98.91	99.97	99.49	100.02
H ₂ O by diff. (wt%)	0.09	0.46	-	-	-	0.97	-	0.41	-
Cl (ppm)	1060	1400	1290	1710	1300	1260	1130	970	1280
F (ppm)	-	-	-	1420	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	35	91	-	-	77	445
Mg#	64.8	64.3	61.9	67.3	61.4	68.5	62.4	63.9	59.9
X _{Ca}	0.45	0.46	0.47	0.46	0.43	0.46	0.43	0.42	0.41
A/CNK	0.84	0.84	0.82	0.82	0.85	0.76	0.81	0.80	0.84
NK/A	0.62	0.49	0.60	0.60	0.58	0.72	0.66	0.69	0.65
K/Na	0.18	0.15	0.18	0.17	0.20	0.15	0.19	0.18	0.18
Ab%	62.3	54.9	61.6	61.3	58.9	71.1	64.4	67.4	64.6
An%	25.4	36.1	26.5	27.5	28.3	17.5	22.3	19.6	23.0
Or%	12.3	9.0	11.9	11.2	12.8	11.4	13.3	13.0	12.3

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba	11Ba
N° analyse	64	72	100	104	33	10	13	14
<i>wt%</i>								
SiO ₂	65.01	65.02	56.25	63.21	65.83	66.20	66.26	65.98
TiO ₂	0.30	0.40	0.83	0.25	0.23	0.33	0.44	0.21
Al ₂ O ₃	15.66	16.02	16.40	16.19	16.40	16.06	16.18	16.10
FeO	3.14	3.01	6.27	3.91	3.15	3.70	2.97	2.97
MnO	0.02	0.02	0.16	0.10	0.01	0.08	0.00	0.01
MgO	2.54	3.12	4.05	3.42	3.10	3.08	3.05	3.18
CaO	4.25	5.28	9.43	5.76	5.03	4.75	5.14	5.16
Na ₂ O	7.50	5.41	4.62	5.71	4.55	4.20	4.44	4.86
K ₂ O	1.50	1.49	1.50	1.43	1.52	1.43	1.49	1.51
P ₂ O ₅	0.06	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.15	0.03	0.05	0.06	0.04	0.01
NiO	0.00	0.23	0.23	0.00	0.12	0.11	0.00	0.00
Hydrous total	96.38	100.19	99.92	99.49	100.67	101.41	100.96	100.28
H ₂ O by diff. (wt%)	3.43	-	-	0.41	-	-	-	-
Cl (ppm)	990	560	3380	2390	-	-	-	-
F (ppm)	540	1980	470	1600	-	-	-	-
S (ppm)	305	56	-	104	-	-	-	-
Mg#	59.1	64.9	53.5	60.9	63.7	59.7	64.7	65.6
X _{Ca}	0.41	0.44	0.47	0.42	0.43	0.40	0.44	0.43
A/CNK	0.72	0.80	0.62	0.76	0.90	0.94	0.89	0.85
NK/A	0.89	0.66	0.56	0.68	0.56	0.53	0.55	0.60
K/Na	0.13	0.18	0.21	0.16	0.22	0.22	0.22	0.20
Ab%	81.9	65.3	55.1	66.3	57.2	54.9	56.7	60.7
An%	6.5	21.9	31.6	21.7	29.4	32.0	30.0	26.1
Or%	11.6	12.7	13.3	12.0	13.4	13.1	13.3	13.2

