HAL open science

Mobilité et réactivité des magmas carbonatés dans le manteau terrestre : apport de l'expérimentation sous pression-température et de la tomographie de rayons X in-situ

Elena Giovenco

To cite this version:

Elena Giovenco. Mobilité et réactivité des magmas carbonatés dans le manteau terrestre : apport de l'expérimentation sous pression-température et de la tomographie de rayons X in-situ. Sciences de la Terre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2023. Français. NNT : 2023LYO10128 . tel-04559434

HAL Id: tel-04559434

https://theses.hal.science/tel-04559434

Submitted on 25 Apr 2024

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.

THESE de DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole Doctorale N° 52
Physique et Astrophysique

Discipline : Science de la Terre et de l'Univers

Soutenue publiquement le 07/07/2023, par :
Elena Giovenco

Mobilité et réactivité des magmas carbonatés dans le manteau terrestre :
apport de l'expérimentation sous pression-température et de la tomographie de rayons X *in-situ*

Devant le jury composé de :

Hammouda, Tahar	Pr.	Université Clermont Auvergne	Président,Rapporteur
Noiriel, Catherine	MCF.	Université Paul Sabatier Toulouse	Rapporteure
Di Muro, Andrea	Physicien	Université Claude Bernard Lyon 1	Examinateur
Sanchez-Valle, Carmen	Pr.	Münster Universität	Examinatrice
Perrillat, Jean-Philippe	MCF.	Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur de thèse

Table des matières

Remerciements ……..…… 7
Résumé ……..…… 9
Abstract ……. 11

Partie 1 : Introduction ……..…… **13**

1.1. Qu'est-ce qu'une carbonatite ? ……...…… 16
1.2. Une origine magmatique contrôlée par la lithosphère ? ……. 19
1.2.1. Distribution temporelle et spatiale des carbonatites 19
1.2.2. Preuve géochimique d'une origine mantellique 22
1.3. Comment se forment les magmas carbonatés ? …….. 25
1.3.1. Fusion partielle d'une péridotite/éclogite carbonatée 25
1.3.2. Cristallisation fractionnée & démixtion 28
1.3.3. Cristallisation fractionnée sans démixtion 33
1.3.4. Synthèse des principaux processus de pétrogénèse 36
1.4. Quelles sont les propriétés des magmas carbonatés ? ……..... 38
1.4.1. Viscosité 39
1.4.2. Densité 40
1.4.3. Angle de mouillabilité 41
1.4.4. Conductivité électrique 42
1.4.5. Comment réagissent ces liquides et les roches environnantes ? 44
1.5. Comment reproduire la migration d'un magma en laboratoire ? 46
1.5.1. Principe des expériences 46
1.5.2. Choix des analogues géologiques 47
1.5.3. Géométrie de l'échantillon 49
1.5.4. Choix des conditions P, T, et déformation 50

Partie 2 : Méthodes expérimentales et analytiques …..…… **53**

2.1. Les outils de haute pression – Les presses Paris-Edimbourg ...…….. 56
2.1.1. UToPEC : presse panoramique dédiée à la tomographie résolue en temps 57
2.1.2. RoToPEC : presse à enclumes motorisées dédiée à la déformation et la tomographie 58
2.1.3. Détermination de la pression et de la température 60
2.2. Méthode d'analyse *in-situ* par tomographie d'absorption des rayons X ……..….. 62
2.2.1. Principe du rayonnement synchrotron 62
2.2.2. Caractéristiques de la ligne de lumière PSICHÉ (synchrotron SOLEIL) 63
2.2.2.1. Caractéristiques générales du faisceau 64
2.2.2.2. Configuration pour les expériences UToPEC 65
2.2.2.3. Configuration pour les expériences RoToPEC 67
2.2.2.4. Résolutions spatiales et temporelles 68

2.2.3. Tomographie d'absorption des rayons X 69
2.2.3.1. Loi de Beer-Lambert – Choix des matériaux de départ 69
2.2.3.2. Principe des reconstructions 3D 70
2.3. Méthodes d'analyse *ex-situ* ……..……....…… 74
2.3.1. Microscopie électronique (MEB) et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ou de longueur d'onde (WDS) 74
2.3.1.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB) 74
2.3.1.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) 75
2.3.1.3. Cartographie élémentaire 76
2.3.1.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS) 77
2.3.2. Spectroscopie Raman 78
2.3.2.1. Principe 78
2.3.2.2. Cartographie 80

Partie 3 : Développement d'une méthode de traitement des tomographies obtenues sous conditions extrêmes et résolues en temps ……..……..……. **81**

3.1. Principe de la méthode …….……..……... 84
3.1.1. Conversion 32 bits réels → 8 bits entiers non signés 84
3.1.2. Alignement spatial des tomographies successives 85
3.1.3. Sélection des sous-volumes 89
3.1.4. Technique de segmentation 89
3.1.5. Labellisation des entités sélectionnées et choix des régions d'intérêt (ROIs) 91
3.1.6. Quantification de la dynamique et géométrie de l'écoulement 92
3.2. Article : *Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration* …….. 95

Partie 4 : Transport physique des magmas carbonatés …..... **109**

4.1. Présentation des échantillons ……..... 112
4.1.1. UToPEC 0219 : BaCarb1, BaCarb3, BaCarb4 113
4.1.2. RoToPEC 0419 : BaCarb10, BaCarb15 114
4.1.3. UToPEC 0321 : BaCarb26, BaCarb30, NaCarb31, BaCarb33 114
4.2. Estimation du front de migration ……... 116
4.2.1. Cas 1 : percolation 116
4.2.2. Cas 2 : fracture 117
4.3. Distribution spatiale du liquide et débit associé ……..... 118
4.3.1. Cas 1 : percolation 118
4.3.2. Cas 2 : fracture(s) 122
4.4. Caractérisation morphologique des poches de liquide ……..… 128
4.4.1. Évolution du volume des poches au cours des expériences 128
4.3.2. Inclinaison des poches 129
4.5. Caractérisation morphologique des fractures ……...….. 130

4.6. Perspectives sur l'impact de la déformation sur la migration 131

Partie 5 : Réactivité des magmas carbonatés 133

5.1. Les réactions de *wherlitisation* ……..……. 136
5.2. Présentation des échantillons ……...….. 138
5.3. Réactivité des silicates …….…….…. 139
5.4. Évolution de la composition du liquide carbonaté ……..... 149
5.5. Évolution du liquide carbonaté et conditions de transport de ces magmas …….. 153

Références ……...….. 157

Remerciements

Pour m'avoir soutenu et guidé depuis la L3 et pendant ces 4 années de doctorat, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Jean-Philippe Perrillat. Merci de m'avoir partagé ton expertise mais aussi pour ta disponibilité et ta bienveillance en toutes circonstances. J'ai beaucoup appris et apprécié travailler à tes cotés. J'espère que notre association continuera.

Je remercie également les membres du jury, Andrea Di Muro, Catherine Noiriel, Carmen Sanchez-Valle et Tahar Hammouda pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et les discussions enrichissantes que nous avons eu.

Bien sûr un travail de recherche ne peut se faire sans soutien et collaborations scientifiques. Pour cela j'adresse mes remerciements à l'équipe expérimentale du R3 – Isabelle Daniel, Muriel Andreani et le quatuor d'ingénieurs et technicien, Benjamin Mironneau, Clémentine Fellah, Gilles Montagnac et Hervé Cardon – qui m'ont accompagné depuis mon tout premier stage de recherche. Merci Isabelle de m'avoir initié aux géosciences expérimentales. Merci Clémentine et Gilles de m'avoir formé à la microscopie et spectroscopie MEB/EDS et à la spectroscopie Raman. Merci Muriel pour tes conseils et ton soutien précieux. Un grand merci également à l'équipe de PSICHÉ – Andrew King, Laura Henry et Nicolas Guignot –, Églantine Boulard et Yann Le Godec : sans votre dévouement au bon fonctionnement de la ligne et à la réalisation de mes expériences ce manuscrit aurait été bien vide. Merci à Jean-Luc Devidal de m'avoir permis de réaliser des analyses microsonde dans des conditions optimales. Enfin, merci à Vincent Langlois pour nos réflexions qui m'ont fait replonger dans la dynamique des fluides.

Je tiens également à remercier mes co-bureaux pour leur accompagnement jour après jour. Merci Samuel, de m'avoir accueilli à bras ouverts dès mon stage de M2 dans le très sélect bureau ligérien, nos moments de partage m'ont beaucoup apporté. Merci à Anaïs et ses oiseaux d'avoir migré jusqu'à mon second bureau, ta bonne humeur a égayé ma 4ème année. Enfin grazie Aaron, sei arrivato al momento giusto, ho apprezzato ogni giorno trascorso in tua compagnia e sono orgogliosa di considerarti il mio primo studente di tomographia.

Je souhaite aussi remercier mes ami.es qui ont été un pilier de l'aboutissement de ce travail. Merci Antoine, après le master nous nous sommes suivis en thèse tout en se prêtant main forte et comme tu le disais : « ça serait trop bien qu'on soutienne en même temps », cela sera bientôt chose faite ! Merci également à Laëtitia, pour nos pauses libératrices « en terrasse ». Merci Marine pour ton soutien constant. Enfin, merci Marlène d'avoir su répondre à mes milles et une questions sur le langage Python et la modélisation physique de mes données mais aussi et surtout merci de m'avoir accompagné et soutenu au quotidien.

Je remercie aussi chaleureusement les membres du Laboratoire de Géologie de Lyon – en particulier Anastasis, Arnauld, Auriane, Benoit, Cathy, Cécile, Cédric, Elettra, Erwin, Gweltaz, Hervé, Jean-Emmanuel, Marianne, Maëlys, Mathilda, Nicolas, Niels, Oriane, Raphaël, Sophie, Stéphane, Stéphanie, Thomas, Valentine, Véronique, … – qui de par leur bonne humeur, leurs attentions et nos échanges m'ont proposé une ambiance de travail de qualité.

Enfin, merci aux stagiaires – Charlotte, Cyril, Lily, Noah et Roxanne – et aux étudiants du L1 au M2, qui ont participé à mes premiers pas dans l'enseignement et ont su rendre cette mission très agréable.

Sur un plan un peu plus personnel maintenant, je me permets un petit clin d'œil aux membres de l'ARCHÉO-LOGIS – Audrey, Jean-Paul, Julia, Marianne, Marion et Vincent – avec qui j'ai partagé, chantier après chantier, 11 étés de mon adolescence et qui sont à l'origine de mon attrait pour la recherche.

Plus récemment, en parallèle de mon introduction à la géologie, je me suis initiée au hockey sur glace et comme plus d'une fois ces deux disciplines se sont retrouvées intriquées, il est tout naturel qu'un paragraphe soit dédié à cet univers qui m'a plus d'une fois reboosté. Tout d'abord, merci aux ami.es de la L5 puis L4 : m'entrainer avec vous a été une belle façon de débuter chaque semaine. Ensuite, merci également à l'ensemble des filles loisirs : je crois que nous nous sommes bien amusées cette saison. Mentions spéciales aux copains et copines de la première heure Alice, Antoine, Romain et Noémie et aux « petites jeunes » surmotivées Élodie et Valentine. Enfin, un grand merci à Amélie, Charlotte et Marjolaine qui ont su me révéler, m'ont épaulé et ont rendu cette dernière année de dur labeur plus fantastique.

Pour terminer, je tiens à remercier ma famille qui a été comme toujours un soutien indéfectible. Tout d'abord, un grand merci à mes parents, Nicole et Richard, qui ont éveillé très tôt ma curiosité scientifique et ont tout mis en œuvre pour que j'atteigne mes objectifs sans encombres. Merci à ma petite sœur, Alice, qui a su gérer d'une main de maître la logistique de la soutenance et me coache dorénavant pour la suite. Merci également au petit dernier de la famille, Pepino, co-bureau assidu (bien que souvent assoupi) et co-animateur de mes visioconférences. Une pensée va également à mes grands-parents, André et Josette, qui m'ont donné la force d'avancer (ça y est : j'ai fini mes études !).

Now,

AH, IT'S TIME TO RELAX
AND YOU KNOW WHAT THAT MEANS
A GLASS OF WINE, YOUR FAVORITE EASY CHAIR
AND OF COURSE THIS COMPACT –THESIS IN YOUR POSSESSION–
SO GO ON, INDULGE YOURSELF
THAT'S RIGHT, KICK OFF YOUR SHOES, PUT YOUR FEET UP
LEAN BACK AND JUST ENJOY –TOMOGRAPHIES–
AFTER ALL, -MAGMA- SOOTHES EVENT THE SAVAGE BEASTS*

*modifié d'après The Offspring, Smash, Time to Relax (1994)

Résumé

Les magmas carbonatés ont des propriétés clairement distinctes des très répandus liquides silicatés (faible viscosité et forte mouillabilité), issues de leur structure ionique non polymérisée. Ces liquides forment donc, dès des taux de fusion faibles, des réseaux interconnectés à l'origine de leur fort pouvoir métasomatique. Les expériences de pétrologie et observations géophysiques suggèrent que les zones de fusion partielle associées sont probablement très répandues dans le manteau terrestre, ce qui contraste avec la faible représentativité des laves carbonatées en surface.

L'objectif de cette thèse est de contraindre la mobilité et la réactivité des magmas carbonatés dans le manteau supérieur terrestre, et plus spécifiquement à l'interface lithosphère/asthénosphère, par des expériences d'imprégnation d'un carbonate liquide ($BaCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3) au travers d'une matrice solide silicatée (mélange d'olivines et pyroxènes), dans les gammes $P \in [1.5, 2.5]$ GPa et $T \in [800, 1350]$ °C.

Le suivi en temps réel de la migration du liquide par tomographie d'absorption des rayons X résolue en temps a permis d'éclairer les modalités de transport de ces magmas et de quantifier leur cinétique. Deux mécanismes ont été observés : i) l'imprégnation de l'ensemble de l'échantillon par capillarité ; et ii) la localisation du liquide dans des réseaux de fractures. Dans le premier cas, un front de mouillabilité, induit par l'écoulement du liquide au travers des pores les plus larges, progresse de manière rapide (~ 5 mm/h) sur l'intégralité de l'échantillon. Ensuite, comme la porosité n'est pas totalement imprégnée à l'arrière de ce front, le remplissage via les pores plus fins sature progressivement le réseau poreux en liquide carbonaté. Concernant, les échantillons fracturés, les dynamiques d'ouverture des fractures et d'écoulement associé sont suivies au cours du temps. Ces résultats sont complétés par des expériences d'imprégnation sous déformation, par application d'une contrainte de torsion aux échantillons, afin de quantifier l'impact de la déformation sur la distribution et la migration des magmas carbonatés. Ces observations confirment et précisent la forte mobilité des liquides carbonatés, par rapport aux magmas silicatés, mais mettent également en évidence leur extrême réactivité chimique, observable à l'échelle expérimentale en quelques minutes sur les images tomographiques.

Afin d'étudier la réactivité chimique de ces magmas avec les minéraux du manteau encaissant ainsi que l'impact associé sur la composition des liquides résiduels, une série d'expériences d'imprégnation d'un liquide $CaCO_3$, de durée s'échelonnant de 15 min à 4 h, ont été réalisées et les produits réactionnels caractérisés par imagerie électronique, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et de longueur d'onde, et spectroscopie Raman. Ces expériences ont mis en évidence : i) la génération d'auréoles réactionnelles constituées d'olivines et clinopyroxènes secondaires autour des orthopyroxènes primaires dès les premiers stades (15 minutes) suivant la fusion du carbonate ; ii) l'enrichissement en magnésium et silicium du liquide calcique original ; iii) l'exsolution d'un liquide riche en silice (> 20 wt.% SiO_2) à partir de la phase liquide carbonatée ; et iv) la cristallisation d'olivines et clinopyroxènes secondaires au détriment du magma carbonaté, entièrement consommé en 4 heures. Ces observations sont cohérentes avec la réaction de *wherlitisation* observée dans les échantillons naturels et permettent de mieux évaluer l'évolution temporelle des assemblages minéralogiques et de la composition des magmas carbonatés induite par la dissolution des orthopyroxènes.

Par conséquent, nos résultats apportent de nouvelles contraintes quantitatives sur la mobilité et réactivité des magmas carbonatés en vue de leur intégration *in fine* dans des modèles de transport réactif.

MOTS-CLÉS : CARBONATITES, MAGMAS CARBONATÉS, TOMOGRAPHIE DES RAYONS X, EXPÉRIMENTATION SOUS PRESSION ET TEMPÉRATURE.

Abstract

Carbonate melts have unique properties, clearly distinct from the widespread silicate liquids (low viscosity and high wetting capacity), coming from their unpolymerized ionic structure. Thus, these liquids form interconnected networks even at low melt fractions. Petrology experiments and geophysical observations reveal that associated partial fusion zones extend significantly within the Earth's mantle, which contrasts with the low representability of carbonate volcanism.

The objective of this thesis is to constrain the mobility and the reactivity of carbonate melts in the Earth's upper mantle, and more precisely at the lithosphere/asthenosphere boundary, with experiments consisting of liquid carbonate ($BaCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3) impregnation through a solid silicate matrix (mixture of olivines and pyroxenes), in the ranges $P \in [1.5, 2.5]$ GPa and $T \in [800, 1350]$ °C.

Real-time monitoring of liquid migration by time-resolved X-ray absorption tomography has clarified the modes of transport of these melts and quantified their kinetics. Two mechanisms were observed: i) the impregnation of the entire sample by capillarity; and ii) the localization of fluid in fractures networks. In the first case, a wettability front, induced by the migration of the liquid through the largest pores, progresses rapidly (~ 5 mm/h) over the entire sample. Then, as the porosity is not completely impregnated behind this front, the filling with the finer pores progressively saturates the porous network with carbonate liquid. Regarding fractured samples, the dynamics of fracture opening and associated flow are monitored over time. These results are supplemented by impregnation experiments under deformation, by applying torsional stress to the samples in order to quantify the impact of deformation on the distribution and migration of carbonate melts. These observations confirm and clarify the high mobility of carbonate liquids, compared to silicate melts, but also highlight their extreme chemical reactivity, observable on an experimental scale in a few minutes on tomographic images.

To study the chemical reactivity of these melts with the surrounding mantle minerals as well as the associated impact on the composition of the residual liquids, a series of impregnation experiments of a $CaCO_3$ liquid, with durations ranging from 15 min to 4 h, were performed and the reaction products characterized by electron imaging, energy and wavelength dispersive X-ray spectroscopy, and Raman spectroscopy. These experiments highlighted: i) the generation of reaction rims made of secondary olivines and clinopyroxenes surrounding the primary orthopyroxenes starting from the first stages (15 minutes) following the melting of the carbonate; ii) the enrichment in magnesium and silicon of the original calcic liquid; iii) the exsolution of a silica-rich liquid (> 20 wt.% SiO_2) from the carbonate liquid phase; and iv) the crystallization of secondary olivines and clinopyroxenes at the expense of the carbonate melt, entirely consumed in 4 hours. These observations are consistent with the *wherlitization* reaction observed in natural samples and contribute to a better understanding of the temporal evolution of the mineralogical assemblages and the composition of carbonate melts induced by the dissolution of orthopyroxenes.

Thus, our results provide new quantitative constraints on the mobility and reactivity of carbonate melts that aim to build reactive transport models.

KEYWORDS: CARBONATITES, CARBONATE MELTS, X-RAY TOMOGRAPHY, HIGH PRESSURE-TEMPERATURE EXPERIMENTS.

Partie 1 : Introduction

Résumé de la partie

Dans cette partie introductive nous présentons le type de roches et liquides spécial que sont les carbonatites et magmas carbonatés.

Les carbonatites sont définies par la prédominance de minéraux carbonatés et peuvent être classées selon leur minéralogie, leur chimie ou encore leur genèse. Actuellement, 609 occurrences, qui s'échelonnent sur les deux derniers tiers de l'histoire géologique de la Terre, sont recensées. Indépendamment de leur âge de mise en place, les carbonatites sont observées essentiellement sur les continents et préférentiellement sur des terrains précambriens (âge > 545 Ma). Cette localisation témoigne d'un contrôle secondaire de la lithosphère car les analyses sur les isotopes stables, radiogéniques et les gaz rares de ces roches indiquent une origine mantellique (*i.e.* manteau lithosphérique sous continental).

Trois grandes hypothèses sont avancées concernant la formation des magmas carbonatés : i) une fusion partielle d'un manteau carbonaté ; ii) une cristallisation fractionnée à partir d'un liquide alcalin sous saturé en silice couplée à une démixtion ; iii) une cristallisation fractionnée stricte. Ces différents processus ne sont pas exclusifs, dépendent de la chimie des matériaux de départ ainsi que des contraintes intensives (*e.g.* P, T), et génèrent des magmas carbonatés spécifiques.

Malgré la diversité chimique de ces magmas, leurs propriétés physiques, qui découlent de leur structure ionique, sont similaires et clairement distinctes des très répandus magmas silicatés. En effet, les magmas carbonatés présentent des viscosités et angles de mouillabilité faibles, des densités inférieures aux silicates environnants et des conductivités électriques élevées.

Ces propriétés influent sur la mobilité et la réactivité des magmas carbonatés (*e.g.* création de réseaux interconnectés, extraction efficace pour de faibles taux de fusion, métasomatisme). Afin de contraindre la localisation et le transport de ces magmas dans le manteau supérieur terrestre, nous avons choisi une approche expérimentale visant à quantifier la cinétique de migration et la réactivité chimique de ces liquides avec les minéraux mantelliques. Celle-ci a nécessité le choix d'analogues géologiques (*i.e.* $CaCO_3$, $BaCO_3$, Na_2CO_3 + minéraux péridotitiques), la reproduction des conditions P/T du manteau sous lithosphérique (avec ou sans déformation) à l'aide de presses Paris-Edimbourg, et une stratégie d'expérience (*i.e.* suivi temporel de la migration par tomographie d'absorption des rayons X *in-situ* et caractérisation *post-mortem* de la réactivité).