Composition des verres interstitiels dans les xénolites de Grenade

Type de roche :	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite
Echantillon :	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb
N° analyse	145	151	152	160	171	173
<i>wt%</i>						
SiO ₂	63.32	62.60	62.24	60.92	58.85	59.51
TiO ₂	0.36	0.50	0.46	0.66	0.60	0.92
Al ₂ O ₃	16.74	17.16	17.40	18.66	18.80	18.54
FeO	3.88	3.67	3.55	3.64	3.79	4.08
MnO	0.18	0.00	0.20	0.15	0.07	0.16
MgO	3.16	3.38	3.33	3.28	3.91	3.70
CaO	7.01	7.67	7.73	8.39	8.74	8.20
Na ₂ O	4.03	3.99	4.11	3.41	4.26	3.79
K ₂ O	1.12	0.97	0.95	0.85	0.98	1.03
P ₂ O ₅	0.20	0.05	0.03	0.03	0.00	0.09
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrous total	97.70	97.85	99.07	97.03	98.40	98.64
H ₂ O by diff. (wt%)	2.35	2.21	1.06	2.98	1.70	1.47
Cl (ppm)	-	60	1370	1680	3140	-
F (ppm)	1250	560	480	1300	1150	120
S (ppm)	54	-	-	-	-	831
Mg#	59.3	62.1	62.6	61.6	64.8	61.8
X _{Ca}	0.49	0.50	0.51	0.53	0.51	0.50
A/CNK	0.81	0.80	0.80	0.86	0.78	0.83
NK/A	0.47	0.44	0.45	0.35	0.43	0.40
K/Na	0.18	0.16	0.15	0.16	0.15	0.18
Ab%	52.5	51.5	51.1	41.6	48.1	46.7
An%	37.3	39.8	40.5	50.9	43.6	44.5
Or%	10.2	8.7	8.5	7.6	8.3	8.8

Type de roche :	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite	Dunite
Echantillon :	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb	11Bb
N° analyse	174	175	176	177	196	200
<i>wt%</i>						
SiO ₂	58.46	58.35	58.82	60.50	59.04	58.47
TiO ₂	0.81	0.73	0.81	0.78	0.78	0.75
Al ₂ O ₃	17.75	16.16	19.06	18.11	18.58	19.03
FeO	3.78	4.11	3.72	4.43	4.46	4.41
MnO	0.16	0.00	0.24	0.02	0.00	0.07
MgO	4.39	5.37	3.59	2.98	3.55	3.11
CaO	10.28	11.17	8.87	7.88	8.89	9.30
Na ₂ O	3.33	3.30	3.73	4.22	3.75	3.85
K ₂ O	0.98	0.78	1.07	1.05	0.90	0.97
P ₂ O ₅	0.05	0.02	0.10	0.03	0.04	0.03
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrous total	99.07	97.42	97.74	97.74	98.71	97.74
H ₂ O by diff. (wt%)	1.07	2.62	2.32	2.32	1.41	2.32
Cl (ppm)	-	-	150	-	-	4450
F (ppm)	230	540	640	570	1160	1830
S (ppm)	-	-	265	-	163	460
Mg#	67.4	69.9	63.2	54.5	58.6	55.7
X _{Ca}	0.53	0.51	0.53	0.51	0.51	0.54
A/CNK	0.70	0.61	0.81	0.81	0.80	0.78
NK/A	0.37	0.39	0.38	0.45	0.38	0.39
K/Na	0.19	0.16	0.19	0.16	0.16	0.17
Ab%	43.7	47.0	45.0	51.6	46.5	42.7
An%	47.4	45.3	45.9	39.5	45.7	48.9
Or%	8.9	7.8	9.0	8.9	7.8	8.4

69

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse	218	219	222	223	224	229	230	232	235
<i>wt%</i>									
SiO ₂	65.64	65.34	66.12	65.98	67.11	65.27	66.27	66.47	66.67
TiO ₂	0.44	0.46	0.44	0.47	0.30	0.39	0.36	0.39	0.28
Al ₂ O ₃	16.53	16.81	17.70	17.16	15.97	16.06	16.80	17.47	17.07
FeO	3.64	4.37	3.99	3.82	3.86	4.04	3.18	3.22	2.88
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.09
MgO	1.98	1.63	1.36	1.53	2.22	2.51	1.88	1.34	1.57
CaO	4.88	4.73	3.82	4.64	4.77	5.29	4.49	4.20	4.69
Na ₂ O	5.37	5.03	4.87	4.77	4.23	4.85	4.81	5.11	5.03
K ₂ O	1.45	1.61	1.62	1.61	1.47	1.53	1.79	1.65	1.73
P ₂ O ₅	0.06	0.01	0.06	0.00	0.00	0.07	0.05	0.03	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01	0.01	0.03	0.08	0.00	0.16	0.06	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00
Hydrous total	99.38	100.00	99.68	100.66	100.79	100.27	100.16	99.79	99.88
H ₂ O by diff. (wt%)	0.73	0.14	0.47	-	-	-	0.33	0.39	0.24
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	49.2	40.0	37.8	41.6	50.6	52.6	51.3	42.6	49.3
X _{Ca}	0.47	0.45	0.43	0.48	0.44	0.44	0.47	0.49	0.51
A/CNK	0.86	0.90	1.06	0.95	0.93	0.84	0.93	0.98	0.91
NK/A	0.63	0.60	0.55	0.56	0.54	0.60	0.59	0.58	0.59
K/Na	0.18	0.21	0.22	0.22	0.23	0.21	0.25	0.21	0.23
Ab%	64.2	60.3	59.4	57.3	55.3	60.7	57.9	59.3	59.3
An%	23.6	26.3	26.8	29.3	31.3	26.0	27.0	27.3	26.4
Or%	12.1	13.5	13.8	13.5	13.4	13.3	15.1	13.4	14.3

100

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc	11Bc
N° analyse	239	242	244	255	256	259	262	268	271
<i>wt%</i>									
SiO ₂	65.89	67.16	66.86	64.33	64.25	64.13	66.29	66.79	66.82
TiO ₂	0.46	0.32	0.42	0.45	0.37	0.43	0.13	0.35	0.36
Al ₂ O ₃	17.45	16.90	16.20	17.79	17.26	17.47	17.84	16.60	17.56
FeO	2.92	2.87	3.63	3.05	3.27	3.39	2.59	4.06	3.44
MnO	0.11	0.00	0.00	0.00	0.14	0.08	0.20	0.00	0.11
MgO	1.57	1.47	1.76	2.33	2.40	1.93	1.55	1.66	1.30
CaO	4.87	4.09	4.65	6.53	6.90	6.96	3.87	4.03	3.99
Na ₂ O	5.13	5.49	4.65	4.39	4.26	4.49	5.69	4.76	4.68
K ₂ O	1.52	1.57	1.55	1.13	1.00	1.05	1.78	1.64	1.74
P ₂ O ₅	0.05	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00
Cr ₂ O ₃	0.02	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.08	0.01
NiO	0.00	0.00	0.15	0.00	0.16	0.06	0.00	0.00	0.01
Hydrous total	99.61	98.10	100.39	100.67	100.43	99.88	99.51	100.68	99.90
H ₂ O by diff. (wt%)	0.53	2.06	-	-	-	0.30	0.64	-	0.23
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	49.0	47.7	46.4	57.6	56.6	50.4	51.6	42.1	40.3
X _{Ca}	0.52	0.49	0.47	0.54	0.54	0.57	0.48	0.42	0.47
A/CNK	0.92	0.93	0.91	0.88	0.84	0.83	0.97	0.98	1.04
NK/A	0.58	0.64	0.58	0.48	0.47	0.49	0.63	0.58	0.55
K/Na	0.20	0.19	0.22	0.17	0.15	0.15	0.21	0.23	0.24
Ab%	59.8	64.0	58.5	53.6	53.8	55.4	62.9	58.3	56.9
An%	27.7	23.2	27.8	36.7	37.4	35.6	23.3	27.6	28.4
Or%	12.4	12.8	13.6	9.6	8.8	9.1	13.8	14.1	14.7