Sommaire :

1.1. QU'EST-CE QU'UNE CARBONATITE ? 16

1.2. UNE ORIGINE MAGMATIQUE CONTROLÉE PAR LA LITHOSPHÈRE ? 19

1.3. COMMENT SE FORMENT LES MAGMAS CARBONATÉS ? 25

1.4. QUELLES SONT LES PROPRIÉTÉS DES MAGMAS CARBONATÉS ? 38

1.5. COMMENT REPRODUIRE LA MIGRATION D'UN MAGMA EN LABORATOIRE ? 46

1.1. Qu'est-ce qu'une carbonatite ?

Quelques années après sa création et suite aux propositions d'Albert Streckeisen afin d'initier la classification des roches ignées, *l'International Union of Geological Science* (IUGS) crée, en 1969, la *Subcommission on the Systemics of Igneous Rocks*. Après une douzaine de symposiums et la publication d'articles de références relatifs à des groupes spécifiques (Streckeisen (1973, 1974 et 1976) pour les roches plutoniques et Streckeisen (1978, 1979 et 1980) pour les roches volcaniques, les lamphrophyres, les carbonatites, et les melilites), la sous-commission édite des recommandations pour la systématique de ces roches magmatiques (Le Maitre (1989 – 1ère édition), Le Maitre (2002 – 2ème édition)). En raison de la grande diversité de celles-ci, il est impossible de les classifier avec un seul système. Par conséquent, un fil conducteur a été créé (Figure 1.1). « *Le principe de base est que les types de roches « spéciaux » doivent être traités en premier afin que tout ce qui n'est pas considéré comme un type de roche « spécial » soit classé dans les classifications plutoniques ou volcaniques qui, après tout, contiennent la grande majorité des roches ignées* » (traduit d'après Le Maitre (2002)).

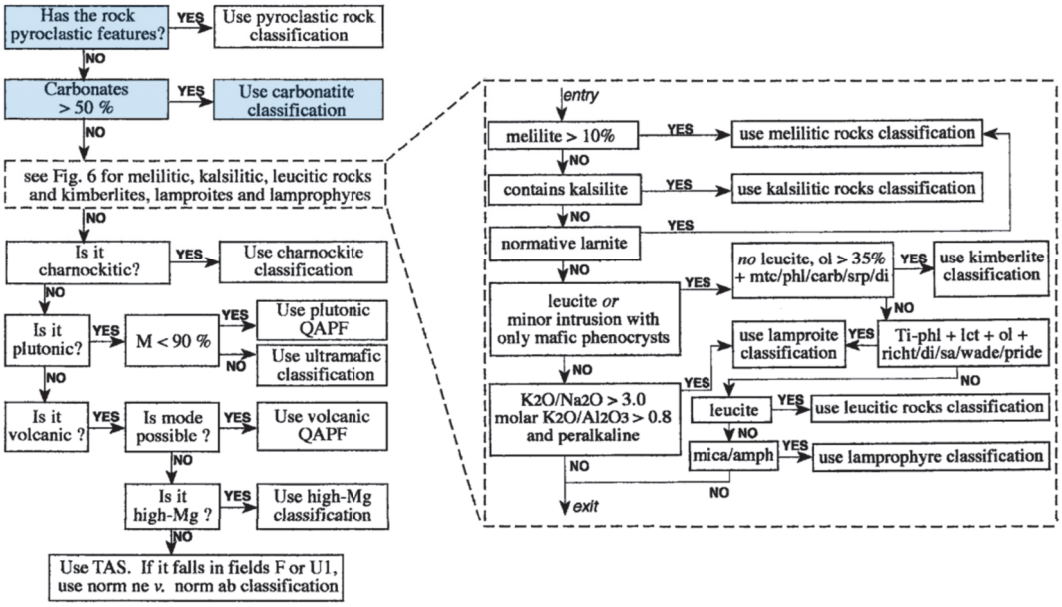


Figure 1.1 – Logigramme illustrant la procédure de l'IUGS pour nommer les roches ignées (Woolley et al. (1996)).

Les carbonatites constituent donc un type de roches spécial (classe modale) défini par la prédominance de minéraux carbonatés. Il correspond plus précisément à des roches plutoniques ou volcaniques présentant des teneurs en carbonate supérieures à 50 wt.% (IUGS, Le Maitre (2002)) ou 30 wt.% (Mitchell (2005)).

Plusieurs types de nomenclature existent. La première repose sur la composition de l'assemblage minéralogique où quatre classes se différencient (Le Maitre (2002)) :

- Les *calcite-carbonatites*, lorsque le carbonate dominant est la calcite ($CaCO_3$). Une ancienne dénomination distinguait deux types de *calcite-carbonatites* selon la taille de leurs grains (*sövite* (gros grains) – *alvikite* (grains moyens à fins)),
- Les *dolomite-carbonatites*, lorsque le carbonate dominant est la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$). Une ancienne dénomination distinguait deux types de *dolomite-*

carbonatites selon la taille de leurs grains (*rauhaugite* (gros grains) – *beforsite* (grains moyens à fins)),

- Les *ferrocarbonatites*, lorsque le carbonate dominant est riche en fer,
- Les *natrocarbonatites*, composées essentiellement de carbonates de sodium, potassium et calcium.

Lorsque l'assemblage minéralogique présente une association de plusieurs carbonates, des préfixes peuvent être ajouté selon les proportions 10, 50 ou 90 %. La Figure 1.2 illustre ces distinctions dans le cas d'un mélange de calcite et dolomite.

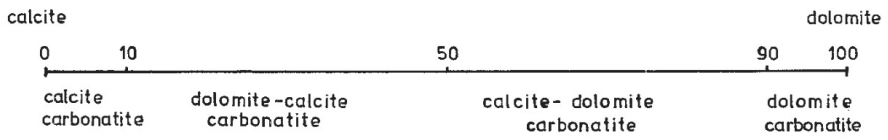


Figure 1.2 – Exemple de nomenclature des carbonatites présentant un mélange de calcite et dolomite (Streckeisen (1980)).

Pour des roches ignées présentant des carbonates en faible quantité, il est possible de souligner cette caractéristique en ajoutant les qualificatifs *carbonatitic* lorsque la proportion de minéraux carbonatés est comprise entre 10 et 50 % ou *carbonate-bearing* lorsque ceux-ci représentent moins de 10 % des minéraux de l'assemblage. Dans l'éventualité où la roche présente plus de 20 % de silice, la roche sera nommée *silicocarbonatite*.

Pour des roches indéterminées (*e.g.* grains trop fins) ou encore des compositions plus complexes (*i.e.* solution solide (Ca-Mg-Fe)), l'IUGS proposent, pour des contenus pauvres en silice (*i.e.* SiO_2 < 20 %), une classification chimique dans un diagramme ternaire en poids d'oxyde (CaO, MgO, ($FeO+Fe_2O_3+MnO$) – Figure 1.3A – Woolley & Kempe (1989)). Des valeurs de CaO : CaO + MgO + ($FeO+Fe_2O_3+MnO$) > 0.8 (*i.e.* Ca# > 0.8) définissent les domaines des *calciocarbonatites* et un ratio de MgO : CaO + MgO + ($FeO+Fe_2O_3+MnO$) = 0.5 partage le diagramme restant entre les *magnésiocarbonatites* et les *ferrocarbonatites*.

Cependant, Gittins & Harmer (1997) soulèvent quelques limites à ce système de nomenclature et proposent un diagramme de classification révisé en proportion molaire (Figure 1.3B). Ce dernier permet notamment de conserver la relation entre minéralogie et chimie, qui est fragile dans les cas des mesures en poids d'oxyde. Dans cette nouvelle répartition, la limite entre les *calciocarbonatite*s et les *magnésiocarbonatites* est abaissée à Ca# = 0.75 afin de distinguer les roches possédant plus de 50 % de calcite, de celles constituées majoritairement de dolomite ($CaMg(CO_3)_2$ – intermédiaire stable entre les pôles magnésien et calcique). La caractérisation des *ferrocarbonatites* y est également affinée. En effet, comme seuls les ions Fe^{2+} s'accommodent dans les minéraux de carbonate, les carbonatites contenant des oxydes de fer (hématite et/ou magnétite) sont exclues en considérant un pôle uniquement constitué de FeO + MnO. De plus, Gittins & Harmer (1997) restreignent le domaine des *ferrocarbonatites* à des valeurs de Ca# < 0.5 et définissent la catégorie des *ferruginous calciocarbonatites* comme celle dans laquelle la calcite est le carbonate dominant.

La Figure 1.3C résume les compositions en éléments majoritaires des carbonatites plutoniques (Kamenestky et al. (2021)) et illustre la prédominance des minéraux de calcite et dolomite.

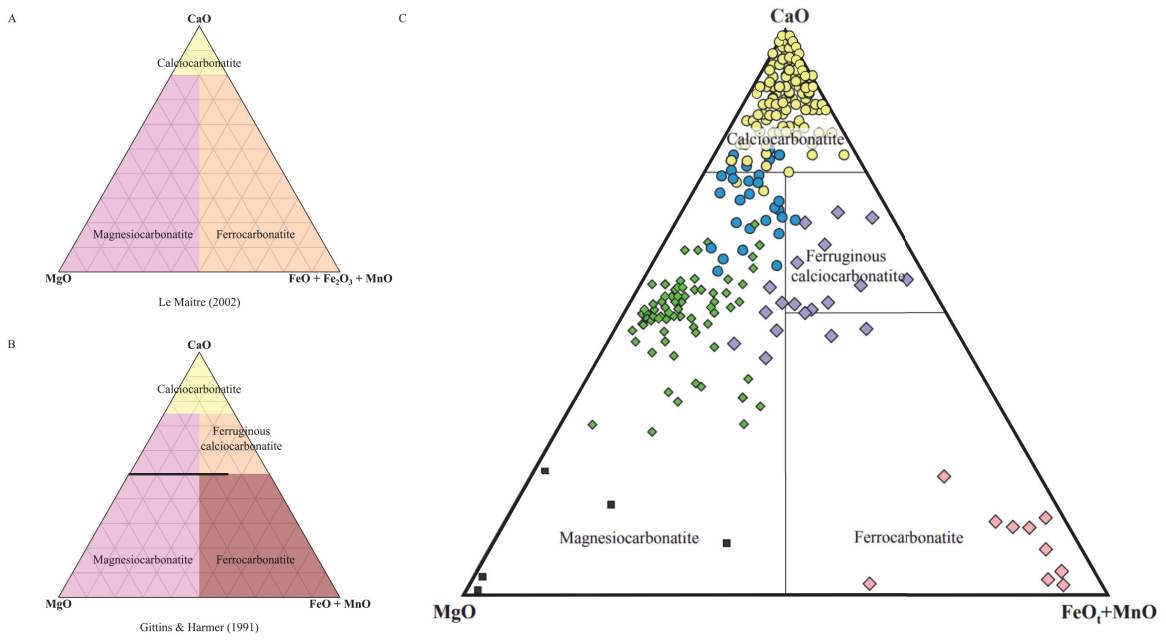


Figure 1.3 – (a) Classification chimique des carbonatites avec des teneurs en silice < 20 % utilisant les teneurs en poids d'oxyde (Woolley & Kempe (1989)). (b) Classification des carbonatites révisée en proportion molaire (Gittins & Harmers (1997)), la ligne en gras représente la solution solide dolomite-ankérite (des ratios Fe : Fe + Mg compris entre 0 et 0.2, puis 0.2 et 0.7 seront respectivement caractéristiques des ferroan dolomite et ankérite – la forme $CaFe(CO_3)_2$ n'est pas stable). (c) Composition en éléments majoritaires des carbonatites plutoniques (Kamenetsky et al. (2021)).

Outre les grands domaines précédemment décrits, il est également possible de faire une distinction chimique au sein des *calciocarbonatites*. Le Bas (1999) a démontré que les ultérieurement nommées *sövites* et *alvikites* avaient des teneurs en éléments traces et terres rares (REE) suffisamment distinctes pour être dissociées.

Concernant ces caractéristiques, les carbonatites sont effectivement enrichies en éléments lithophiles à grands rayons ioniques (Sr, Ba – Samoilov (1991)) et en terres rares légères (*i.e. light REE* en anglais – La, Ce, Pr, Nd – Anenburg et al. (2021)). Cette particularité place ces roches au centre de l'intérêt économique (Simandl & Paradis (2018) recensent que 6 % des gisements de carbonatites sont exploités et 10 % constituent des réserves minérales) et permet la proposition d'une nouvelle classe : les *REE carbonatites* (pour des teneurs en REE_2O_3 > 1 % – Jones et al. (2013)).

Enfin, en se basant sur des observations de terrain, Mitchell (2005) et Woolley & Kjarsgaard (2008) suggèrent quant à eux une classification génétique des roches contenant plus de 30 % en volume de carbonate. Ils distinguent deux catégories : les *carbonatites primaires* et les *carbonatites carbo/hydro-thermales*. Le premier groupe est constitué des carbonatites issues de magmas mantelliques, qui constitueront nos objets d'étude. Celles-ci sont les plus représentées dans les enregistrements géologiques (84 % sur 477 échantillons – Woolley & Kjarsgaard (2008)) et sont généralement associées (76 %) à des roches silicatées alcalines couvrant une large variété de roches ignées, d'ultrabasique à felsique intermédiaire. Le second regroupe les carbonatites précipitées à partir de fluides riches en CO_2 et/ou H_2O.

1.2. Une origine magmatique contrôlée par la lithosphère ?

1.2.1. Distribution temporelle et spatiale des carbonatites

Les enregistrements géologiques témoignent de la formation de carbonatites depuis le Mésoarchéen (les carbonatites de Tupertalik au Groenland ont été datées par la méthode U/Pb concordia sur des oxydes de zirconium à 3.01 Ga (Bizzarro et al. (2002)) jusqu'à nos jours (l'*Oldoinyo Lengai* en Tanzanie est le seul volcan en activité présentant des laves carbonatées (Dawson et al. (1995), Keller et al. (2010))). Les carbonatites couvrent donc à minima les deux derniers tiers de l'histoire géologique de la Terre.

Les descriptions des complexes de Fen (Norvège, Högbom (1895)), d'Alnö (Suède, Brøgger (1921)) et du Kaiserstuhl (Allemagne, Soellner (1927)) furent les premières publications supposant une origine ignée à ces roches carbonatées (Högbom (1895)) et introduisant le nom de « carbonatite » (Brøgger (1921)). L'intérêt fondamental et économique pour celles-ci explosent dans la deuxième moitié du XXème siècle et la communauté scientifique récence aujourd'hui 609 occurrences de carbonatites (Humphreys-Williams & Zahirovic (2021)), dont 49 localités volcaniques (du stratovolcan aux plus petits édifices *e.g.* tufs, maars et diatrèmes – Woolley & Church (2005)).

La compilation d'Humphreys-Williams & Zahirovic (2021) dénombre 387 carbonatites datées, dont environ 60 % des âges appartiennent au Phanérozoïque (datation < 545 Ma). Leur répartition temporelle (Figure 1.4) présente une tendance exponentielle croissante au cours du temps, avec quelques extrema locaux correspondant à des zones géographiques et/ou des événements géologiques spécifiques (Woolley & Bailey (2012)). En plus de possibles biais de préservation (*e.g.* recyclage de la lithosphère, altération de surface), cette distribution reflèterait l'acquisition tardive des conditions nécessaires à l'obtention de carbonatites (*i.e.* manteau refroidi riche en carbone).

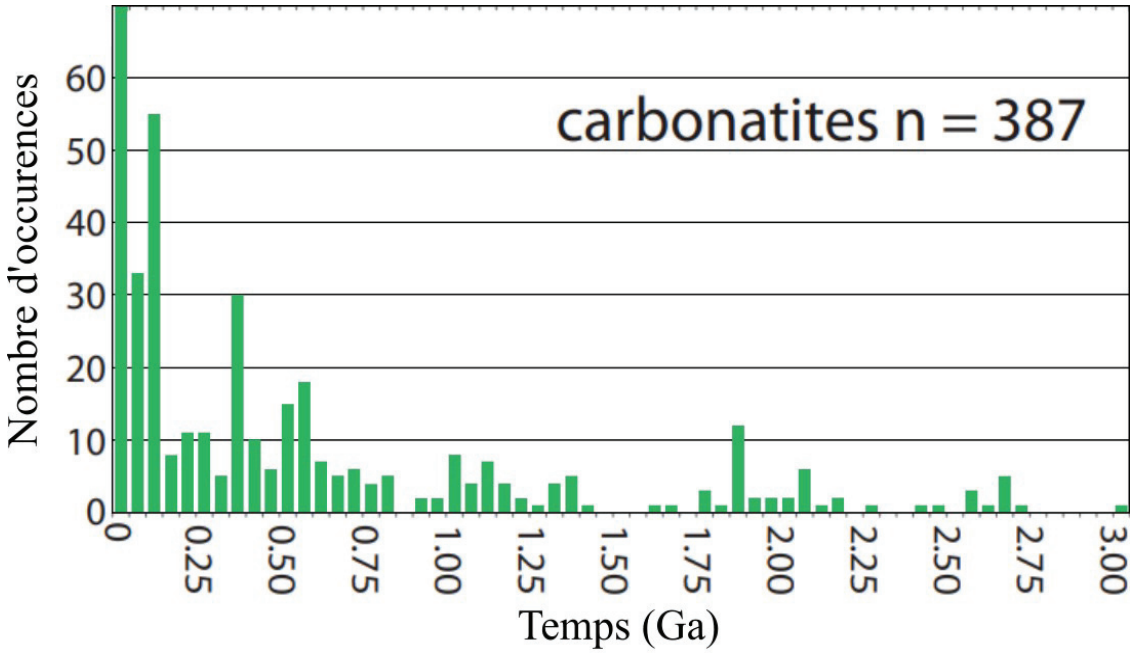


Figure 1.4 – Histogramme des âges des carbonatites (Humphreys-Williams & Zahirovic (2021)).

La Figure 1.5 reporte la distribution des 527 localités disponibles dans la base de données en libre accès de la commission géologique du Canada d'après la compilation de Woolley & Kjarsgaard (2008).

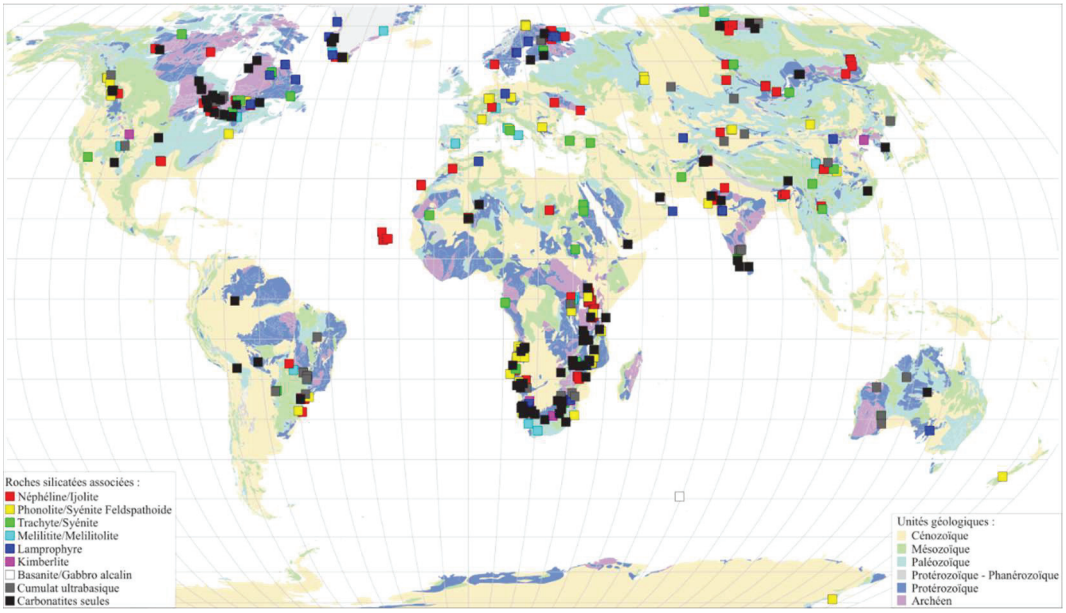


Figure 1.5 – Distribution des carbonatites illustrant l'âge des terrains dans lesquelles les intrusions se sont mises en place et les roches silicatées auxquelles elles sont associées (modifiée d'après Woolley & Kjarsgaard (2008)).

A l'exception de leur présence sur trois ensembles d'îles océaniques (Canarie, Cap Vert et Kerguelen), les carbonatites sont recensées essentiellement sur les continents et préférentiellement (65.7 %) sur des terrains précambriens (*i.e.* Protérozoïque et Archéen, âge > 545 Ma). A ce pourcentage effectif, Woolley & Bailey (2012) proposent de joindre les échantillons : i) contenus dans les roches jeunes et superficielles (Cénozoïque) ; ii) en marges des cratons (< 100 km) ; iii) et des archipels proches de la côte ouest africaine ; qui reposent sur une croûte continentale identifiée comme précambrienne ou sur un manteau lithosphérique subcontinental. Ainsi, 90 % des 527 carbonatites rapportées par Woolley& Kjarsgaard (2008) sont liés aux cratons précambriens. Cette conclusion est d'autant plus remarquable qu'elle est indépendante de leur âge de mise en place (sur 208 échantillons datés, 102 sont associés au Précambrien et 106 au Phanérozoïque).

Plus localement, les carbonatites sont associées majoritairement à des environnements extensifs *(e.g.* rift), mais aussi à des failles et des dômes crustaux de grande ampleur (*i.e.* 500 à 1000 km de circonférence pour environ 1000 m d'élévation – Le Bas (1971) – Figure 1.6A pointillés noirs). Certains sites présentent par ailleurs des périodes d'activité magmatique distinctes et répétées dans le temps (*e.g.* le bouclier canadien (Gittins et al. (1967)) et le Groenland (Larsen & Rex (1992)) enregistrent 5 événements distants d'une centaine de millions d'années sur 3 Ga – Figure 1.6B). En effet, ces cadres tectoniques peuvent être repris épisodiquement selon l'état de contrainte des plaques. Bailey & Woolley (2005) ont, par exemple, mis en évidence des pics d'activités magmatiques localisées et synchronisées à l'échelle du continent africain qui coïncident avec des événements majeurs affectant l'ensemble de la plaque africaine, tels que la collision entre l'Europe et l'Afrique, ou encore globaux comme le superchron normal du Crétacé (Figure 1.6A)).

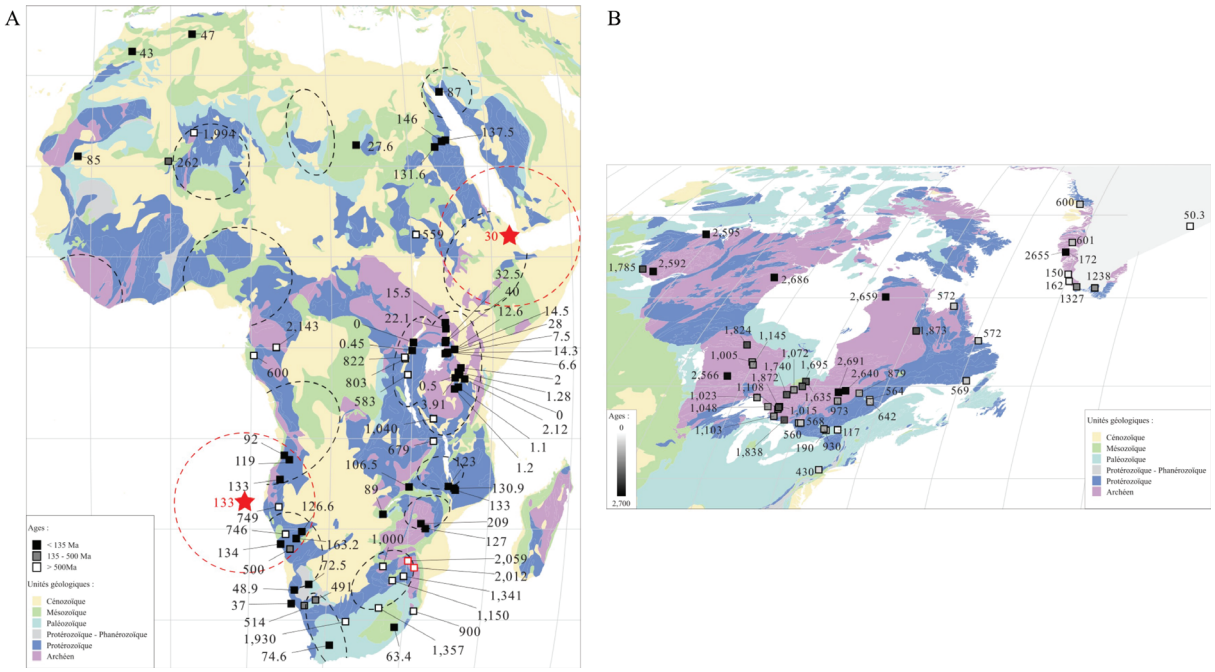


Figure 1.6 – (a) Âges des carbonatites du continent africain (modifiée d'après Woolley & Kjarsgaard (2008)). Les trois ensembles de datation sont définis selon Bailey & Woolley (2005) et correspondent à : i) (<135 Ma) la fin de la dislocation du Gondwana ; ii) (135-500 Ma) la période pendant laquelle l'Afrique était le centre du super continent Gondwana-Pana ; iii) (>500 Ma) l'épisode tectonique et thermique à l'origine des plus anciens cratons du continent. Les zones en pointillés noirs correspondent aux dômes des provinces alcalines d'après Le Bas (1971). Les étoiles et cercles rouges (ø = 1000 km) supposent la position de deux panaches volcaniques (Afar 30 Ma et Paranà 133 Ma) d'après Ernst & Bell (2010). Les carbonatites d'Afrique du Sud datées à 2 Ga (en rouge) sont associées à la province magmatique de Bushveld dont l'origine est encore incertaine. – (b) Âges des carbonatites de l'Est canadien et de l'Ouest du Groenland en milliers d'années qui illustrent respectivement 5 épisodes magmatiques associés aux carbonatites pour le Groenland et l'Ontario/Sud Québec faisant suite à des évènements orogéniques/relaxations (modifiée d'après Woolley & Kjarsgaard (2008)).

Le lien étroit entre les carbonatites et la lithosphère continentale interroge donc sur les lieux de production des magmas carbonatés : sont-ils générés au sein de celle-ci ? Ou bien la lithosphère exerce-t-elle uniquement un contrôle secondaire en focalisant et métasomatisant des liquides dérivés du manteau ?

En effet, certaines occurrences de carbonatites sont connexes à des grandes provinces magmatiques (*i.e.* LIPs – Large Igneous Provinces) dont l'origine bien qu'encore controversée est pressentie mantellique dans la plupart des cas. Dans leur article de review, Ernst & Bell (2010) présentent 9 associations d'âge compris entre < 45 Ma (Afar) et 2.055 Ga (Bushveld) et proposent que les différents degrés de fusion entre les trapps basaltiques et les roches alcalines soient induits par leur distance de la source (Figure 1.6A). Les carbonatites résulteraient donc d'une évolution spécifique, en périphérie, d'un même système magmatique. De plus, quelques travaux récents (Duke et al. (2014)) proposent que les carbonatites crétacées/tertiaires du continent nord-américain, en place dans des terrains précambriens et alignées selon un axe N140, seraient induites par une remontée asthénosphérique facilitée par une fragmentation des plaques plongeantes Farallon et Kula. Une relation entre production de carbonatites et subduction serait donc également possible.

1.2.2. Preuve géochimique d'une origine mantellique

Les isotopes stables, radiogéniques et les gaz rares sont d'excellents traceurs géochimiques couramment utilisés pour l'identification de la source des magmas. En effet, les compositions isotopiques sont très peu modulées par les processus pétrogénétiques et la Terre a développé au cours de sa différenciation des réservoirs géochimiques distincts.

Les approches utilisant les isotopes stables (*e.g.* C, O, Ca) comparent les rapports d'abondance isotopique des carbonatites à des valeurs de références génétiques (*e.g.* manteau primitif/appauvri/enrichi). Ces variations s'expriment en pour mille (‰) selon la formule suivante :

$$\delta_a = \left(\frac{R_a}{R_{std}} - 1\right) \times 1000$$

Où R_a correspond à $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$ ou $^{44}Ca/^{40}Ca$ et R_{std} au ratio des références internationales (*i.e.* la bélemnite de Pee Dee, l'eau océanique moyenne SMOW et le standard SRM915a).

Les rapports d'abondance du carbone et de l'oxygène mesurés dans des diamants (Cartigny (2005)), kimberlites (Guiliani et al. (2014)) et MORB (Marthy & Zimmermann (1999), Eiler et al. (2000)) définissent $\delta^{13}C \sim -5 \pm 1$ ‰ et $\delta^{18}O \sim 5.5 \pm 0.5$ ‰ comme les valeurs mantelliques de références. Toute mesure distincte de celles-ci peut impliquer une origine différente du manteau, une assimilation extérieure d'isotopes (*e.g.* carbone organique, carbonate sédimentaire), un dégazage, et/ou encore une altération (*e.g.* fluides hydrothermaux ou météoriques). La Figure 1.7 représente les mesures réalisées sur différentes carbonatites.

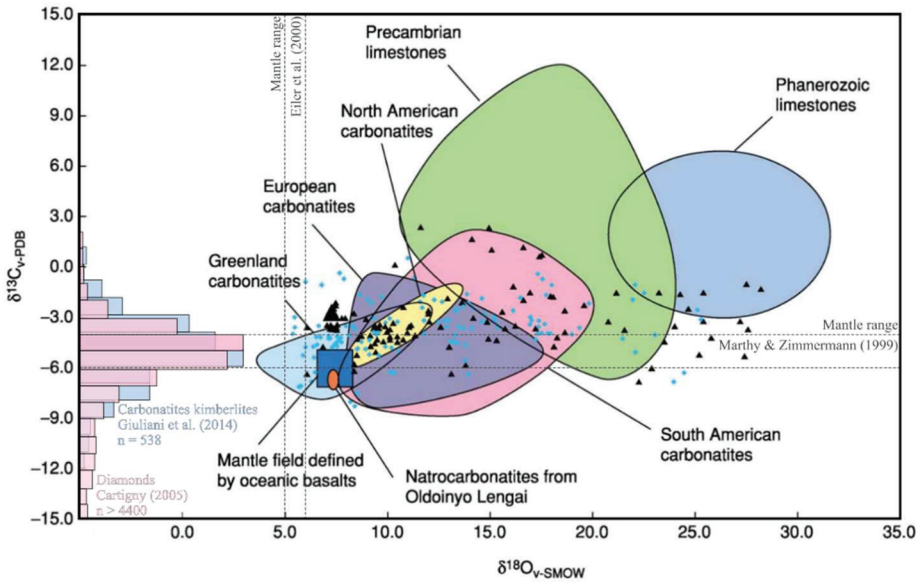


Figure 1.7 – Comparaison des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène des carbonatites avec ceux des calcaires, kimberlites, diamants et MORB (complétée d'après Bell (2005)). Chaque zone englobe 90 % des mesures. Les données $\delta^{18}O$ des kimberlites et diamants ne sont pas représentées de par leur plus importante variabilité.

Les valeurs de $\delta^{13}C$ sont proches de la référence mantellique et excluent une contribution importante des carbonates sédimentaires ($\delta^{13}C = 0$ ‰ – Hudson (1977)) et du carbone organique ($\delta^{13}C = -25$ ‰ – Deines (2002)). En revanche les valeurs de $\delta^{18}O$ sont plus disparates et peuvent

atteindre les valeurs maximales des calcaires. Cet enrichissement en isotopes lourds est majoritairement interprété comme une altération induite par les eaux météoriques à l'affleurement. Par conséquent afin de s'astreindre de cette contamination tardive, Keller & Hoefs (1995) ont analysé des échantillons issus de l'éruption de juin 1988 de l'Oldoinyo Lengai. Les résultats obtenus sur ces *natrocarbonatites* non altérées sont compris entre [-6.3, -7.1] ‰ pour $\delta^{13}C$ et [5.8, 6.7] ‰ pour $\delta^{18}O$ et confirment une production à partir du manteau.

Plus récemment, Amsellem et al. (2020) ont démontré que les isotopes du calcium pouvaient devenir de nouveaux traceurs génétiques et ainsi affiner ce résultat. En effet, ceux-ci ne sont pas affectés par les processus d'altération et les réactions de métasomatisme. De plus, bien que la fusion partielle puisse influencer le fractionnement des isotopes (à cause de la fonte préférentielle des clinopyroxènes riche en Ca), ce changement de phase ne peut expliquer l'écart significatif entre les valeurs mantelliques $\delta^{44}Ca = 0.95 \pm 0.14$ ‰ et celles des carbonatites $\delta^{44}Ca = 0.26 \pm 0.25$ ‰ (Amsellem et al. (2020)). Pour résoudre cette augmentation en isotopes légers, les auteurs proposent la contribution jusqu'à 7 % de sédiments marins recyclés par subduction ($\delta^{44}Ca \in [-1, 1.5]$ ‰ – Fantle & Tipper (2014)) à une source mantellique. Cet apport n'était jusqu'à présent non perceptible à l'aide du $\delta^{13}C$. En effet, le fractionnement à haute pression et haute température encore inconnu (Hammouda & Keshav (2015)) et le spectre large des valeurs possibles, ne permettent pas de déceler un enrichissement en isotope lourd induits par les carbonates sédimentaires.

Les isotopes radiogéniques (*e.g.* Nd, Pb et Sr) définissent quant à eux 5 pôles distincts à l'origine de la diversité des basaltes océaniques, et par extension à la diversité mantellique. Le DMM (*Depleted MORB Mantle*) résulte de l'appauvrissement du manteau primitif par extraction crustale. Les composants EM1 et EM2 (*Enriched Mantle*) sont supposés être issus d'un recyclage de la lithosphère continentale et d'une incorporation de sédiments terrigènes respectivement. Enfin les pôles restants témoignent de la réinjection d'une croûte océanique hydratée en profondeur. Bien que défini plus tardivement le pôle FOZO (*FOcus ZOne*) semble être prépondérant dans le manteau contrairement au composant HIMU (*HIgh-μ*) qui est restreint aux îles St-Hélène et Cook.

Grâce à des mesures systématiques des ratios de ces isotopes, Bell (2005) met en lumière les similitudes entre les carbonatites jeunes (< 200 Ma, *i.e.* les échantillons les moins sujets à une altération) et les basaltes des îles océaniques (OIB, Figure 1.8A). La distribution linéaire des mesures réalisées sur les échantillons du rift Est africain, incluant les *natrocarbonatites* de l'*Oldoinyo Lengai* (Figure 1.8B) témoignent d'un mélange entre les sources HIMU et EM1 (Bell & Simonetti (2010)). Concernant des échantillons plus anciens, Rukhlov et al. (2015) ont analysé des carbonatites de la péninsule de Kola (environ 380 Ma) et révèlent la contribution des sources FOZO et EM1 (Figure 1.8C).

Ces résultats écartent, l'hypothèse de la formation des carbonatites à partir d'une lithosphère métasomatisée, qui aurait acquis des composants isotopiquement distincts. En effet, ces derniers n'auraient pu conserver à des échelles globales et au cours du temps la même signature isotopique. Enfin, le fait que les carbonatites océaniques et continentales se répartissent entre les pôles FOZO, HIMU et EM1 souligne une origine sub-lithosphérique commune.

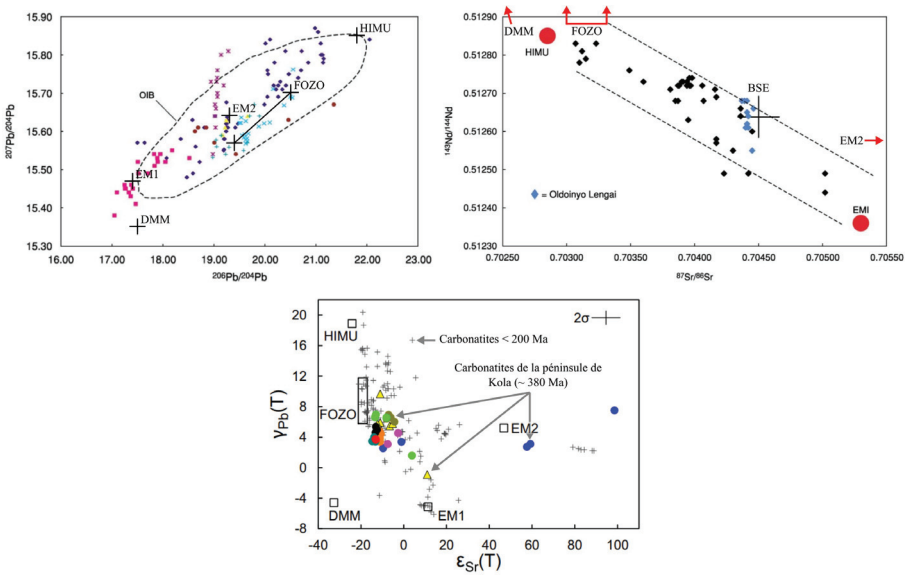


Figure 1.8 – (a) Diagramme de ratios isotopiques Pb-Pb illustrant la similitude entre les carbonatites jeunes (< 200 Ma) et les basaltes des îles océaniques (OIB). Les positions des 5 pôles du « zoo mantellique » démontrent l'absence de contribution du manteau appauvri (DMM) à la génération de ces magmas (complétée d'après Bell (2005)). (b) Données isotopiques Sr-Nd des carbonatites du rift Est africain qui suggèrent un mélange entre les pôles HIMU et EM1 (complétée d'après Bell (2005)). (c) Diagramme de corrélation isotopique Sr-Pb ($\gamma_{Pb}(T)=[(^{206}Pb/^{204}Pb_{sample} / ^{206}Pb/^{204}Pb_{BSE})-1]*10^2$ et $\varepsilon_{Sr}(T)=[^{87}Sr/^{86}Sr_{sample} / ^{87}Sr/^{86}Sr_{BSE})-1]*10^4$) pour les carbonatites récentes et celles de la péninsule de Kola illustrant le contribution des composants HIMU, FOZO et EM1 (Rukhlov et al. (2015)). *DMM ⇔ $^{143}Nd/^{144}Nd$ élevés, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{208-207-206}Pb/^{204}Pb$ faibles. EM1 ⇔ $^{207}Pb/^{204}Pb$ élevés, $^{87}Sr/^{86}Sr$ modérés, $^{143}Nd/^{144}Nd$, $^{208-206}Pb/^{204}Pb$ faibles. EM2 ⇔ $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés, $^{207}Pb/^{204}Pb$ modérés, $^{143}Nd/^{144}Nd$, $^{208-206}Pb/^{204}Pb$ faibles. FOZO/HIMU ⇔ $^{206}Pb/^{204}Pb$ élevés, $^{143}Nd/^{144}Nd$ modérés, $^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{208-207}Pb/^{204}Pb$ faibles.*

Concernant les gaz nobles comme il s'agit d'éléments inertes, ces derniers ont été exclus des phases solides lors de la formation de la Terre. Les concentrations isotopiques observées sont donc relativement faibles et correspondent aux isotopes primordiaux et ceux produits par désintégration nucléaire (*e.g.* He, Ar, Xe), fission spontanée (*e.g.* Kr, Xe), mais aussi collision neutronique ou particulaire (*e.g.* Ne). Ces gaz sont également volatiles, par conséquent, une fois dégazés par convection dans l'atmosphère aucun recyclage par tectonique des plaques n'est observé. L'étude de ratio $X_{primordial}$: $X_{radiogénique/nucléogénique}$ permet donc d'identifier la source impliquée dans le volcanisme. En effet, le dégazage hétérogène par convection a isolé trois grands domaines : i) le manteau appauvri dégazé (DMM) ; ii) des réservoirs isolés qui ont conservé des teneurs primordiales élevées (de légères variabilités sont possibles selon la contribution de subductions appauvries connexes) ; iii) le manteau lithosphérique sous continental qui est un réservoir intermédiaire (*i.e.* DMM enrichi en gaz rares primordiaux par la circulation de fluides asthénosphériques).

L'hélium est le gaz rare le plus largement étudié. En analysant le rapport ^{3}He : ^{4}He des gaz préservés dans des inclusions ou le long des grains de xénolithes issus de l'éruption de 2007/2008 mais aussi des fumerolles de l'*Oldoinyo Lengai*, Mollex et al. (2018) ont également démontré que la source magmatique associée au volcan correspond à un manteau lithosphérique sous continental.

L'origine profonde des magmas carbonatés étant maintenant bien établie le chapitre suivant s'attèle à leur mode de formation et nous renseignera sur les compositions mantelliques sources, les conditions de pression et température de mise en place, et la/les chimie(s) du/des magma(s) produit(s).

1.3. Comment se forment les magmas carbonatés ?

Une des premières hypothèses quant à la formation des roches carbonatées a été suggérée par Daly (1910). Ce dernier proposait un modèle de production de « calcaire igné » par assimilation de calcaire sédimentaire lors de son intrusion par un magma subalcalin. Vivement débattue au cours de la première moitié du XXème siècle (*e.g.* Backlund (1932), Shand (1945)), cette théorie laisse progressivement place à celle de Brøgger (1921), qui préconisait une origine intégralement magmatique. En effet, la deuxième moitié du XXème siècle voit l'émergence des premiers travaux expérimentaux s'intéressant à l'origine des carbonatites (Wyllie & Tuttle (1960)), et l'importante phase d'activité dans laquelle rentre l'*Oldoinyo Lengai* (Dawson et al. (1995)) initie son exploration scientifique approfondie.

Dans ce chapitre, les trois principaux processus de pétrogenèse des magmas carbonatés : i) la fusion partielle ; ii) la cristallisation fractionnée & démixtion ; et iii) la cristallisation fractionnée sans démixtion ; sont présentés ainsi que les protolithes et gammes de paramètres intensifs (*e.g.* pression, température, teneur en CO_2) mis en jeu afin d'illustrer leur influence sur la diversité des roches carbonatées.

1.3.1. Fusion partielle d'une péridotite/éclogite carbonatée

La fusion partielle d'un matériel riche en carbonate est proposée comme un mécanisme de formation des magmas carbonatés suite à l'observation et la caractérisation de xénolithes mantelliques imprégnés de liquides carbonatés (*e.g.* Yaxley et al. (1991), Ionov (1996)). Ce processus permet également d'expliquer les occurrences de carbonatites non associées à des roches silicatées (24 % des 477 échantillons recensés dans Woolley & Kjarsgaard (2008)) et est porté par de nombreuses expériences hautes pressions.

De manière générale, la fusion partielle d'un réservoir dépend de paramètres extensifs (*e.g.* composition) et intensifs (*e.g.* pression, température, état rédox), et peut être induit par des phénomènes thermodynamiques (*e.g.* décompression adiabatique) ou la présence de volatiles (*e.g.* H_2O, CO_2). C'est l'impact de ce dernier qui est discuté dans ce paragraphe.

Avant d'aborder en détail la chimie des magmas résultants de ce type de pétrogenèse, il est nécessaire d'identifier la gamme de profondeur à laquelle la fusion peut avoir lieu. Les études sur le cycle du carbone profond montrent une variabilité des formes du carbone en fonction de la température, la pression et la fugacité de l'oxygène dans le manteau. De la surface jusqu'à la base du manteau supérieur, trois domaines se distinguent : i) la subsurface jusqu'à environ 2 GPa où le CO_2 prédomine ; ii) de 2 à 5 GPa où, selon le régime thermique, du graphite, des minéraux ou des magmas carbonatés peuvent exister ; iii) au-delà de 5 GPa où le carbone est généralement présent sous forme de diamants. Plus précisément, le domaine sous-lithosphérique qui nous intéresse est délimité en son sommet (*i.e.* ~ 2 GPa / ~ 65 km) par le *carbonate ledge* (au-delà de cette barrière les magmas produits sont silicatés et les liquides carbonatés dégazent et libèrent du CO_2) et à sa base (*i.e.* ~ 5 GPa / ~ 150 km) par un front rédox (le manteau est trop réduit pour que les formes oxydées du carbone soient stables).

Dans les années 1970 à 1990, deux groupes de travail ont débattu l'origine du *ledge* (Figure 1.9 gauche) : i) Eggler et collaborateurs suggèrent que la pente de Clapeyron (*i.e.* dP/dT) négative et caractéristique de ce dernier est induite par l'augmentation graduelle de la solubilité de la phase CO_2 dans le magma entre 2 et 3 GPa, de < 5 wt.% CO_2 à > 40 wt.% CO_2 (Keshav & Gudfinnson (2013)) ; ii) Wyllie et collaborateurs font quant à eux coïncider la courbe réactionnelle *cpx* + *ol* + vap = *opx* + *dol* avec le solidus *ol* + *opx* + *cpx* + vap = liq compte tenu de l'observation d'un point invariant où coexistent CO_2, minéraux de carbonates + silicates et liquide carbonaté.