Type de roche :	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite	OI Websterite
Echantillon :	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be
N° analyse	272	273	274	276	279	280	285	287
<i>wt%</i>								
SiO ₂	64.50	66.30	65.02	63.61	64.80	64.30	63.86	65.62
TiO ₂	1.26	1.33	1.43	1.70	1.62	1.48	0.81	0.34
Al ₂ O ₃	14.71	14.75	15.26	15.35	14.88	15.46	16.34	16.09
FeO	4.69	4.22	4.60	4.41	4.65	4.19	3.51	3.16
MnO	0.28	0.18	0.00	0.13	0.14	0.10	0.09	0.00
MgO	3.07	2.16	2.26	2.42	2.50	2.35	2.97	2.75
CaO	4.78	3.98	4.31	5.43	4.09	4.78	4.71	4.26
Na ₂ O	4.45	4.65	4.83	4.56	4.80	5.05	5.45	5.74
K ₂ O	1.94	2.13	2.07	1.81	1.92	1.94	1.89	1.80
P ₂ O ₅	0.30	0.23	0.20	0.50	0.53	0.36	0.13	0.03
Cr ₂ O ₃	0.00	0.02	0.03	0.00	0.05	0.00	0.17	0.21
NiO	0.03	0.04	0.00	0.07	0.01	0.00	0.06	0.00
Hydrous total	100.73	98.92	97.99	100.98	98.21	99.01	101.10	100.37
H ₂ O by diff. (wt%)	-	1.23	2.10	-	1.93	1.09	-	-
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	53.8	47.7	46.7	49.5	48.9	50.0	60.1	60.8
X _{Ca}	0.38	0.39	0.39	0.44	0.37	0.42	0.41	0.40
A/CNK	0.81	0.86	0.85	0.79	0.85	0.81	0.83	0.84
NK/A	0.64	0.68	0.67	0.62	0.67	0.67	0.67	0.71
K/Na	0.29	0.30	0.28	0.26	0.26	0.25	0.23	0.21
Ab%	59.3	60.5	61.1	59.0	62.2	62.9	64.2	67.4
An%	22.7	20.1	20.6	24.6	20.5	20.3	20.2	17.8
Or%	18.0	19.4	18.3	16.4	17.3	16.8	15.5	14.8

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be	11Be
N° analyse	289	291	293	294	298	299	302	303	
<i>wt%</i>									
SiO ₂	60.81	61.32	63.21	63.82	62.78	63.76	65.59	68.58	
TiO ₂	1.26	1.54	1.11	1.17	1.45	1.43	1.35	0.60	
Al ₂ O ₃	15.98	15.85	15.71	15.32	15.51	15.11	15.01	15.31	
FeO	5.00	4.86	4.02	4.23	3.97	4.41	4.34	3.11	
MnO	0.07	0.15	0.08	0.14	0.07	0.23	0.00	0.00	
MgO	3.36	3.13	3.30	2.96	3.68	2.96	2.19	1.74	
CaO	6.00	5.85	5.03	4.75	5.27	4.83	4.24	3.29	
Na ₂ O	5.13	4.69	5.47	5.17	5.21	5.21	4.86	5.14	
K ₂ O	1.96	1.94	1.96	2.00	1.85	1.76	2.18	2.19	
P ₂ O ₅	0.37	0.63	0.08	0.43	0.23	0.24	0.25	0.00	
Cr ₂ O ₃	0.06	0.03	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	
Hydrous total	99.26	99.88	99.85	99.98	99.52	99.64	98.73	100.45	
H ₂ O by diff. (wt%)	0.90	0.27	0.29	0.16	0.59	0.54	1.36	-	
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	
S (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	
Mg#	54.5	53.4	59.4	55.5	62.3	54.5	47.4	49.9	
X _{Ca}	0.41	0.42	0.39	0.39	0.39	0.39	0.40	0.40	
A/CNK	0.74	0.77	0.77	0.79	0.77	0.78	0.83	0.91	
NK/A	0.66	0.62	0.71	0.70	0.68	0.69	0.69	0.71	
K/Na	0.25	0.27	0.24	0.25	0.23	0.22	0.30	0.28	
Ab%	62.2	58.7	65.7	64.1	64.3	65.7	61.7	63.3	
An%	21.2	24.3	17.8	18.7	19.7	18.8	19.0	17.9	
Or%	16.6	17.0	16.5	17.3	15.9	15.5	19.3	18.8	