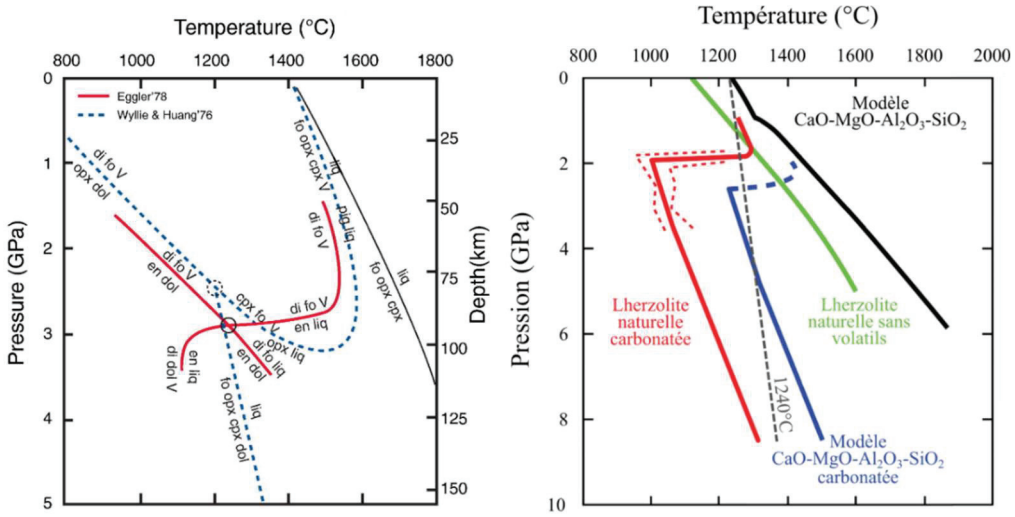


Figure 1.9 – (gauche) Réactions de carbonation et fusion de péridotites riches en CO_2 et génération du ledge selon les théories de Eggler et al. (1978) et Wyllie & Huang (1976) discutées dans le texte (modifiée d'après Hammouda & Keshav (2015)). Abréviations : di ⇔ diopside, fo ⇔ forstérite, V ⇔ CO_2 vapeur, opx ⇔ orthopyroxène, dol ⇔ dolomite solide, en ⇔ enstatite, liq ⇔ liquide. (droite) Comparaison des solidus de péridotites carbonatées et sans volatiles (modifiée d'après Presnall & Gudfinnsson (2005)). L'adiabate à 1240°C correspond à la limite inférieure de l'intervalle PT proposé par Presnall et al. (2002) pour la production de basaltes océaniques. La fusion a lieu lorsque le solidus du matériau est inférieur à ce dernier.

Indépendamment de son interprétation, le *carbonate ledge* confère à la courbe de fusion des roches mantelliques carbonatées une allure caractéristique. En effet, contrairement à celui des péridotites anhydres et exemptes de CO_2 (courbe en noir sur la Figure 1.9), le solidus des péridotites carbonatées présente une alternance de pentes positive-négative-positive (avec dP/dT < 0 ⇔ *ledge*), qui divise l'espace P/T en une zone BP/BT où se forment des magmas silicatés et une zone HP/HT où des magmas carbonatés sont générés, lorsque l'adiabate du manteau est supérieur au solidus.

La Figure 1.9 (droite) présente l'abaissement de la température de fusion, de l'ordre de ΔT ~ 200 °C, et le changement drastique de morphologie des courbes de fusion pour des péridotites carbonatées naturelles ou modélisées. La chimie des liquides résultants de la fusion partielle de péridotites carbonatées CaO-MgO-SiO_2-CO_2 (abrégée CMS-CO_2) ou CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2 (abrégée CMAS-CO_2) a été déterminée à partir d'expériences de fusion à l'équilibre en piston cylindre (*e.g.* CMS-CO_2 Dalton & Wood (1993), CMAS-CO_2 Novella et al. (2014)) ou multi-enclumes (CMAS-CO_2 Dalton & Presnall (1998)) entre 1.5 et 7 GPa et 1150 et 1410 °C.

Les expériences de Dalton & Wood (1993) suivent l'évolution de la composition d'un liquide primaire dolomitique (Ca# = 68.4) dans un assemblage de type *harzburgite* entre 3 et 1.5 GPa, *(i.e.* au cours d'une exhumation intersectant le *ledge*) et concluent que le liquide s'enrichie en

calcium selon la réaction de métasomatisme *en*+liq→*di*+*fo*+V, *i.e.* *harzburgite*→*lherzolite*→*wehrlite* (Figure 1.10 ■) jusqu'à atteindre une concentration maximale potentielle de Ca# = 95.7 en équilibre avec une *wehrlite*.

Pour des pressions plus importantes (*i.e.* entre 3 et 7 GPa), les compositions des points invariants (liquide-olivine-orthopyroxène-clinopyroxène-grenat-carbonate) déterminées par Dalton & Presnall (1998) présentent la même tendance : Ca# diminue avec l'augmentation de pression (Figure 1.10 ●) au profit de liquides plus magnésiens. Les auteurs soulignent également que le passage de la phase solide stable de carbonate *dolomite* Ca# ∈ [54, 59] à la *magnésite* Ca# ∈ [5, 9] à environ 5 GPa n'augmente pas significativement la teneur en magnésium du liquide.

Les mesures de Novella et al. (2014) permettent quant à elles de discuter l'effet de l'aluminium par la comparaison des modèles CMAS-CO_2 et CMS-CO_2. Pour des pressions similaires (2.6 → 2 GPa – Figure 1.10 ▲), la teneur en calcium des liquides carbonatés primaires Ca# ∈ [58, 65] sont légèrement inférieures à celles obtenues par Dalton & Wood (1993), Ca# ∈ [68, 88]. De plus, le solidus du modèle alumineux est translaté vers les hautes pressions de + 0.35 GPa. La composition exacte du protolithe détermine donc les conditions de sa fusion partielle et la composition du liquide dérivé.

La Figure 1.10 compile les résultats précédemment discutés et illustre la transition progressive d'un magma primaire de type *magnésiocarbonatite*/*dolomitocarbonatit*e, produit par fusion partielle d'une péridotite carbonatée, à des compositions *calciocarbonatite* par interaction avec les minéraux du manteau.

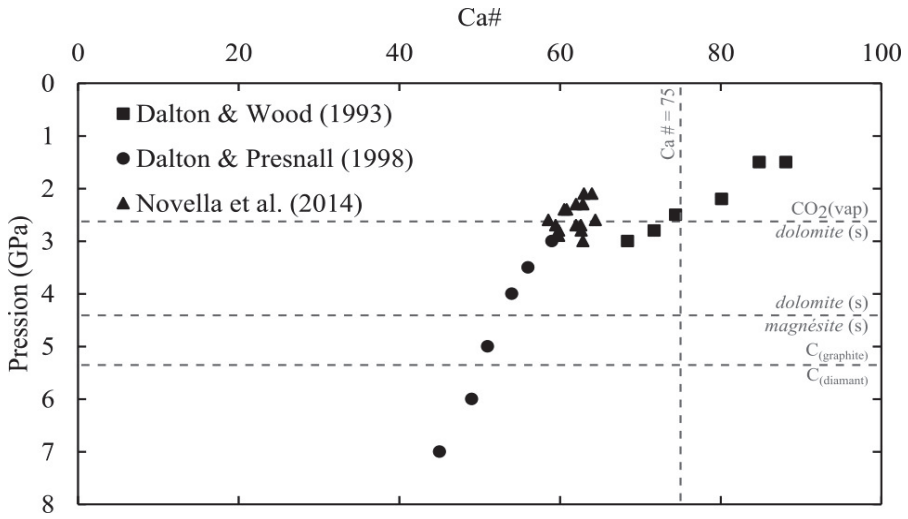


*Figure 1.10 – Composition des magmas carbonatés (exprimée en teneur de calcium Ca# ⇔ CaO : CaO+MgO * 100 en proportion molaire) produits expérimentalement (compilée d'après Dalton & Wood (1993), Dalton & Presnall (1998), Novella et al. (2014)). La ligne verticale Ca# = 75 sépare le domaine des magnésiocarbonatites de celui des calciocarbonatites. Les lignes horizontales localisent approximativement les phases carbonatées et carbonées stables aux conditions auxquelles ont été réalisées les expériences dans un système CMAS-CO_2.*

Ce graphique met également en lumière la variation moins abrupte de Ca# aux plus hautes pressions (qui résulte d'échanges cationiques Ca-Mg moins efficaces entre les silicates et les carbonates (cristallisé et liquide)), et la possibilité de générer des liquides carbonatés au-delà du front rédox.

La présence de ces magmas à plus grandes profondeurs est confirmée par l'observation de liquides carbonatés en inclusion dans des diamants (Schrauder & Navon (1994)) et bien que ces liquides soient largement au-delà du champ de stabilité précédemment discuté, une origine par fusion partielle est de nouveau envisageable. En effet, Keshav et al. (2011) propose une seconde pente dP/dT < 0, entre 14 et 16 GPa, qui abaisse le solidus des péridotites CMAS-CO_2 en dessous des adiabates possibles du manteau sur une centaine de kilomètres coïncidant parfaitement avec les zones à moindres vitesses sismiques observées au niveau de la zone de transition. Comme ces conditions sont en dehors du champ de pression et de température compris dans notre problématique scientifique, nous ne discuterons pas d'avantage de cette pétrogénèse produisant des compositions avec des Ca# jusqu'à 63.

Concernant la production de *natrocarbonatite* par fusion partielle d'une péridotite carbonatée, Dalton & Wood (1993) suggèrent que des compositions sodiques Ca# = 52 et Na# = 15 peuvent être obtenues à partir de *lherzolites* fertiles. Toutefois, ces proportions restent très largement inférieures à celles des laves de l'*Oldoinyo Lengai* (Ca# = 65 et Na# = 35[1]). Par conséquent, une origine par fusion partielle n'est pas privilégiée pour ces chimies riches en éléments alcalins.

Enfin, il est également possible d'obtenir des magmas carbonatés à partir d'éclogites carbonatées. Les teneurs en Ca# de ces liquides sont supérieures à celles induites par la fusion de péridotites carbonatées mais montrent la même tendance de diminution avec la pression (Hammouda & Keshav (2015)). Ces processus sont de premières importances pour le recyclage du carbone via les zones de subduction, toutefois nous n'aborderons pas plus en détail la variété des mécanismes et des produits de fusion (*e.g.* Shirasaka & Takahashi (2003)) car la nature de ces protolithes est en marge de notre problématique scientifique.

1.3.2. Cristallisation fractionnée & démixtion

La démixtion est le processus par lequel un mélange homogène se scinde spontanément en plusieurs phases non miscibles et de compositions distinctes. Pour nos objets d'étude, les magmas carbonatés peuvent être exsolvés à partir d'un liquide silicaté alcalin riche en CO_2.

Ce processus de formation par immiscibilité est mis en évidence par : i) la distribution spatiale et temporelle des carbonatites et des roches silicatées alcalines. En effet, 76 % des gisements enregistrent une telle association (Figure 1.5 – Woolley & Kjarsgaard (2008)). Cette proximité originelle est également illustrée dans les complexes volcaniques récents (*e.g.* les jeunes volcans (< Pliocène, Dawson (2008)) *Kerimasi, Mosonik* et *Embagai*, situés à moins de 20 km de l'*Oldoinyo Lengai* ont de laves prédominées par des pétrologies *néphélinite/carbonatite* (Church (1995)), *néphelinite/phonolithe* (Sedova et al. (2018)) et *néphelinite/trachybasalte* (Greenwood (2014))) ; ii) la présence d'inclusions magmatiques silicatées et/ou carbonatées, et d'inclusions fluides (*e.g.* CO_2) dans des roches alcalines cristallisées (*e.g.* Guzmics (2015), Mollex (2017) – Figure 1.11).

[1] Na# = Na_2O : Na_2O + MgO + CaO + FeO pour comparaison à Dalton & Wood (1993) malgré les quantités non négligeables de K_2O détectées.

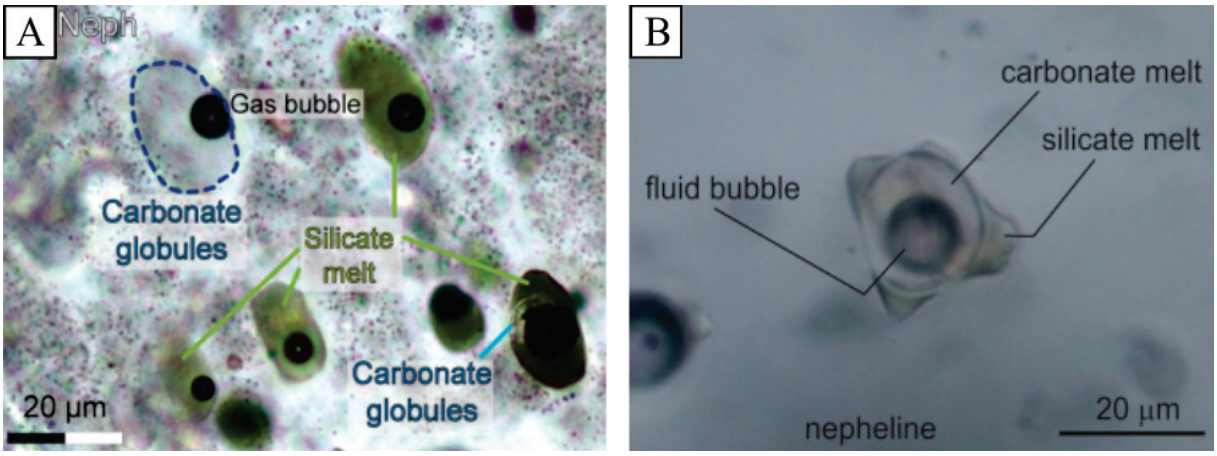


Figure 1.11 – Inclusions magmatiques et fluides dans des grains de néphéline témoignant de l'immiscibilité entre les liquides silicatés et carbonatés. (a) Oldoinyo Lengai (Mollex (2017)). (b) Kerimasi (Guzmics (2015)).

Concrètement, à partir d'une composition silicatée alcaline riche en CO_2, un magma peut, par cristallisation fractionnée des phases silicatées et des oxydes lors de son refroidissement, atteindre la lacune de miscibilité du système. En effet, la formation de cristaux d'olivine, clinopyroxène puis d'oxyde de titane modifie la composition du liquide résiduel (flèche dégradée bleue et verte – Figure 1.12). Lorsque ce dernier sature en CO_2 (par enrichissement passif) la courbe de cristallisation fractionnée intersecte le solvus et un magma carbonaté est produit par immiscibilité. L'évolution des liquides silicatés et carbonatés le long de la lacune de miscibilité se termine lorsque la néphéline cristallise (la formation de ces *feldspathoïdes* alcalins décale la composition du liquide résiduel vers la base du diagramme ternaire et l'éloigne de la lacune).

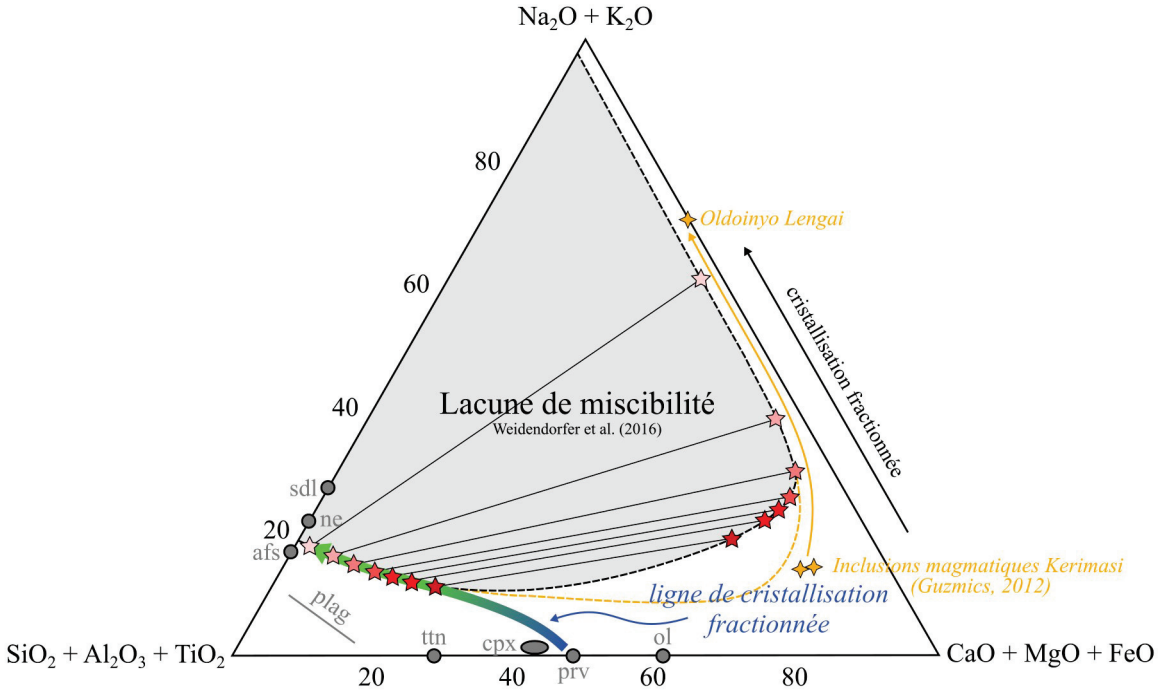


Figure 1.12 – Projection de la composition des magmas carbonatés et silicatés depuis le pôle CO_2/fluide illustrant le processus de démixtion à partir d'une composition silicatée alcaline riche en CO_2 (redessinée d'après Weidendorfer et al. (2016) et Weidendorfer & Asimow (2022) – système de Brava, Cap Vert). La ligne de cristallisation fractionnée présente l'évolution de la composition du liquide résiduel. A partir d'un magma de composition basanitique ou néphélinitique, la cristallisation des olivines (ol) appauvrie le système en MgO, conserve le SiO_2, et conduit à un enrichissement passif en Al_2O_3, TiO_2, CaO, alcalins, P_2O_5 et CO_2 aboutissant à une composition de clinopyroxénite (en bleu). La cristallisation des clinopyroxènes (cpx) et des pérovskites (prv) appauvrie le système en MgO et SiO_2, et conduit à un enrichissement passif en Al_2O_3, TiO_2, CaO, alcalins, P_2O_5 et CO_2. Puis la cristallisation de magnétite de titane appauvrie le système en TiO_2, MgO, FeO, CaO, SiO_2 et P_2O_5 et conduit à un enrichissement passif en SiO_2, Al_2O_3, alcalins et CO_2 aboutissant à une composition d'ijolite/nepheline/syenite (en vert). Une fois que la saturation en CO_2 du liquide résiduel est atteinte la ligne de cristallisation fractionnée intersecte le solvus (courbe qui délimite la lacune de miscibilité) : un liquide carbonaté est exsolvé. Les compositions (étoiles en rouge) de part et d'autre d'un segment sont en équilibre et évoluent selon le refroidissement (dégradé de rouge). Les résultats de Weidendorfer et al. (2017) relatifs à la formation des natrocarbonatites de l'Oldoinyo Lengai par cristallisation fractionnée de magmas carbonatés formés par démixtion (compositions primaires déduites des inclusions fluides du Kerimasi (Guzmics (2012)) sont présentés en jaune. Autres abréviations : plag ↔ plagioclase, afs ↔ feldspaths alcalins, ne ↔ nepheline, sdl ↔ sodalite.

De nombreuses études expérimentales se sont attelées à la caractérisation de cette lacune de miscibilité et à la composition des liquides conjugués en résultant. Brooker & Kjarsgaard (2011) ont ainsi démontré, dans le système SiO_2-Na_2O-Al_2O_3-CaO-CO_2 et sur des gammes de pression et température comprises entre 0.1 – 2.5 GPa et 1225 – 1700 °C, que le champ d'immiscibilité s'agrandissait en augmentant la pression (à température constante – Figure 1.13A) et en diminuant la température (à pression constante – Figure 1.13B). De plus, les auteurs confirment les observations de Brooker (1998) et concluent que la lacune s'élargit lorsque la pression partielle en CO_2 (P_{CO2}) augmente, jusqu'à atteindre un maximum pour un système saturé ($P_{CO2} = P_{tot}$ – Figure 1.13C). Par conséquent, comme la solubilité du CO_2 dans les liquides silicatés augmente avec la pression (Brooker et al. (2001)) et que ceux-ci sont généralement sous saturés en CO_2 (*e.g.* pas de phase fluide et/ou présence d'eau ou halogènes) puis s'enrichissent passivement lors de la cristallisation fractionnée, Brooker & Kjarsgaard (2011) soulignent qu'il est plus aisé d'atteindre la condition $P_{CO2} \approx P_{tot}$ et ainsi d'exsolver un magma carbonaté par immiscibilité pour des profondeurs superficielles (*i.e.* P < 1 GPa). Enfin, étant donné que la présence d'autres volatiles (*e.g.* H_2O) tend à réduire la pression partielle en CO_2, de tels composés dans les magmas primaires vont restreindre leur domaine d'immiscibilité.

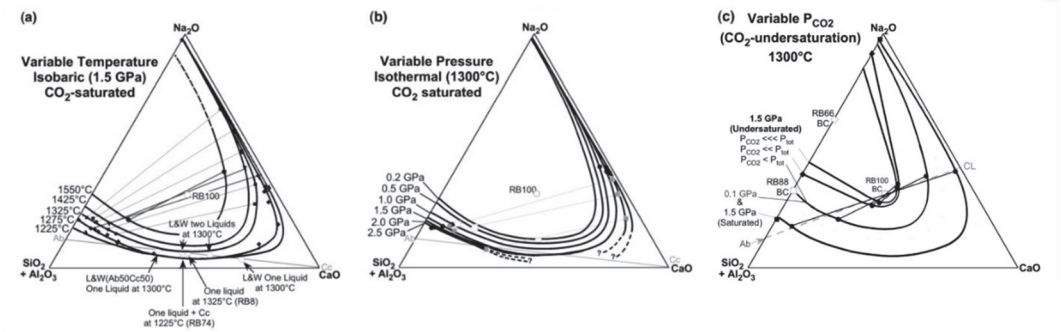


Figure 1.13 – Effet de la température (a), de la pression à $P_{CO2} = P_{tot}$ (b), et de la P_{CO2} (c) sur la fermeture de la lacune de miscibilité (Brooker & Kjarsgaard (2011)).