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse	29	30	48	49	57	123	125	128	129
<i>wt%</i>									
SiO ₂	70.40	69.05	66.52	66.32	66.89	67.58	67.73	67.25	67.08
TiO ₂	0.84	0.82	0.81	1.02	0.56	0.55	0.58	0.67	0.72
Al ₂ O ₃	16.27	17.94	17.77	17.31	17.91	18.23	18.47	17.95	19.02
FeO	1.79	1.97	1.77	2.33	1.43	1.78	1.89	1.89	1.58
MnO	0.00	0.06	0.00	0.11	0.14	0.00	0.19	0.13	0.00
MgO	0.56	0.22	0.19	0.18	0.23	0.15	0.12	0.46	0.13
CaO	0.93	1.20	1.66	0.86	2.81	1.05	1.42	1.41	1.37
Na ₂ O	6.10	5.62	9.75	7.10	9.39	6.67	6.13	6.26	6.22
K ₂ O	3.01	2.89	1.30	4.64	0.56	3.99	3.47	3.83	3.89
P ₂ O ₅	0.10	0.10	0.22	0.05	0.08	0.01	0.00	0.14	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
NiO	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Hydrous total	96.49	98.72	100.47	98.94	100.07	101.34	100.16	100.78	101.35
H ₂ O by diff. (wt%)	3.13	1.26	-	1.23	0.03	-	-	-	-
Cl (ppm)	3400	2170	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	2120	1200	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	285	62	-	-	-	-	75	72	92
Mg#	35.9	16.8	16.0	12.1	22.2	13.0	10.5	30.2	12.6
X _{Ca}	0.30	0.39	0.50	0.29	0.66	0.40	0.46	0.40	0.49
A/CNK	1.09	1.23	0.87	0.95	0.85	1.06	1.13	1.06	1.12
NK/A	0.82	0.69	0.98	0.96	0.90	0.84	0.75	0.80	0.76
K/Na	0.32	0.34	0.09	0.43	0.04	0.39	0.37	0.40	0.41
Ab%	72.4	68.9	90.6	67.4	90.5	66.3	65.3	64.8	63.9
An%	1.4	5.5	1.0	1.9	5.8	6.0	8.8	7.4	8.2
Or%	26.2	25.6	8.5	30.7	3.7	27.7	25.8	27.7	27.9

Type de roche :	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite	Harzburgite
Echantillon :	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e	11e
N° analyse	228	254	256	266	267	268	9	7
<i>wt%</i>								
SiO ₂	58.08	58.39	60.01	69.65	68.92	68.42	66.17	72.47
TiO ₂	0.24	0.77	0.29	0.85	0.92	0.49	0.52	1.46
Al ₂ O ₃	24.94	19.89	23.95	17.91	17.65	18.76	17.57	14.35
FeO	1.18	2.70	1.15	1.41	1.89	1.83	1.69	2.11
MnO	0.00	0.14	0.12	0.06	0.06	0.00	0.04	0.08
MgO	0.13	0.88	0.09	0.17	0.20	0.24	0.63	0.41
CaO	8.28	10.86	6.85	0.85	0.91	1.38	2.44	1.12
Na ₂ O	6.57	5.26	6.67	6.16	6.28	6.21	9.83	4.40
K ₂ O	0.49	1.04	0.83	2.81	2.92	2.67	0.90	3.47
P ₂ O ₅	0.03	0.07	0.00	0.07	0.11	0.00	0.03	0.10
Cr ₂ O ₃	0.06	0.02	0.04	0.04	0.03	0.00	0.01	0.03
NiO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	0.00	0.17	0.00
Hydrous total	100.63	99.88	100.38	98.82	98.47	99.30	102.07	95.20
H ₂ O by diff. (wt%)	-	0.15	-	1.28	1.73	0.74	-	4.86
Cl (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
F (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
S (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg#	16.5	36.6	12.7	17.8	15.9	19.2	40.0	25.5
X _{Ca}	0.88	0.77	0.87	0.39	0.34	0.44	0.53	0.34
A/CNK	0.95	0.67	0.98	1.22	1.17	1.20	0.81	1.10
NK/A	0.45	0.49	0.50	0.74	0.76	0.70	0.98	0.77
K/Na	0.05	0.13	0.08	0.30	0.31	0.28	0.06	0.52
Ab%	58.1	56.9	59.8	71.9	71.7	69.9	92.8	59.4
An%	38.8	35.2	35.0	5.2	5.1	9.1	1.3	7.8
Or%	3.0	7.8	5.2	22.9	23.2	21.0	6.0	32.8