La distribution de la lacune de miscibilité dans le diagramme ternaire (Figure 1.12) nous renseigne également sur les contraintes compositionnelles des magmas silicatés alcalins primaires et la chimie des magmas résultants de ces démixtions. En effet, la limite inférieure selon l'axe Na_2O/K_2O du solvus implique qu'une certaine fraction massique d'alcalins (5-15 wt.%) est nécessaire pour atteindre l'immiscibilité, indépendamment des conditions de pression/température ou encore de la saturation en CO_2. Concernant les liquides carbonatés

produits, la forme du solvus met en lumière que les carbonatites riches en alcalins possèdent des teneurs en SiO_2-Al_2O_3-TiO_2 très faibles (la lacune longe le segment Na_2O-K_2O/CaO-MgO-FeO pour des fractions massiques d'alcalins > 30-40 wt.%). A l'inverse les carbonatites moins alcalines présentent des teneurs en SiO_2-Al_2O_3-TiO_2 plus élevées (*i.e.* 10-20 wt.%).

Afin de reproduire des expériences de cristallisation similaires aux processus naturels d'immiscibilité et ainsi contraindre la composition des magmas silicatés et carbonatés conjugués représentatifs des enregistrements géologiques, Weidendorfer & Asimow (2022) soulignent l'importance de travailler avec des matériaux de départ correspondant uniquement à des roches silicatées alcalines. En effet, il est possible que les associations actuelles des roches silicatées et carbonatées aient subi une évolution compositionnelle postérieure à leur formation (*e.g.* cristallisation fractionnée, métasomatisme, lessivage, altération – *cf.* chapitre 1.4.5). Les magmas générés par leur combinaison ne seraient ainsi pas de véritables analogues aux liquides parents. Cette observation explique notamment l'obtention de liquides silicatés généralement trop riches en alcalins par les travaux dont les compositions de départ se situent dans la lacune de miscibilité (Figure 1.14A et B).

Dans leur publication, Weidendorfer & Asimow (2022) ont démontré la production de liquides de composition similaire aux roches naturelles à partir d'un magma néphélinitique situé à environ 35 km sous le plancher océanique (Figure 1.14D). Au fur et à mesure que la cristallisation s'effectue, la composition des carbonatites (Figure 1.14D zoom) progresse d'une chimie initiale riche en silice (~ 8.8 wt.%), en oxyde de calcium (~ 39 wt.%), et pauvre en alcalins (Na_2O ~ 5.3 wt.%), à un ensemble appauvri en silice (~ 5 wt.%) et oxyde de calcium (~ 28 wt.%), et enrichi en alcalins (Na_2O ~ 16 wt.%). La production de liquides carbonatés prend fin lorsque la cristallisation de *feldspathoïdes* dévie la ligne de cristallisation fractionnée du liquide résiduel de la lacune de miscibilité.

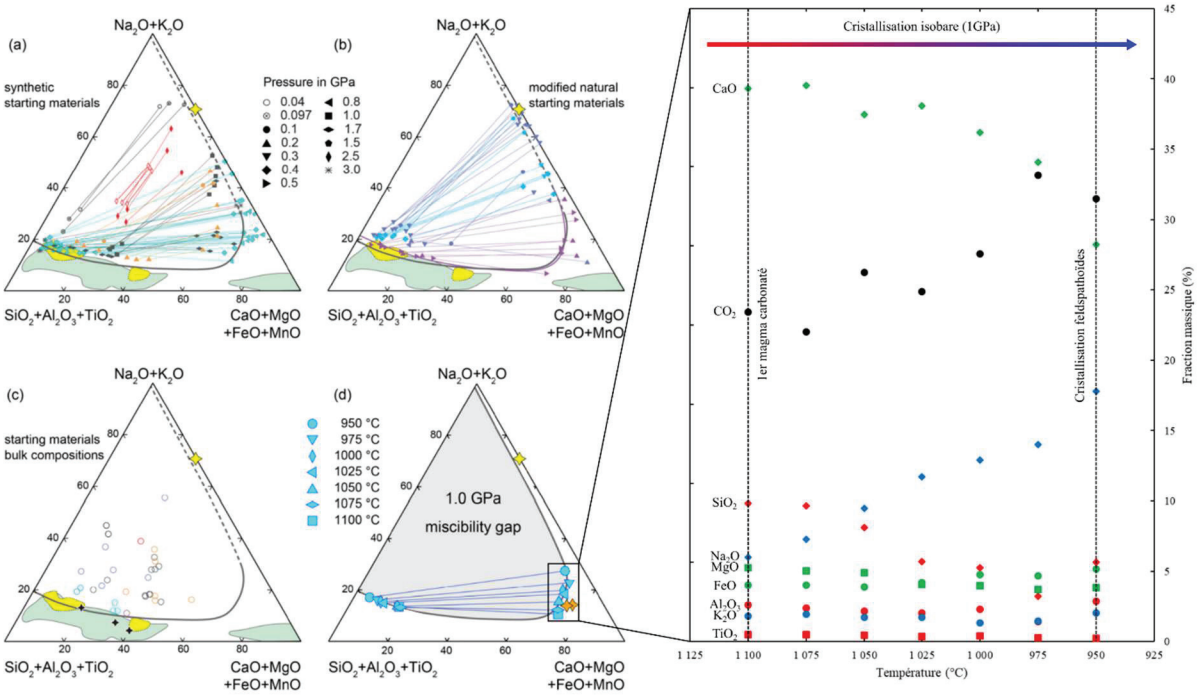


Figure 1.14 – Comparaison des liquides silicatés et carbonatés produits par démixtion d'un magma silicaté alcalin riche en CO_2 selon les matériaux de départ utilisés (Weidendorfer & Asimow (2022) et références incluses). Les gammes vertes représentent les compositions des échantillons naturelles, les zones jaunes correspondent aux ensembles des volcans Shombole et Oldoinyo Lengai. (a) Liquides en équilibre produits par un mélange de poudres d'oxydes. (b) Liquides en équilibre produits par un mélange de poudres d'échantillons naturels. (c) Localisation des compositions de départ. (d) Evolution de la composition des liquides produits par immiscibilité à partir d'une expérience de cristallisation isobare depuis une roche néphélinitique. L'approche proposée par Weidendorfer & Asimow (2022) génère des magmas de compositions similaires aux enregistrements géologiques (liquides silicatés dans la gamme des valeurs compositionnelles des échantillons issus des occurrences océaniques et liquides carbonatés proches de la composition des inclusions fluides du Kerimasi (Guzmics (2012))).

Cependant, bien que les carbonatites, qui résultent de ce processus de démixtion, possèdent des compositions proches de celles capturées dans des inclusions fluides contenues dans des roches alcalines cristallisées (Guzmics (2012)), leur chimie est nettement distincte des *natrocarbonatites* de l'*Oldoinyo Lengai* (Figure 1.14D – $Na_2O + K_2O \sim 12$-22 wt.% et CaO ~ 43-33 wt.% contre $Na_2O + K_2O \sim 40$ wt.% et CaO ~ 15 wt.%) et des très répandues *calciocarbonatites* pauvres en alcalins (Figure 1.14 – zone verte proche du pôle CaO+MgO+FeO+MnO).

Concernant l'origine de ces dernières, les compositions calciques et dolomitiques résulteraient d'une perte des marqueurs alcalins par métasomatisme et/ou altération. Leur formation par métasomatisme et lessivage est brièvement abordée dans le chapitre 1.4.5.

Pour les *natrocarbonatites*, Bailey (1993) réfute leur obtention à partir de *calciocarbonatites*. En effet, la présence d'un eutectique dans le système Na_2CO_3-$CaCO_3$ entre les phases solides *calcite* et *nyéréréite* (Cooper et al. (1975) – Figure 1.15 en grisé) constitue une limite à l'obtention de liquides alcalins par cristallisation fractionnée d'une carbonatite obtenue par démixtion (le poids d'oxyde minimal de CaO possible est de 53 wt.%). De plus, bien que la présence d'halogène dans la composition source puisse supprimer/abaisser cette barrière thermique (minimum 8 wt.% de fluorine (Jago & Gittins (1991) – *e.g.* Figure 1.15 en noir)) et pourrait par conséquent réhabiliter l'hypothèse d'une origine des *natrocarbonatites* par cristallisation fractionnée de *calciocarbonatites*, de telles concentrations dans les échantillons naturels sont rares.

Ce n'est que plus récemment qu'une origine commune des carbonatites a pu être conciliée. En effet, Weidendorfer et al. (2017) ont démontré expérimentalement qu'il était possible de générer des laves similaires à celles de l'*Oldoinyo Lengai* à partir de liquides calciques faiblement alcalins ($Na_2O + K_2O \sim 8$-9 wt.%) et des teneurs d'halogènes similaires à celles observées dans les systèmes naturels (F ~ 2.7 wt.% et Cl ~ 4 wt.%). Les processus de démixtion et cristallisation fractionnée pourraient donc être à l'origine de l'ensemble des carbonatites et roches silicatées alcalines observées.

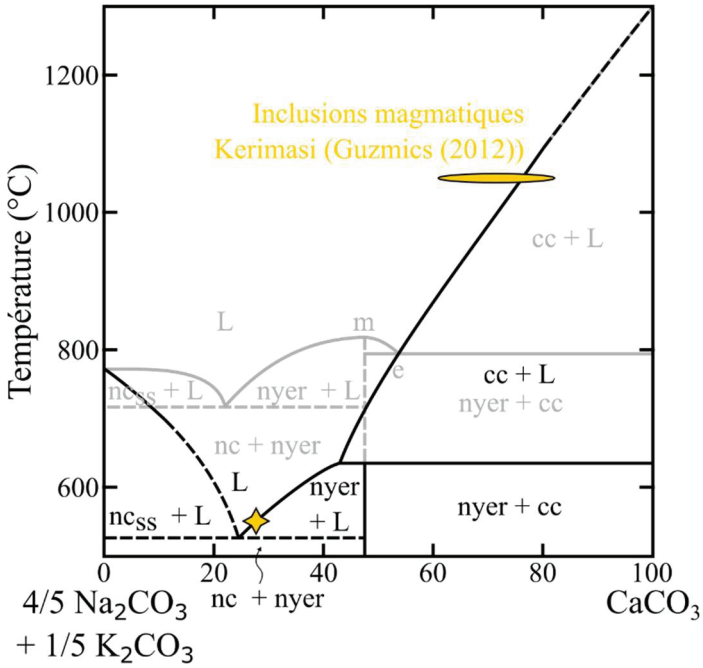


Figure 1.15 – Diagramme de phase du système $CaCO_3$-$(Na,K)_2CO_3$ (redessinée d'après Wiedendorfer et al. (2017)). Les inclusions magmatiques de Kerimasi correspondent aux magmas carbonatés obtenus par démixtion d'un magma silicaté alcalin et sont le point de départ compositionnel de la cristallisation fractionnée. L'étoile jaune correspond à la composition des laves de l'Oldoinyo Lengai. Le tracé gris correspond au système synthétique de Cooper et al. (1975) et présente un eutectique pour une valeur en poids d'oxyde de CaO équivalent à 53 %, celui-ci limite l'obtention de magma carbonaté riche en alcalins par cristallisation fractionnée. Le tracé noir correspond au système naturel étudié par Wiedendorfer et al. (2017) la barrière thermique est supprimée et une composition de natrocarbonatites peut être atteinte par cristallisation fractionnée depuis celles des inclusions fluides. Abréviations : L ↔liquide, m ↔ maximum thermique, e ↔ eutectique, nc ↔ carbonate de sodium, ss ↔ solution solide, nyer ↔ nyéréréite, cc ↔ calcite.

1.3.3. Cristallisation fractionnée sans démixtion

Le dernier scénario envisagé quant à la génération des carbonatites est la cristallisation fractionnée sans intersection de la lacune de miscibilité par la ligne de descente du liquide résiduel.

Ce processus de formation est mis en évidence par l'observation : i) de cumulats (*i.e.* accumulation de cristaux sous l'action de la gravité) de calcite dans les roches silicatées (Cooper & Reid (1998)) ; ii) de limites graduelles dans la succession de minéraux silicatés (Cooper & Reid (1998)) ; iii) ou encore de coprécipation de carbonates et silicates (Pyle & Haggerty (1994) + Cooper & Reid (1998) – globules de carbonates et silicates dans une matrice silicatée).

Plusieurs auteurs constatent l'incompatibilité compositionnelle du liquide parent des carbonatites et roches silicatées associées avec la lacune de miscibilité. En effet, dans les pseudo-diagrammes quaternaires de Lee & Wyllie (1998)[2], la droite conodale qui relie la

[2] Lee&Wyllie (1998) s'insèrent dans une série de papier visant à déterminer les relations des phases dans des systèmes silicatés et carbonatés de compositions complexes entre 1 et 2.5 GPa (*i.e.* conditions crustales profondes et mantelliques). Dans des diagrammes CaO – MgO/FeO – Na_2O/K_2O – $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ (*i.e.* les éléments les plus importants dans la pétrogénèse des carbonatites), Lee&Wyllie (1998) définissent deux surfaces qui distinguent trois volumes majeurs dans ce tétraèdre : i) la lacune de miscibilité ; ii) le liquidus silicaté ; iii) et le liquidus carbonaté. La lacune de miscibilité est déduite de Lee & Wyllie (1997) qui étudiaient l'impact du MgO sur celle-ci (les contours correspondent à des isoplèthes de MgO+FeO comprises entre 0 et 40). La limite des liquidus silicaté et carbonaté est définie par la coprécipitation de silicates et de carbonates et peut être divisée en 1 ou 2 sections selon si elle intersecte ou non la lacune de miscibilité.

composition des phases silicatée et carbonatée de leurs objets d'étude, n'intersecte pas le solvus, aussi bien pour des conditions crustales (1 GPa) que mantelliques (2.5 GPa).

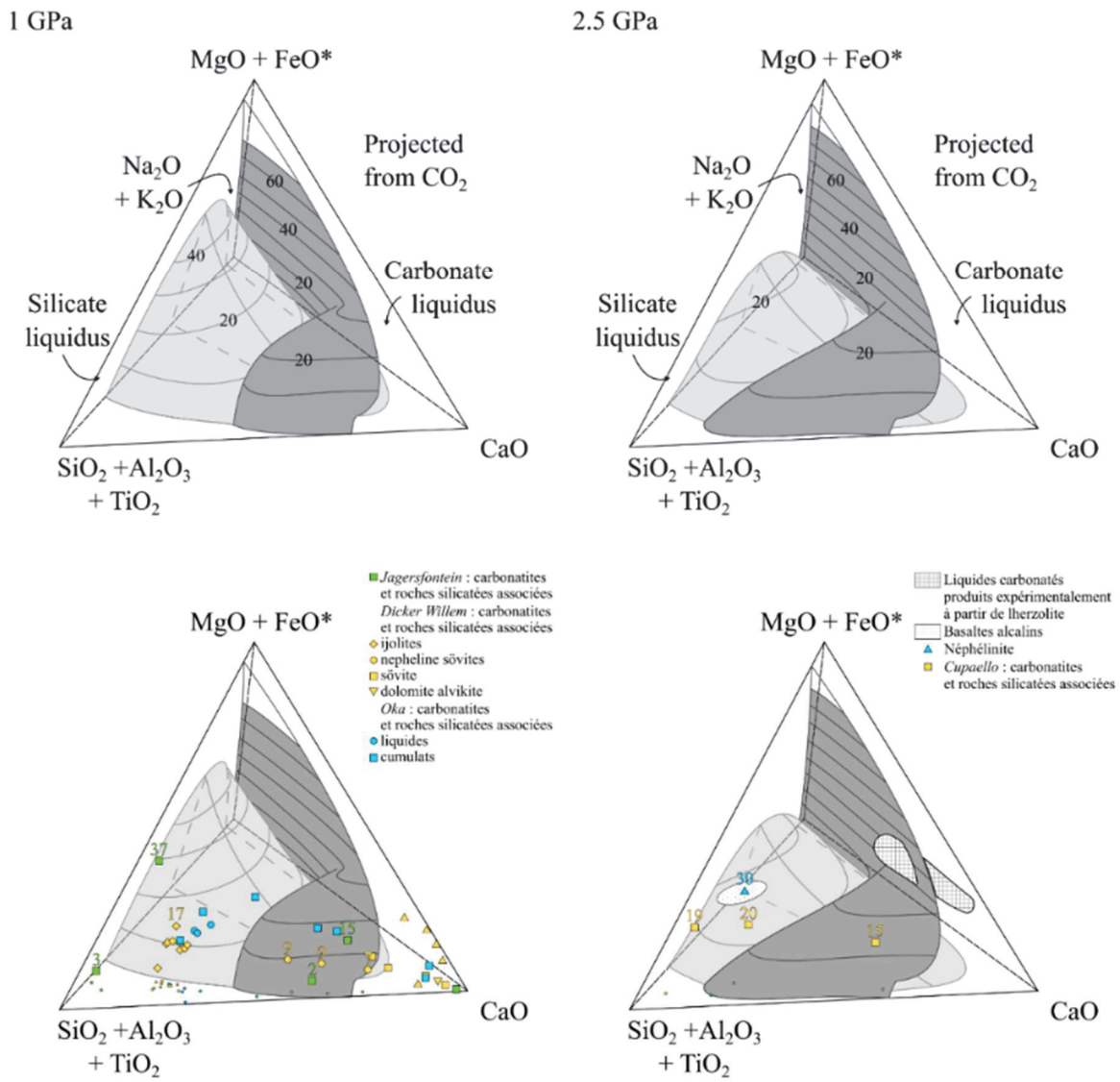


Figure 1.16 – Pseudo-diagrammes ternaires dans le système CaO – MgO/FeO – Na_2O/K_2O – $SiO_2/Al_2O_3/TiO_2$ pour des conditions crustales profondes et mantelliques (redessinée d'après Lee&Wyllie (1998)[1]). Les étiquettes chiffrées indiquent le pourcentage massique de (MgO/FeO). Différentes analyses (Lee&Wyllie (1998) + références incluses et Cooper & Reid (1998)) illustrent l'obtention de roches carbonatées et silicatées sans processus d'immiscibilité. (droite) Pour des conditions mantelliques, Lee & Wyllie (1998) comparent la composition des liquides carbonatés produits expérimentalement à partir de lherzolites (Green & Wallace (1988) – partie 1.3.1) avec celles de références pour des néphélines et basaltes alcalins (Clague & Frey (1982) et Frey et al. (1978)), ainsi que trois échantillons issus d'un tuf de carbonatite associé à une brèche pyroclastique de mélilite de Cupaello. L'ensemble des positions et leur droite conodale sont nettement disjointes de la lacune de miscibilité. (gauche) Aux conditions crustales, Lee & Wyllie (1998) et Cooper & Reid (1998) procèdent aux mêmes comparaisons pour les roches de Jagersfontein (Afrique du Sud), Dicker Willem (Namibie) et Oka (Québec). Les compositions proches de la limite des liquidus silicaté et carbonaté (i.e. carrés verts '2', '15', et les néphélines sövites) sont identifiées comme les liquides parents aux carbonatites et roches silicatées associées (i.e. néphélines/ijolites). Pour les échantillons de l'Oka, Lee & Wyllie (1998) privilégient l'hypothèse d'une composition originelle proche des roches à grains fins (i.e. ronds bleus) dont l'assemblage dévie jusqu'à la limite des liquidus silicaté et carbonaté induisant la coprécipitation de silicates et carbonates.

Concrètement, plusieurs études expérimentales démontrent l'intersection de la limite des liquidus silicaté et carbonaté sans intersection de la lacune de miscibilité pour différentes compositions initiales.

Les premiers travaux proposant ce mécanisme ont été réalisés par Watkinson & Wyllie (1971) et confirmés par Lee & Wyllie (1994) à l'aide de nouvelles techniques de microanalyses préalablement indisponibles (*i.e.* MEB/EDS). Leurs expériences décrivent la cristallisation fractionnée d'un liquide silicaté néphélinitique (composition du joint néphéline/calcite/H_2O) à 0.1 GPa et démontrent que les faibles températures et la teneur de 25 % d'eau permettent au chemin de cristallisation de passer sous la lacune de miscibilité qui existe à haute température (Figure 1.17 – chemin (5)). Lorsque la composition du liquide résiduel intersecte la limite entre les liquidus silicatés et carbonatés, la mélilite (*i.e. feldspathoïde*) laisse progressivement place à des minéraux carbonatés (*i.e. cancrinite* et *calcite*).

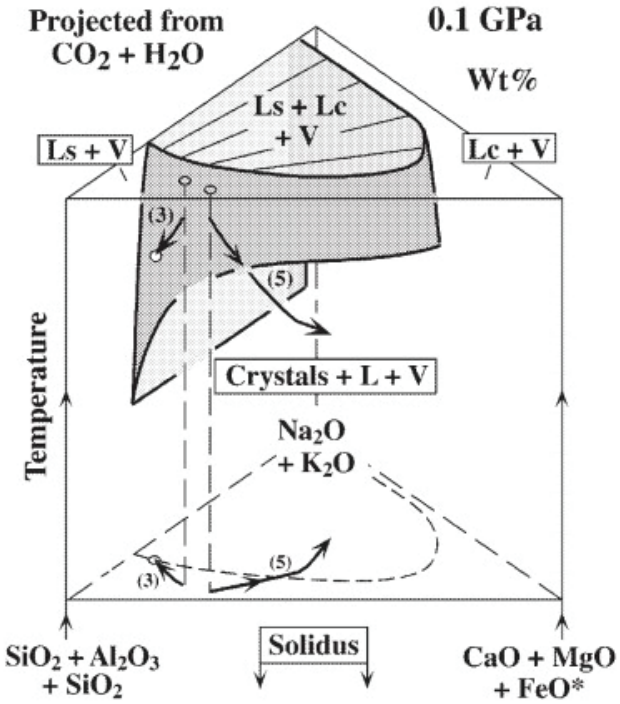


Figure 1.17 – Evolution de la lacune de miscibilité (en grisé) pour une projection d'Hamilton en fonction de la température (Lee & Wyllie (1998)). Deux chemins de cristallisation sont présentés : (3) correspond à une cristallisation fractionnée suivie d'une démixtion (la ligne de descente intersecte la lacune de miscibilité) ; (5) illustre la cristallisation fractionnée sans démixtion pour les magmas riches en H_2O (le chemin passe sous la lacune).

Pour des compositions de départ plus pauvres en silice (*i.e.* composition mélilitique), Veksler et al. (1998) précisent qu'un tel phénomène dépend de la stabilité de la mélilite. Pour étayer leurs conclusions, ces auteurs décrivent les processus de cristallisation pour l'ensemble de la séquence de cumulas des roches des complexes de Gardiner (Groenland) et Kovdor (péninsule de Kola, Russie). Ces deux séries présentent progressivement des minéralogies *olivinite*/*dunite*, péridotitiques puis *pyroxénite* avant d'évoluer distinctement selon la stabilité des *feldspathoïds*. Les deux chemins de cristallisation possibles sont représentés sur la Figure 1.18. Lorsque les mélilites sont stables (Figure 1.18A), la ligne de descente intersecte la lacune de miscibilité. Il s'agit du cas présenté dans la partie 1.3.2 : le liquide évolue ensuite le long de la lacune jusqu'à ce que la mélilite soit remplacée par des clinopyroxènes et néphélines. Si les mélilites ne sont pas stables (*i.e.* clinopyroxène + calcite = mélilite + CO_2 ou néphéline + calcite + SiO_2 = mélilite + CO_2), la composition dévie jusqu'à la limite des liquidus silicaté et carbonaté (Figure 1.18B).

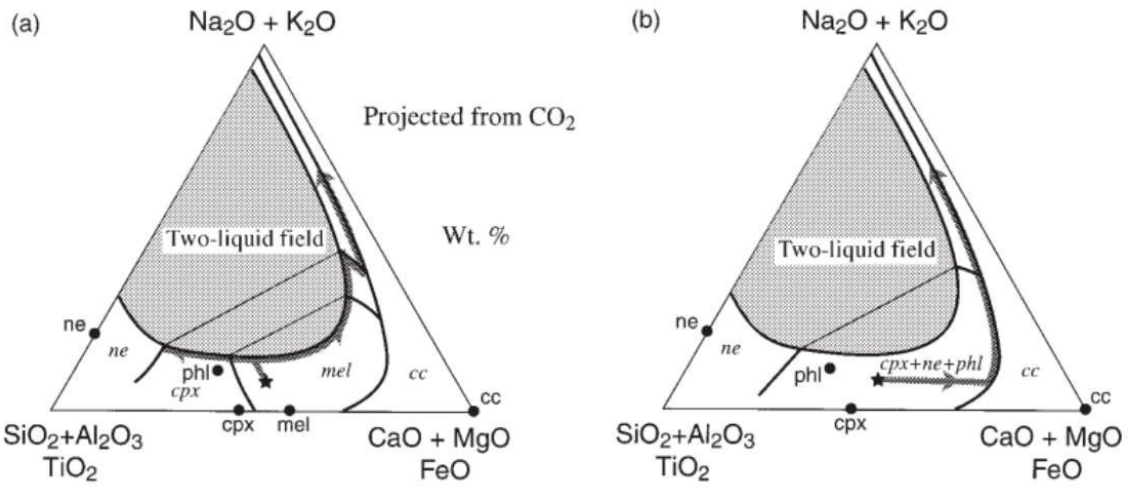


Figure 1.18 – Évolutions hypothétiques d'un liquide résiduel silicaté riche en alcalin selon la stabilité de la mélilite (Veksler et al. (1998)). (a) Cas où le felspathoïde est stable : le liquide atteint la lacune de miscibilité. (b) Cas où le felspathoïde est instable : le liquide évolue jusqu'à la limite des liquidus silicaté et carbonaté. Abréviations : ne ⇔ nepheline, phl ⇔ phlogopite, cpx ⇔ clinopyroxène, mel ⇔ melilite, cc ⇔ calcite. Les caractères en italique correspondent au domaine du liquidus.

1.3.4. Synthèse des principaux processus de pétrogenèse

Le Tableau 1.1 et la Figure 1.19 résument les différentes modalités de génération de magmas carbonatés aux profondeurs de l'interface lithosphère/asthénosphère précédemment discutées. Concernant la chimie des liquides carbonatés primaires, celle-ci est contrainte par la nature des protolithes (*e.g.* composition péridotitique appauvrie + CO_2 → Ca# ∈ [40, 60], composition silicatée alcaline + CO_2 → Ca# > 70). Ensuite, en remontant vers la surface et selon des réactions de métasomatisme ou par cristallisation fractionnée (en longeant la lacune de miscibilité et/ou le liquidus carbonaté), ces liquides s'enrichissent respectivement en calcium ou en alcalin. Le métasomatisme tardif (*e.g. wherlitisation* et *fénitisation*) et l'altération en surface (détaillés dans le paragraphe 1.4.5) expliquent la diversité des carbonatites des enregistrements géologiques.

Indicatif	Processus de paragénèse	Pression	Protolithe	Chimie du liquide carbonaté primaire
0 - non représenté	Fusion partielle	2-10 GPa	Harburgite + CO_2	Ca# ∈ [40, 60] Na# < 0.25
-	-	< 2.5 GPa	Lherzolite + CO_2	Ca# ~ 50 & Na# ~ 15
1	Cristallisation fractionnée + Démixtion	~ 1 GPa	Néphélinite + CO_2	Ca# ~ 70 & Na+K# ~ 10
2	Cristallisation fractionnée + Démixtion	< 1.5 GPa	Mélilitolite + CO_2	Ca# ~ 70 & Na+K# ~ 10
3	Cristallisation fractionnée	> 1.5 GPa	Mélilitolite + CO_2	Ca# ~ 90 & Na+K# ~ 10
4	Cristallisation fractionnée	0.1 GPa	Néphélinite + H_2O	Ca# ~ 75* & Na# ~ 25*

Tableau 1.1 – Synthèse des principaux processus de pétrogénèse à l'origine de la production de magmas carbonatés à la limite lithosphère asthénosphère. Ca# et Na# correspondent aux rapports CaO : CaO + MgO + FeO + Na_2O + K_2O et (Na_2O + K_2O): CaO + MgO + FeO + Na_2O + K_2O, à l'exception des estimations marquées d'un astérisque où Ca# ⇔ CaO : CaO + Na_2O et Na# ⇔ Na2O : CaO + Na_2O.

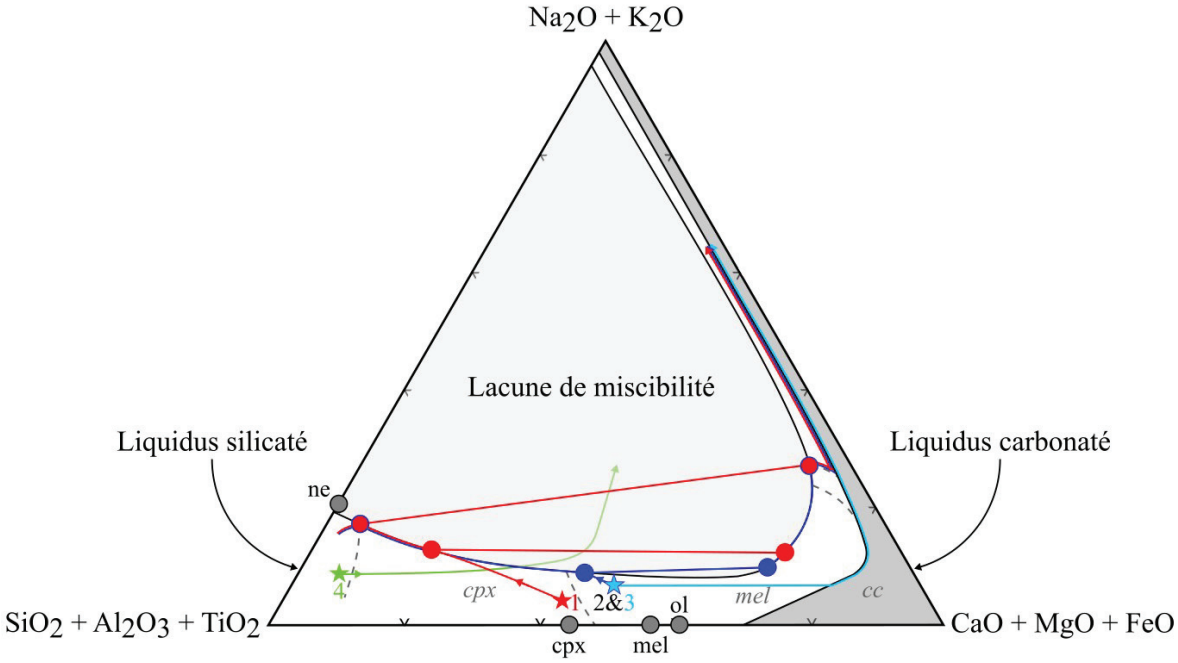


Figure 1.19 – Diagramme ternaire synthétisant la production et l'évolution compositionnelle de magmas carbonatés obtenus à partir de compositions silicatées alcalines riches en CO_2 par cristallisation fractionnée avec démixtion (1) et (2) ou sans (3) et (4). Les étoiles (1) et (4) correspondent à la composition de départ de type néphélinite, les étoiles (2) et (3) à une composition initiale de type mélilitolite. Les flèches et les cercles représentent respectivement l'évolution de la composition des liquides lors de leur cristallisation fractionnée (avec ou sans démixtion) et la composition des liquides conjugués produits par démixtion. La composition des liquides carbonatés produits par démixtion s'écarte de la lacune de miscibilité uniquement si ces derniers sont physiquement séparés des liquides silicatés. Abréviations : ne ⇔ nepheline, cpx ⇔ clinopyroxène, mel ⇔ melilite, ol ⇔ olivine, cc ⇔ calcite. Les caractères en italique correspondent au domaine du liquidus.

1.4. Quelles sont les propriétés des magmas carbonatés ?

Les propriétés macroscopiques des matériaux découlent directement de leur structure chimique (*i.e.* arrangement des atomes et nature de leur interaction). Nos objets d'étude résultent de la combinaison d'anions de carbonate CO_3^{2-} et de cations métalliques (*e.g.* Ca, Mg, Fe). Comme l'électronégativité de l'oxygène (*i.e.* 3.44 sur l'échelle de Pauling) est supérieure à celle du carbone (*i.e.* 2.55), ce dernier est l'atome central de l'anion. La construction de la structure de Lewis et la théorie des répulsions des paires électroniques de la couche de valence (*i.e.* 1 atome de carbone lié à 3 atomes d'oxygène ⇔ AX_3) nous renseignent sur la géométrie trigonale plane de cette molécule (*i.e.* angle de liaisons égal à 120°).

Les types de liaisons mis en jeu sont contraints par la structure ionique des atomes et l'interaction de leurs orbitales. Le carbone et l'oxygène disposent de 6 et 8 électrons ($1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ et $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$) respectivement. Aux conditions qui nous intéressent le carbone s'hybride en sp^2 (Lobanov et al. (2017)) de sorte que $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ deviennent $1s^2\ (2sp^2)^3\ 2p_z^1$. Concernant les oxygènes, deux modèles sont utilisés dans la littérature. Lorsque l'oxygène garde sa structure $1s^2\ 2s^2\ (2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1)$, des liaisons σ se construisent entre les $2sp^2$ du carbone et les $2p_y$ de l'oxygène (*e.g.* Ladd et al. (1964) et Jones et al. (2013) – Figure 1.20A). Si l'oxygène est également hybridé en sp^2, ces liaisons σ résultent de l'interaction des $(2sp^2)^3$ du carbone et de l'oxygène (*e.g.* Pople (1963) et Boulard et al. (2015) – Figure 1.20B). Indépendamment de l'état d'hybridation de l'oxygène, des liaisons π se forment entre les $2p_z$ résiduelles des deux atomes et sont disposées de part et d'autre du plan de la molécule (en rouge sur les Figure 1.20A et B).

Cette caractéristique est fondamentale pour la structure des liquides carbonatés. En effet, comme l'anion de carbonate ne dispose plus que d'orbitales non appariées dans le plan de la molécule, la génération de liaisons covalentes intermoléculaires est impossible : les anions + cations sont liés entre eux via des attractions coulombiennes. Les magmas carbonatés sont donc des liquides ioniques de structure nettement distincte des polymères silicatés (Figure 1.20C).

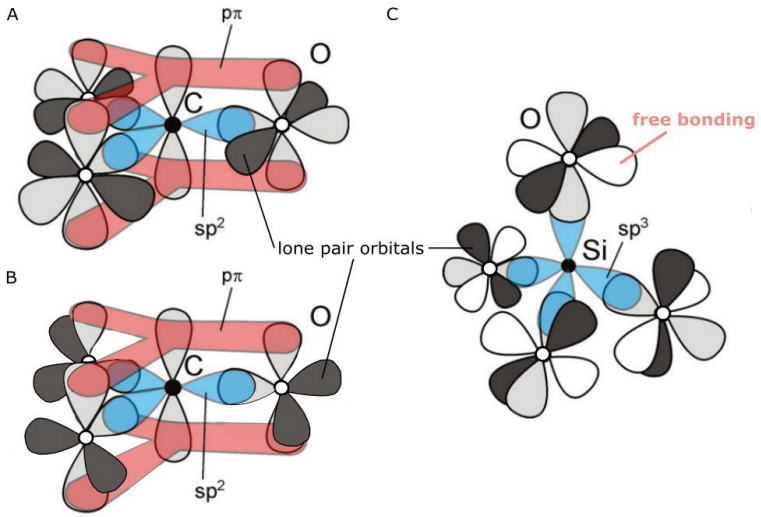


Figure 1.20 – Configuration électronique et liaisons (σ et π) des groupements CO_3^{2-} et SiO_4^{4-} (complétée d'après Jones et al. (2013)). (a) Cas où le carbone est hybridé. (b) Cas où les atomes de carbone et d'oxygènes sont hybridés. Dans (a) et (b), les liaisons π et les orbitales non appareillées sont dans des plans parallèles à la molécule et empêchent la création de liaisons covalentes entre les anions de carbonates. (c) Contrairement aux situations précédentes, SiO_4^{4-} dispose d'orbitales non appareillées capable de générer des liaisons covalentes et par extension des structures polymérisées.

La faible cohésion des molécules de carbonates entre elles est responsable des propriétés atypiques des magmas carbonatés. Les paragraphes suivants décrivent brièvement les grandeurs de viscosité, densité, et mouillabilité, qui impactent les processus de migration des magmas à l'intérieur du globe, ainsi que de conductivité électrique, qui module leur détection géophysique.

1.4.1. Viscosité

La viscosité (η) décrit la résistance d'un fluide à l'écoulement. Pour des liquides ou magmas sous conditions extrêmes, cette propriété peut être mesurée expérimentalement par viscométrie de chute de bille. En effet, en déterminant la vitesse de chute d'une bille dense dans un liquide de densité connue, il est possible grâce à loi de Stokes de déduire la viscosité de ce dernier. Ces mesures peuvent être obtenues à partir de séries d'expériences de trempe en piston cylindre. Cependant, cette approche est limitée aux liquides visqueux (*e.g.* magmas silicatés). En effet, les observations nécessitent des échantillons suffisamment longs et des chutes de bille lentes afin d'estimer des distances parcourues avec des résolutions temporelles de l'ordre de quelques minutes à quelques heures. L'émergence des sources synchrotron et des techniques d'imagerie rapide a ouvert la voie à des mesures *in-situ* sur les magmas carbonatés, très peu visqueux.

La Figure 1.21 compile et synthétise les mesures de viscosités obtenues sur les liquides carbonatés.

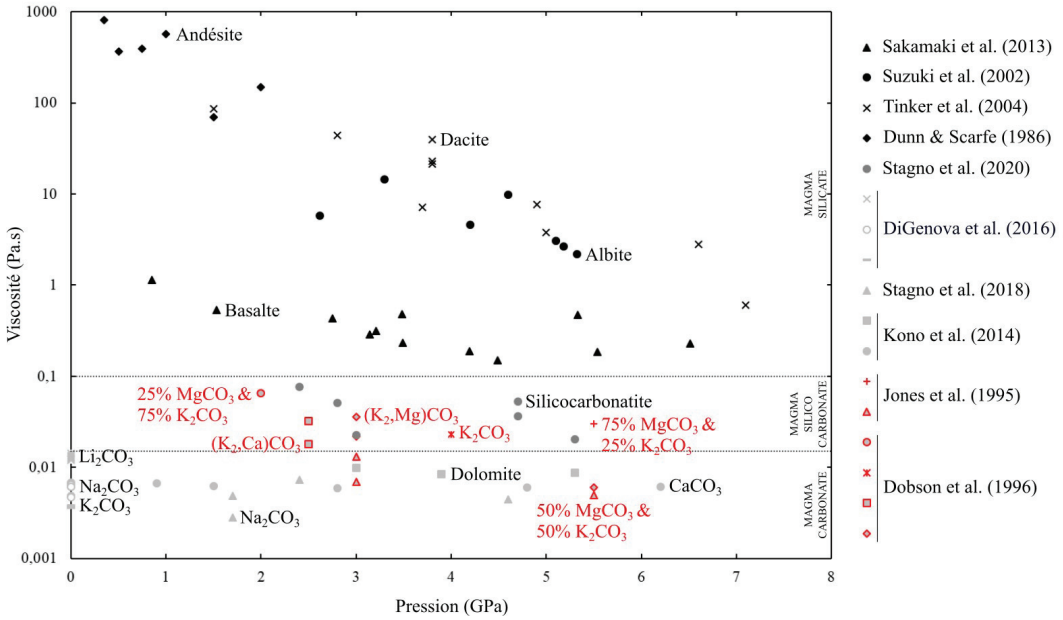


Figure 1.21 – Viscosité de magmas silicatés (polymérisés), silico-carbonatés et carbonatés (ioniques) pour des pressions sublithosphériques (synthétisée d'après Kono et al. (2018) et Stagno et al. (2020)). A l'exception des données de DiGenova et al. (2016), qui ont été obtenues à l'aide d'un rhéomètre, les mesures proviennent d'expériences de viscométrie de chute de bille.

Les liquides carbonatés présentent donc, aux conditions du manteau supérieur, des viscosités nettement inférieures (entre 0.001 et 0.01 Pa.s) à celles des magmas silicatés (entre 0.1 et 1000 Pa.s).

Une distinction supplémentaire peut être faite au sein des différents magmas carbonatés. En effet, Stagno et al. (2020) ont réalisé des expériences sur des liquides transitionnels silicocarbonatés (*i.e.* 18.28 wt.% SiO_2) et leurs résultats s'insèrent parfaitement entre les basaltes et les mesures récentes sur les carbonates. Les valeurs pionnières de Jones et al. (1995) et Dobson et al. (1996) pour les Mg-K-Ca carbonates (en rouge sur le graphique) sont légèrement supérieures aux estimations actuelles. Néanmoins, malgré cet écart, induit par la plus faible résolution temporelle de leurs études (~ quelques dizaines d'images par seconde contre plusieurs milliers aujourd'hui), les viscosités mesurées sur ces liquides restent distinctes de celles des silicates.

1.4.2. Densité

Le second facteur qui influence la mobilité des magmas est leur densité (ρ). Plus précisément, leur contraste de densité avec les roches du manteau encaissant détermine leur flottabilité et leur distribution à l'intérieur du globe. Plusieurs méthodes expérimentales permettent une estimation de cette propriété sous conditions extrêmes : i) la méthode *sink-float* encadre la valeur de densité à partir de la flottaison ou submersion dans le liquide d'un ou plusieurs marqueurs, de densité connue et de point de fusion élevé ; ii) la méthode par absorption des rayons X impulsée par le développement des sources synchrotron repose sur la loi de Beer-Lambert. La densité d'un échantillon de composition et d'épaisseur connue est estimée à partir de profils d'atténuation ; iii) la volumétrie par tomographie des rayons X permet de suivre l'évolution du volume et donc de la densité en fonction des contraintes de pression et température ; iv) enfin, l'étude de la structure locale du liquide par diffusion des rayons X contribue à la détermination de la densité atomique moyenne et par extension la densité macroscopique.

La Figure 1.22 présente les densités obtenues expérimentalement (✳, -, ✕, ●) ou par simulations numériques (+, ▲, ●, ▲, ■), pour des liquides de composition Mg-K-Ca-Sr-Ba carbonates et une péridotite carbonatée (○). Les densités des liquides carbonatés proches des compositions naturelles apparaissent nettement inférieures à celles du modèle PREM (Dziewonski & Anderson (1981)). Plus précisément, entre 0.5 et 5 GPa, les valeurs sont comprises entre 2.2 et 2.8 g/cm^3. Il en est de même pour celle de la péridotite carbonatée de composition (45.5 wt.% SiO_2 + 3.6 Al_2O_3 + 8.0 FeO + 37.1 MgO + 3.1 CaO + 2.7 CO_2), dont les valeurs s'échelonnent entre 2.6 et 3.0 g/cm^3. Bien que certaines de ces estimations aient été établies pour des températures légèrement supérieures au géotherme (*i.e.* jusqu'à 1500 et 1850 °C pour les expériences et les simulations numériques respectivement), les conclusions précédentes restent valides car les variations de densité avec la température sont relativement faibles (*e.g.* 0.3 g/cm^3 pour un delta de 1100 °C – Hurt & Wolf. (2018)). Les magmas carbonatés possèdent donc des densités inférieures de 0.3 à 1.10 g/cm^3 par rapport au manteau environnant ce qui se traduit par une flottabilité positive et une mobilité efficace de ces liquides.

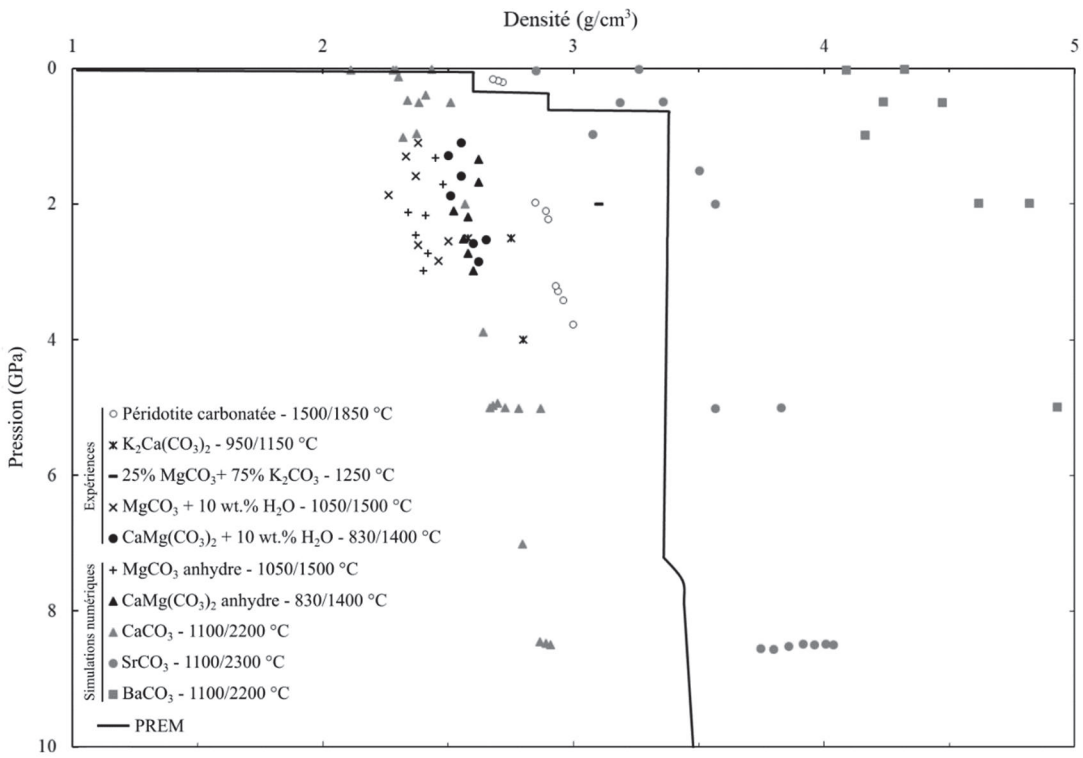


Figure 1.22 – Comparaison des densités de liquides et d'une péridotite carbonatée (compilée d'après Dobson et al. (1996) – sink/float, Ritter et al. (2020) – absorption/simulations numériques, Hurt & Wolf. (2018) – simulations numériques, et Sakamaki et al. (2011) – absorption) à celle estimée par le modèle PREM (Dziewonski & Anderson (1981)).

1.4.3. Angle de mouillabilité

La mouillabilité d'un liquide définit sa capacité à s'écouler le long d'interfaces. Cette propriété est contrainte par l'angle de contact θ formé entre les deux interfaces liquide-solide aux jonctions triple solide-solide-liquide (Figure 1.23A). Ce dernier est indépendant de la fraction de liquide et dépend de la nature des cristaux et des fluides mis en jeu.

Dans le cas d'une matrice monominérale, 60 ° définit l'angle limite entre le régime mouillant (où le liquide forme un réseau interconnecté – Figure 1.23B) et le régime non-mouillant (où le liquide est présent sous forme de poches isolées aux joints de grains – Figure 1.23C). Dans cette dernière configuration, un film à la jonction des cristaux est observé uniquement si une fraction de liquide critique est dépassée. Pour des assemblages composés de plusieurs minéraux, la capacité de mouillage d'un liquide à travers celui-ci est plus complexe. Néanmoins, si un minéral est présent en proportion supérieure à 80 %, l'angle de contact reste contrôlé par ce pôle dominant.

Comme l'olivine est le minéral majoritaire des roches du manteau, plusieurs études se sont intéressées à son angle de mouillabilité θ avec des liquides carbonatés. Hunter & McKenzie (1989) estiment un angle de contact de 28 ° ± 0.5 ° pour un liquide dolomitique ($CaMg(CO_3)_2$) dans une matrice d'olivines, à partir d'une centaine de mesures basées sur des images MEB d'un produit d'expérience de fusion à 3 GPa/1100-1300 °C et pour des tailles de grains (Ø) inférieures à 30 µm. De plus, ces auteurs soulignent que les quelques angles de mouillabilité obtenus pour des assemblages olivine-orthopyroxène et olivine-grenat sont inférieurs à 60 °.

Brenan & Watson[3] et Minarik & Watson (1995) se sont quant à eux penchés sur les compositions alcalines Na_2CO_3 et K_2CO_3. Leurs expériences à 1 GPa – 1300 °C montrent des angles de contact de 25-30 ° dans des *dunites* synthétiques (Ø < 63 µm) et la formation d'un réseau interconnecté jusqu'à des fractions liquides égales à 0.05 wt.%. Enfin, plus récemment, Ghosh et al. (2015) ont pu observer à partir d'une péridotite carbonatée (5.0 wt.% CO_2) qu'un liquide magnésio-carbonaté établissait des angles d'environ 30 ° avec une matrice composée de grenats-olivines-orthopyroxènes. Leurs différentes mesures entre 13.5 et 20 GPa à 1550 °C permettent également de mettre en évidence l'invariabilité de l'angle de contact en fonction de la pression.

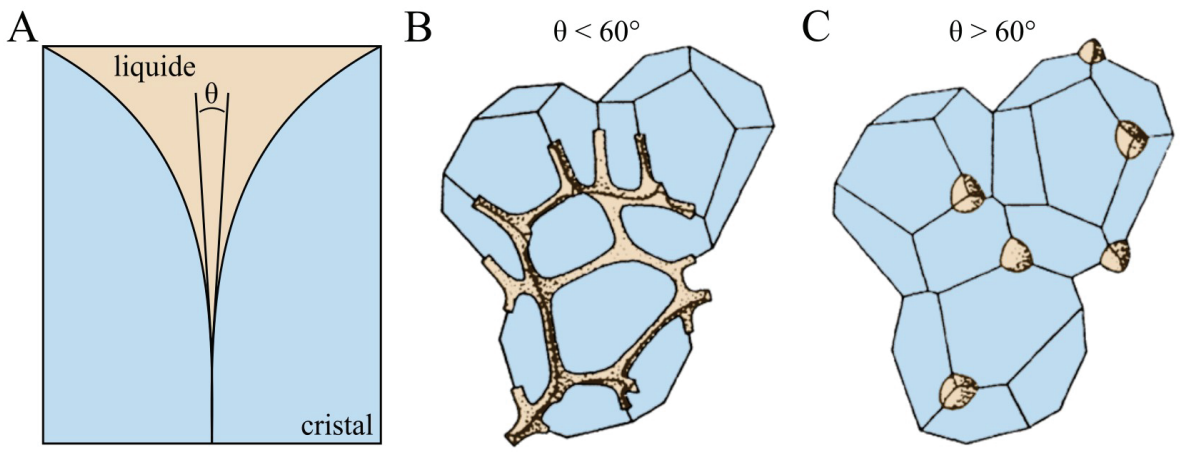


Figure 1.23 – Distribution des liquides dans un système partiellement fondu (complétée d'après Laporte et al. (1997)). (a) Représentation de l'angle de contact (θ) du liquide avec les cristaux. (b) Cas d'un liquide mouillant (θ < 60 °) générant un réseau interconnecté. (c) Cas d'un liquide non mouillant (θ > 60 °) présent uniquement aux joints de grains.

Aux conditions du manteau supérieur et pour de faibles taux de fusion, les magmas carbonatés présentent donc des angles de mouillabilité faibles et une connectivité importante le long des grains. Cette capacité de mouillage remarquable renforce leur forte mobilité, préalablement mise en lumière par leurs faibles viscosités et densités.

1.4.4. Conductivité électrique

La conductivité électrique (σ) définit la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique.

Les valeurs de conductivité électrique d'un manteau supérieur anhydre sont comprises entre 0.0001 et 0.01 $S.m^{-1}$ et varient positivement avec la température (une synthèse des mesures expérimentales sur les principaux minéraux du manteau est proposée par Yoshino (2010)). Cependant, les observations géophysiques par magnétotellurie (*e.g.* MELT experiment – Team TMS (1998)) révèlent des zones stables et étendues à haute conductivité électrique (*i.e.* > 0.1 $S.m^{-1}$) qui ne peuvent être expliquées qu'en faisant intervenir une phase conductrice.

Plusieurs propositions ont été avancées pour répondre à cette problématique à l'instar de la présence d'olivines hydratées ou de magmas silicatés. Leurs conductivités électriques correspondent aux courbes bleues et vertes, respectivement, de la Figure 1.24A. L'hypothèse des olivines hydratées est encore débattue à cause de valeurs divergentes, des modes de

[3] Communication personnelle à Hunter & McKenzie (1989)

conduction complexes mis en jeu et des teneurs importantes en H_2O nécessaires. Concernant les magmas silicatés (conductivité électrique, contrôlée par le nombre et la nature des porteurs de charges, comprise entre 10^{-2} et 10^{1} $S.m^{-1}$), comme leur production nécessite des températures élevées et une proportion d'H_2O conséquente, ils ne sont pas pressentis pour incarner cette phase conductrice étant donné les volumes mobilisés. L'intérêt récent porté aux magmas carbonatés et leur importante capacité de mouillage (*i.e.* capacité à modifier les propriétés magnétotelluriques à grande échelle), les ont progressivement identifiés comme candidats préférentiels.

Les conductivités électriques sont mesurées expérimentalement à partir de l'impédance (*e.g.* résistance + inductance) du matériau soumis à un courant alternatif. Pour les données sur les Li-Na-K-Ca carbonates (en rouge sur la Figure 1.24A), Gaillard et al. (2008) ont extrapolé des mesures réalisées à pression ambiante aux conditions du manteau. Ces auteurs supposent en effet une faible variabilité de la conductivité électrique avec la pression et selon la composition et la température par similitude avec la propriété de viscosité. Sifré et al. (2014) ont pour leur part relevé le défi d'effectuer ces mesures sous pression en incorporant des électrodes dans une presse piston cylindre et ont ainsi pu déterminer la conductivité électrique des premiers produits de fusion de péridotites carbonatées et hydratées à 3 GPa (en orange sur la Figure 1.24A).

Ces liquides carbonatés présentent des conductivités électriques comprises entre 20 et 300 $S.m^{-1}$ (*i.e.* 3 à 5 ordres de grandeurs de plus que les précédentes hypothèses) et peuvent par conséquent aisément expliquer les anomalies supérieures à 0.1 $S.m^{-1}$ du manteau. Pour une asthénosphère sous la ride océanique du Pacifique, Gaillard et al. (2008) proposaient par exemple en première estimation la contribution de 0.035 à 0.35 % de carbonatites à un système anhydre composé d'olivines. Toutefois, les liquides carbonatés restent probablement rarement purs à l'échelle du manteau et des temps géologiques. La composition intermédiaire, entre les liquides silicatés et les carbonatites pures, discutée par Sifré et al. (2014) semble alors la plus adéquate et témoignerait de l'abondance des magmas carbonatés en profondeur.

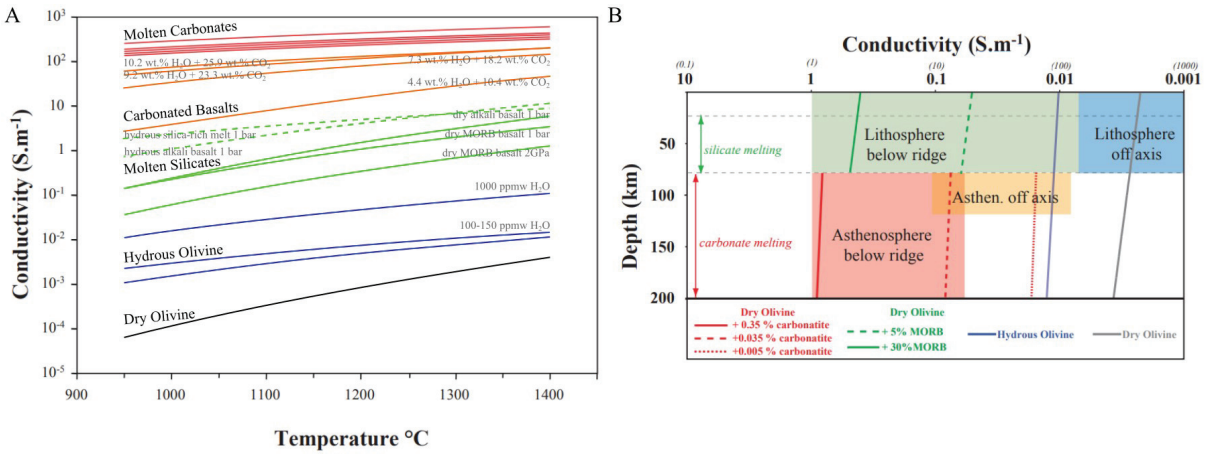


Figure 1.24 – (a) Conductivités électriques des phases conductrices proposées afin d'expliquer les observations géophysiques positives (modifiée d'après Gaillard et al (2008) et complétée avec Sifré et al. (2014)). (b) Les conductivités électriques de l'asthénosphère sous la ride océanique du Pacifique peuvent être expliquées par la présence de liquides carbonatés en faibles proportions (Gaillard et al (2008)).

1.4.5. Comment réagissent ces liquides et les roches environnantes ?

Les paragraphes précédents décrivent l'impact de propriétés dynamiques et géométriques (*i.e.* η, ρ, θ) sur le transport physique des magmas carbonatés et mettent en lumière un déplacement efficace entre les grains des roches du manteau. D'un point de vue chimique, leurs angles de mouillabilité faibles et facilités de migration prédisposent nos liquides à des interactions surfaciques conséquentes (potentiellement hors-équilibre) avec les minéraux de l'encaissant. Cette importante réactivité modifie la chimie de ce dernier mais aussi celle des magmas carbonatés et contrôle la composition des enregistrements géologiques. Ce paragraphe aborde brièvement les réactions métasomatiques affectant les derniers stades magmatiques (*e.g.* décarbonation/*wherlitisation* et *fénitisation*) et post-cristallisation (*e.g.* altération en surface par les eaux météoriques) et discute de leurs impacts sur la nature et la distribution des carbonatites en surface.

Le paragraphe 1.3.1 a introduit les réactions de décarbonation/*wherlitisation*. Celles-ci définissent la limite de stabilité supérieure des magmas carbonatés et agissent comme une barrière chimique à leur migration vers la surface. Plus en détail, aux profondeurs du *ledge*, les magmas dolomitiques réagissent avec les orthopyroxènes du manteau et la cristallisation d'olivines et clinopyroxènes secondaires au détriment de ces derniers transforme progressivement les assemblages de type *harzburgite* et *lherzolite* en *wherlite*. En complément de ces transformations minéralogiques, ces réactions s'accompagnent d'un dégazage de $CO_{2(g)}$. Concernant l'évolution chimique des magmas carbonatés, Dalton & Wood (1993) ont démontré expérimentalement que les liquides initialement riches en magnésium devenaient de plus en plus calciques lors de leur ascension par réaction avec les orthopyroxènes du manteau. Une simulation à partir de leurs données estime notamment la proportion maximale de calcium dans un liquide carbonaté à l'équilibre avec une *wherlite* à Ca#[4] = 0.957 pour 1.5 GPa/1150 °C.

Les réactions induites par le *ledge*, peuvent donc transformer et consommer intégralement les magmas carbonatés à l'équilibre avec le manteau. Plusieurs scénarii ont été proposés pour l'extraction des liquides carbonatés vers la surface : i) une remontée rapide hors équilibre (Dalton & Presnall (1998)) ; ii) le passage au travers d'un conduit « tapissé » de *wherlite* métasomatique (Harmer & Gittins (1997)) ; iii) la stabilisation à haute température des magmas, qui évitent ainsi le *ledge* et s'enrichissent en Ca (Ca# = 0.95) par réaction avec les clinopyroxènes lors de la décompression (Hammouda et al. (2014)).

Ces réactions et leur impact sur le transport physique sont au centre de cette thèse et seront discutés plus en détail dans la partie 5.

La *fénitisation* est définie comme le processus au cours duquel les magmas carbonatés (et/ou les magmas alcalins pauvres en silice) libèrent, lors de leur refroidissement, un fluide riche en alcalin (*e.g.* Na, K) dans l'encaissant, et modifient sa composition (les *fénites* sont riches en feldspaths + clinopyroxènes alcalins et amphiboles). Cette réaction génère donc un appauvrissement en alcalin et un enrichissement en éléments Si et Al des magmas (Figure

[4] Ca# = CaO : CaO + MgO + (FeO+MnO)

1.25A). Une synthèse des processus de *fénitisation* associés aux carbonatites est proposée par Eliott et al. (2018). L'intensité de ce métasomatisme, qui affecte des distances centimétriques à kilométriques, dépend des conditions P/T, de la nature du fluide et des roches affectées, du mécanisme d'intrusion du liquide (percolation ou fracturation/bréchification) et diminue avec la distance à la source.

Cette réaction ne sera pas discutée davantage dans ce manuscrit mais pourrait expliquer la perte des marqueurs alcalins présents initialement dans les magmas carbonatés et la prédominance des minéraux de calcite et dolomite dans les enregistrements géologiques.

Enfin, Zaitsev & Keller (2006) ont montré que la minéralogie des *natrocarbonatites* de l'*Oldoinyo Lengai* étaient instables aux conditions atmosphériques et rapidement altérées (< 2 h – Figure 1.25B). Plusieurs mécanismes sont à l'origine de la formation de nouveaux minéraux : i) la sublimation de gaz chauds pendant le refroidissement ; ii) l'interaction avec les pluies météoriques ; iii) l'activité et la nature des fumerolles (température entre 49 et 312 °C – $CO_{2(g)}$-$H_2O_{(g)}$ avec des traces d'$H_{2(g)}$, $CO_{(g)}$, $H_2S_{(g)}$, $HCl_{(g)}$, $HF_{(g)}$ et $CH_{4(g)}$).

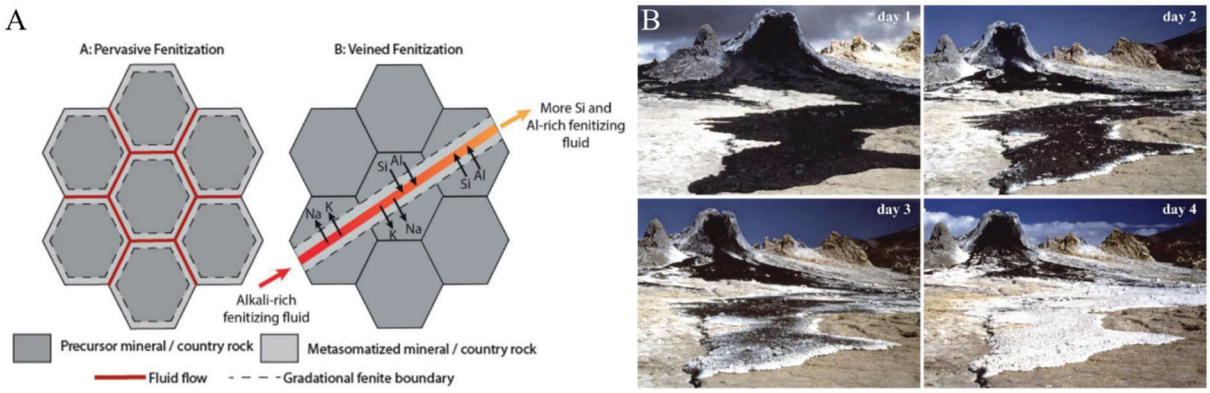


Figure 1.25 – Plusieurs réactions métasomatiques et altérations tardives affectent la chimie et la distribution des carbonatites. (a) Schéma présentant deux modes de fénitisation du manteau par un magma carbonaté (construite d'après Elliot et al. (2018) et Kamenetsky et al. (2021)). Lors de ce processus, les échanges cationiques appauvrissent le magma en éléments alcalins. (b) Séquence photographique (D. Szczepanski) illustrant l'altération rapide des laves de l'Oldoinyo Lengai par sublimation, les pluies météoritiques et les fumerolles (Zaitsev & Keller (2006)).

L'évolution post-génération des magmas carbonatés est donc complexe et induit une importante variabilité compositionnelle de ces magmas.

1.5. Comment reproduire la migration d'un magma en laboratoire ?

Les magmas carbonatés ont donc des propriétés uniques clairement distinctes des très répandus liquides silicatés, qui proviennent de leur structure ionique non polymérisée. A cause de la faible cohésion entre les molécules de carbonate, ces magmas ont des viscosités très faibles. Cette importante mobilité est renforcée par des angles de mouillabilité faibles et des densités inférieures à celle de leur milieu environnant. Par conséquent, ces liquides doivent former des réseaux interconnectés et être extraits efficacement à leur milieu d'origine, et ce à des fractions de liquide faibles. D'un point de vue chimique, cette importante connectivité le long des grains implique des surfaces d'échange importantes, ce qui fait de ces liquides de forts agents métasomatiques.

Cependant, des observations géophysiques et modèles expérimentaux (*e.g.* Presnall & Gudfinnson (2005), Team TMS (1998), Hammouda et al. (2020)) suggèrent que les zones de fusion partielle associées s'étendent dans le manteau terrestre sous forme de couches kilométriques stables, ce qui semble aller à l'encontre de cette grande mobilité. De plus, l'abondance potentielle des liquides carbonatés en profondeur contraste avec la faible représentativité des laves qui en découlent en surface.

L'objectif de cette thèse est de contraindre la localisation et le transport des magmas carbonatés dans le manteau supérieur terrestre avec une approche expérimentale, qui combine techniques de microanalyses et expériences hautes pressions. Plus spécifiquement, ces travaux se proposent de fournir des éléments de réponse aux problématiques de migration des liquides carbonatés à l'interface lithosphère/asthénosphère (*i.e.* limite de stabilité supérieure des carbonates). Le premier volet est consacré à la quantification cinétique du transport physique et est abordé par le suivi en temps réel d'expériences d'imprégnation sous conditions extrêmes par tomographie d'absorption des rayons X résolue en temps. Ensuite, l'importante réactivité de ces magmas avec l'encaissant ainsi que l'impact de celle-ci sur la composition des liquides résiduels sont traités par des expériences haute pression/haute température avec une caractérisation microanalytique *post-mortem* des échantillons. La mise en relation de ces résultats permettra *in-fine* de construire des modèles de transport réactif.

Le Tableau 1.2 regroupe l'ensemble des expériences réalisées au cours de mon stage de Master 2 et de ma thèse et résume les analogues géologiques utilisés, la géométrie des échantillons et les contraintes (*i.e.* P, T, déformation) auxquelles ils ont été soumis. Ces paramètres sont discutés en détail dans les paragraphes suivants.

1.5.1. Principe des expériences

L'ensemble des expériences a été réalisé avec la même procédure. Tout d'abord l'échantillon est comprimé à froid jusqu'à la pression souhaitée puis un courant (contrôlé en tension) est appliqué au four résistif. La chaleur produite par effet Joule chauffe alors le système et initie la fusion de la nanopoudre de carbonate.

Pour les expériences de synthèse avec une caractérisation purement *ex-situ*, l'échantillon est ensuite maintenu à haute pression et haute température pendant l'intervalle de temps souhaité.

Concernant les expériences caractérisées *in-situ* avec la presse UToPEC, des séries de tomographies, en contraste d'absorption des rayons X, sont acquises pendant que l'échantillon est sous contraintes. Enfin, pour les expériences caractérisées *in-situ* avec la presse RoToPEC, la déformation est appliquée aux conditions P/T sélectionnées et les tomographies sont enregistrées après un refroidissement brutal de l'échantillon, qui stoppe la migration du carbonate. Si l'expérience se poursuit, l'assemblage est de nouveau chauffé.

En fin d'expérience, une trempe fige l'état du système et les échantillons sont préparés pour une caractérisation microanalytique *post-mortem* (chapitre 2.3).

L'ensemble des méthodes expérimentales et analytiques utilisées dans cette thèse est présenté dans la partie suivante (partie 2).

1.5.2. Choix des analogues géologiques

Afin de reproduire expérimentalement la migration d'un magma carbonaté en amont de la lithosphère, la première étape consiste en la sélection de matériaux pour représenter le liquide et la matrice solide dans laquelle ce dernier se déplacera. L'étude bibliographique relative aux différents mécanismes de production des magmas carbonatés et leur chimie résultante (chapitre 1.3), leur importante réactivité (paragraphe 1.4.5), ainsi que l'approche tomographique *in-situ* (chapitre 2.2) vont contraindre le choix de ces analogues.

En effet, pour identifier deux phases en tomographie par contraste d'absorption, il est nécessaire que celles-ci possèdent des coefficients d'atténuation différents (à l'énergie à laquelle elles sont imagées). Sous nos conditions expérimentales, *i.e.* échantillon encapsulé dans des joints transmetteur de pression et une énergie des rayons X centrée à 45 keV (bande passante de 4 keV), les carbonates et silicates naturels sont difficilement distinguables.

Deux options se présentent alors : « doper » le liquide carbonaté (*i.e.* choisir une composition de capacité d'atténuation des rayons X élevée) et conserver une matrice représentative des milieux naturels ou « doper » la matrice silicatée et étudier la migration d'un magma carbonaté de composition réaliste.

Les expériences présentées dans cette thèse constituent les premiers travaux de caractérisation de phénomènes dynamiques sous conditions extrêmes à l'aide de la presse UToPEC (paragraphe 2.1.1), nous avons donc choisi de travailler avec des chimies de carbonate simples et bien définies et des agrégats polycristallins représentatifs de la minéralogie des péridotites (composées d'olivines, orthopyroxènes, clinopyroxènes et oxydes).

Pour ces derniers, six assemblages ont été utilisés :

- Une matrice constituée à 100 % d'olivines triées à partir d'une péridotite San Carlos *20 expériences*[5]

[5] Une expérience ↔ assemblage présent dans au moins un compartiment des échantillons avec une géométrie « en sandwich » ou correspondant à la matrice solide mélangée (grossièrement ou finement) à une nanopoudre de carbonate.

- Une matrice constituée à 100 % d'orthopyroxènes triés à partir d'une péridotite San Carlos
  7 expériences
- Une matrice constituée à 100 % d'orthopyroxènes obtenus à partir de monocristaux (composition En_{85-90} – provenance inconnue)
  5 expériences
- Une matrice constituée à 100 % de clinopyroxènes obtenus à partir de monocristaux d'augite (provenance inconnue)
  3 expériences
- Une matrice biminérale composée de 50 % de clinopyroxènes (augite) et 50 % d'olivines (San Carlos)
  3 expériences
- Une matrice « brute » obtenue à partir d'une péridotite San Carlos non triée
  7 expériences

Concernant, les expériences pour lesquelles l'accent a été mis sur une composition réaliste du liquide carbonaté, nous avons choisi d'étudier son déplacement au travers de matrices constituées d'olivines synthétiques[6] riches en fer et deux assemblages ont été utilisés :

- Une matrice constituée à 100 % de Fa_{30}
  6 expériences
- Une matrice constituée à 100 % de Fa_{80}
  8 expériences

La confirmation d'identification et la composition de la majorité des minéraux sélectionnés optiquement ont été obtenues par spectroscopie Raman et comparaison à des articles de références (Huang et al. (2000) et Kuebler et al. (2006))[7]. Les assortiments ainsi définis ont ensuite été broyés dans un mortier puis tamisés manuellement selon trois gammes de maillage (150, 100 et 40 µm). La taille de grain majoritairement utilisée lors de nos expériences (> 85 %) est celle comprise entre 40 et 100 µm. En effet, de par les dimensions des capsules (~ 3 mm de hauteur et un diamètre interne de 1.5 ou 1.8 mm) et la taille minimale des objets distinguables sur les tomographies (~ 5 µm selon chaque direction), le choix de cet intervalle permet de constituer une matrice polycristalline avec une quantité de grains significative et des pores suffisamment conséquents pour être observables et quantifiables à l'aide de nos techniques de microanalyse. Une étape de changement d'échelle sera nécessaire pour transposer les résultats obtenus sur ces tailles de grains aux dimensions caractéristiques du manteau.

Concernant le choix des compositions des liquides carbonatés, le chapitre 1.3 et le paragraphe 1.4.5 témoignent de l'importante variabilité compositionnelle de ces magmas.

Les expériences caractérisées *in-situ* et avec les matrices représentatives des milieux naturels ont nécessité la sélection d'un liquide hautement absorbant. La majorité des expériences a donc

---

[6] Fa_{30} = Synthèse expérimentale à partir de poudre d'oxyde SiO_2 (CAS : inconnu), MgO (CAS : 1309-48-4), FeO (CAS : 1345-25-1) – 4GPa & 900°C – don de J.-P. Perrillat.
Fa_{80} = don de H.Takei.

[7] Malgré le soin apporté à cette étape, des impuretés (*i.e.* minéraux non souhaités ou oxydes incorporés par les ustensiles lors du chargement des capsules) peuvent être observés dans les montages expérimentaux.

été réalisée avec une nanopoudre de carbonate de baryum (*witherite* – $BaCO_3$ – CAS : 513-77-9 – Alfa Aesar), à l'exception de quelques tests utilisant des carbonates de calcium ou sodium. Bien que le baryum ne soit pas le cation métallique majoritaire des carbonates présents dans les enregistrements géologiques, de la *witherite* est observée sous forme de minéral trace dans les laves de l'*Oldoinyo Lengai* (Dawson et al. (1995)). De plus, malgré une densité plus importante que les Mg-K-Ca carbonates (Figure 1.22 – Hurt & Wolf (2018)), le carbonate de baryum est supposé être un bon analogue des carbonates naturels puisque la viscosité et l'angle de mouillabilité des carbonates sont faiblement impactés par la nature du cation métallique.

Pour étudier la migration d'un liquide carbonaté de composition plus proche des chimies naturelles, les différences de contraste entre les carbonates de calcium ($CaCO_3$ – CAS : 471-34-1 – Alfa Aesar) et sodium (Na_2CO_3 – CAS : 497-19-8 – Alfa Aesar) avec des matrices d'olivines riches en fer (*e.g.* Fa_{30} et Fa_{80}) ont été investiguées. Malgré un test avec une porosité plus importante (*i.e.* taille de grains 100-150 µm), il n'a pas été possible de distinguer le carbonate de calcium. Na_2CO_3 offrait quant à lui une absorption nettement différenciable de la matrice polycristalline et 6 expériences ont été réalisées avec cette nanopoudre. Bien que les modèles expérimentaux et l'analyse d'inclusions fluides suggèrent une production de magma primaire plus proche du pôle CaO (*e.g.* inclusions fluides du *Kerimasi* – $Na_2O + K_2O \sim 12$-22 wt.% et CaO ~ 43-33 wt.%), la composition du liquide peut par la suite s'enrichir en alcalin par cristallisation fractionnée (*e.g.* laves de l'*Oldoinyo Lengai* – $Na_2O + K_2O \sim 40$ wt.% et CaO ~ 15 wt.%). La caractérisation de la migration d'un carbonate de sodium au travers d'une matrice silicatée est donc pertinente pour notre problématique.

Les expériences de synthèse proposent plus de souplesse pour la sélection des matériaux de départ, de sorte que la majorité de celles-ci a été réalisée avec une nanopoudre de carbonate de calcium. Il s'agit de l'analogue le plus simple et le plus représentatif des carbonatites. En effet, les minéraux de calcite et dolomite prédominent dans les enregistrements géologiques (Kamenetsky et al. (2021)), les liquides produits par démixtion présentent entre 30 et 40 wt.% de CaO pour ~ 5 wt.% MgO (Weidendorfer & Asimow (2022)) et Hammouda et al. (2014) observent des liquides carbonatés riche en calcium (Ca# = 0.95) au-delà du *ledge* (par stabilisation à haute température).

Enfin, afin d'investiguer les magmas de composition dolomitique déterminée à plus basses profondeurs (*e.g.* Ca# = 0.45 à 7 GPa – Dalton & Presnall (1998)), une expérience a été construite avec un mélange de carbonate de magnésium et calcium en proportion 0.4 $MgCO_3$ + 0.6 $CaCO_3$. Cependant, la différence de granulométrie entre les poudres ($MgCO_3$ – CAS : 39409-82-0 – Acros Organics) et la fusion homogène mal contrainte de celles-ci qui en découle ont limité son investigation.

1.5.3. Géométrie de l'échantillon

Différentes géométries d'échantillon ont été explorées pour l'observation de la migration et la réactivité des liquides au travers de la matrice polycristalline : i) une fine couche de carbonate (*i.e.* entre 150 et 500 µm) est prise « en sandwich » entre deux couches de silicates – Figure 1.26A ; ii) des « amas » de carbonate sont incorporés grossièrement dans la matrice

polycristalline – Figure 1.26B ; iii) le carbonate est mélangé plus finement dans la poudre de silicate – Figure 1.26C.

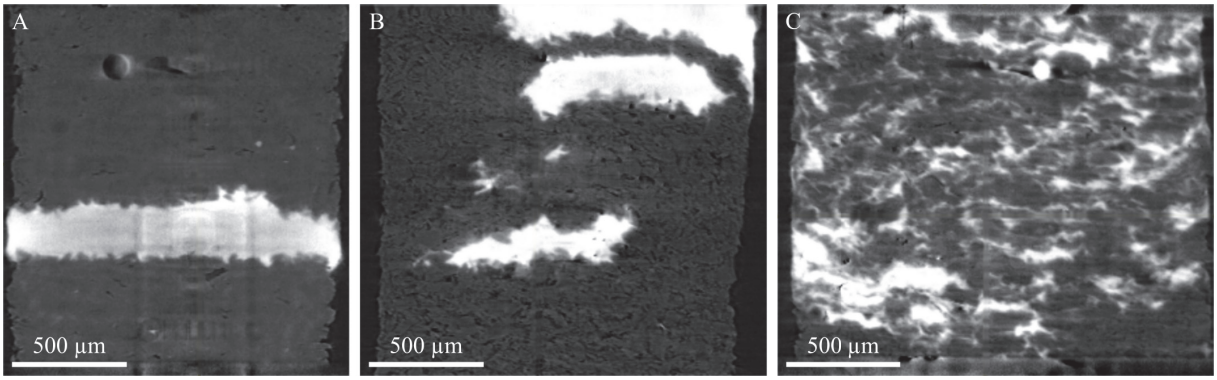


Figure 1.26 – Coupes verticales reconstruites, des échantillons BaCarb15, BaCarb6 et BaCarb12, et représentatives des trois géométries de départ préparées. (a) Sandwich. (b) Mélange grossier. (c) Mélange fin.

La géométrie « en sandwich », de par l'absence de carbonate dans la matrice à l'état initial s'est avérée la plus efficiente pour la détection et le suivi des liquides au cours du temps. Cette configuration est donc majoritairement représentée sur l'ensemble des expériences (*i.e.* 30 sur 40 expériences).

Les deux autres géométries ont été utilisées pour les expériences en conditions non-hydrostatiques en presse RoToPEC. Les 5 expériences présentant des « mélanges grossiers » n'ont pu aboutir à cause de problèmes techniques (*e.g.* enclumes conductrices mal isolées qui ne permettaient pas le chauffage de l'échantillon, rupture de la rondelle en plastique dur qui limite l'extrusion latérale) et ne sont par conséquent pas abordées dans ce manuscrit. Les « mélanges fins » correspondent à 4 expériences et 1 test de contraste d'absorption. Ce dernier n'était pas concluant et l'échantillon n'a pas été analysé *ex-situ*. Concernant les 4 expériences, leur géométrie complexe n'a pas permis de caractériser finement la migration du liquide carbonaté et l'impact de la déformation sur celle-ci. Elles ne sont donc pas décrites davantage.

1.5.4. Choix des conditions P, T, et déformation

L'interface lithosphère/asthénosphère se situe à des profondeurs de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres à la base des rifts et jusqu'à 250 km sous les cratons.

Pour reproduire ces conditions, les échantillons sont soumis à une pression initiale[8] entre 1.5 et 2.5 GPa, (*i.e.* 50 et 80 km de profondeur) et des températures comprises entre 800 et 1350 °C. Ces dernières sont légèrement inférieures à celles estimées pour le manteau supérieur terrestre et sont contraintes par les poudres synthétiques utilisées. En effet, l'important rapport surface/volume des nanopoudres leur confère des températures de fusion faibles (800°C pour nos carbonates). L'application de ces conditions de pression et température, de la presse à l'échantillon, est abordée en détail dans le chapitre 2.1.

[8] Contrairement aux expériences dédiées à une caractérisation *ex-situ* et réalisées à l'ILM, les expériences avec suivi *in-situ* effectuées au synchrotron SOLEIL ne permettent pas une régulation de la pression et les échantillons sont amenés à subir des décompressions lors des manipulations.

Enfin, comme la Terre est une planète tectoniquement active, animée de mouvements de convection, la déformation peut jouer un rôle important sur l'extraction des magmas. Kohlstedt & Holtzmann (2009) ont notamment mis en évidence le lien étroit entre la rhéologie du milieu imprégné (*i.e.* fragile ou ductile) et la géométrie des liquides (contrôlée par la déformation) avec les modes de migration des basaltes à l'aplomb des rides océaniques. La presse RoToPEC (paragraphe 2.1.2) permet d'imposer des contraintes de cisaillement sur les échantillons puis de les imager par tomographie d'absorption des rayons X. Lors d'une session synchrotron avec cette presse, 6 échantillons ont été déformés (rotation de l'enclume supérieure entre 40 et 90°) et les résultats de ces expériences sont présentés dans la partie 4.

Nom	Loc. manuscrit	Date de réalisation	Analogues géologique Carbonate (nanopoudre)	 Matrice silicatée	 Taille de grains	Géométrie	Presse	Pression d'huile (bar)	Puissance (W)	Pression intiale (GPa)	Evolution de la pression[1]	Température (°C)	Déformation rotation de l'enclume
BaCarb1	Parties 3&4	Février 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	465	360	2,27[0]		1060	-
CalCarb2	-[α]	Février 2019	$CaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	375	350/415/465	1,72[0]		1030/1220/1350	-
BaCarb3	Parties 3&4	Février 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	340	360/418/460	1,5[0]		1060/1230/1350	-
BaCarb4	Parties 3&4	Février 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	340	425	1,5[0]		1230	-
BaCarb5	-[β]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	RoToPEC	150/160	420	2,1	0,8/1,3/*2*	860	0,08°/s - 45°
BaCarb6	-[γ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange grossier	RoToPEC	*problème chauffage*					
BaCarb7	-[γ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange grossier	RoToPEC	*problème chauffage*					
BaCarb8	-[γ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange grossier	RoToPEC	*problème chauffage*					
BaCarb9	-[γ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange grossier	RoToPEC	*problème chauffage*					
BaCarb10	Partie 4	Avril 2019	$BaCO_3$	Augite	< 100µm	sandwich	RoToPEC	150	320/400/510	2,45	*0,55*	650/820/1040	non
BaCarb11	-[δ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange grossier	RoToPEC	*rupture du PEEK*					
BaCarb12	-[ε]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange fin	RoToPEC	120	335/358	1,65		680/730	0,05°/s - 45°
BaCarb13	-[δ]	Avril 2019	$BaCO_3$	Augite	< 100µm	sandwich	RoToPEC	*rupture du PEEK*					
BaCarb14	-[ε]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange fin	RoToPEC	150	346/410	2	1,2/*0,65*	700/840	0,05°/s - 45°
BaCarb15	Partie 4	Avril 2019	$BaCO_3$	Augite	< 100µm	sandwich	RoToPEC	135	300/350/400/450/500	1,5	*0,5*	600/710/820/920/1020	0,05°/s - 40°
BaCarb16	-[ε]	Avril 2019	$BaCO_3$	Olivine (SC)	< 100µm	mélange fin	RoToPEC	150	350	2,5	*0,22*	710	0,05°/s - 25° & 45°
BaCarb17	-[γ,ε]	Avril 2019	$BaCO_3$	50% Augite + 50% Olivine	< 100µm	mélange fin	RoToPEC	150	350	2	*0,6*	710	0,05°/s - 45° & 45°
CalCarb18	?	Janvier 2020	$CaCO_3$	50% Augite + 50% Olivine	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
MgCalCarb19	?	Janvier 2020	0,4 $MgCO_3$ + 0,6 $CaCO_3$	50% Augite + 50% Olivine	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
NaCarb20	-[α]	Décembre 2020	Na_2CO_3	Olivine (SC)	< 40µm	mélange fin	RoToPEC	100	300	1,25			non
CalCarb21	-[β]	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 100µm	sandwich	UToPEC	350	350/400/430/460	1,76	**1,61**/*0,65*	1030/1260/1350	-
CalCarb22	-[α]	Avril 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène	< 100µm	sandwich	UToPEC	350	350/400	1,57	**1,16**/*0,56*	1030/1170	-
NaCarb23	-[ζ]	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 40µm	sandwich	UToPEC	350	250/300	1,59	*0,23*	740/880	-
NaCarb24	-[ζ]	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 100µm	sandwich	UToPEC	350	250/275	1,57	*0,1*	740/810	-
NaCarb25	-[ζ]	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 100µm	sandwich	UToPEC	400	250/280/300	1,96	-[2]	740/820/880	-
BaCarb26	Partie 4	Avril 2021	$BaCO_3$	Orthopyroxène et Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	400	300/360/400	1,77	*0,97*	880/1060/1170	-
CalCarb27	-[δ]	Avril 2021	$CaCO_3$	Fa_{80} et Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	*rupture du PEEK*					
BaCarb28	Partie 4	Avril 2021	$BaCO_3$	Orthopyroxène et Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	400	300/360/400	1,85	*1,42*	880/1060/1170	-
CalCarb29	-[α]	Avril 2021	$CaCO_3$	Fa_{80} et Olivine (SC)	< 150µm	sandwich	UToPEC	400	300/360/400	1,93	*0,23*	880/1060/1170	-
BaCarb30	Partie 4	Avril 2021	$BaCO_3$	Orthopyroxène et Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	400	380	1,88		1110	-
NaCarb31	Partie 4	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 40µm	sandwich	UToPEC	400	270/300	1,93	*0,37*	790/880	-
NaCarb32	-[ζ]	Avril 2021	Na_2CO_3	Fa_{30} et Fa_{80}	< 40µm	sandwich	UToPEC	400	200/250/300	1,82	*0,83*	590/730/880	-
BaCarb33	Partie 4	Avril 2021	$BaCO_3$	Orthopyroxène et Olivine (SC)	< 100µm	sandwich	UToPEC	400	300/360	1,94	*1,03*	880/1060	-
CalCarb34	Partie 5	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
CalCarb35	Partie 5	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
CalCarb36	Partie 5	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
CalCarb37	-[δ]	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	*rupture du PEEK*					
CalCarb38	Partie 5	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
CalCarb39	Partie 5	Juillet 2021	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-
CalCarb40	Partie 5	Janvier 2022	$CaCO_3$	Orthopyroxène (SC) et San Carlos	< 100µm	sandwich	PE V4	200	350	1,74[0]	*pression d'huile régulée*	1030	-

[α] contraste entre le liquide et la matrice solide insuffisant
[β] fenêtre d'observation trop petite ou non optimale
[γ] problème de chauffage ou trop faible
[δ] rupture du PEEK
[ε] géométrie peu propice
[ζ] percolation constaté post-mortem mais non perceptible en µ-CT

(SC) signifie trié à partir d'une péridotite San Carlos
et <=> un compartiment de chaque
+ <=> mélange homogène dans les deux compartiments

[0] estimé d'après F7

[1] en italique <=> après quench // en gras <=> en fin d'expérience
[2] arrêt en cours d'expérience suite à un problème moteur

Tableau 1.2 - Résumé des caractéristiques relatives aux expériences réalisées dans le cadre de mon master 2 et de ma thèse (i.e. analogues géologiques utilisés, géométrie choisie, contraintes (P, T, déformation) appliquées). La 2ème colonne indique dans quelle(s) partie(s) celles-ci sont traitées

Partie 2 : Méthodes expérimentales et analytiques

Résumé de la partie

Dans cette partie nous présentons les outils expérimentaux et méthodes analytiques exploités au cours de cette thèse.

Afin de reproduire les conditions du manteau supérieur, trois presses Paris-Edimbourg ont été utilisées :

i) La presse UToPEC – dédiée à la tomographie résolue en temps et dont nos travaux associés constituent les premières expériences visant à caractériser l'écoulement rapide d'un fluide sous conditions extrêmes en 4D,

ii) La presse RoToPEC – qui permet d'appliquer une contrainte de torsion sur l'échantillon afin de quantifier l'impact de la déformation sur la migration des liquides,

iii) Une presse type V4 – utilisée pour les expériences de pétrologie sur la réactivité des magmas carbonatés avec les roches silicatées adjacentes.

Pendant cette thèse, trois temps de faisceau sur la ligne de lumière PSICHÉ du synchrotron SOLEIL ont été mis à profit pour quantifier la dynamique de migration des liquides carbonatés par tomographie d'absorption des rayons X. Cette technique de microanalyse permet la localisation et la caractérisation morphologique en 3D de phases minérales à forts contrastes d'atténuation et de densité.

Pour la presse UToPEC, les spécificités du faisceau X incident (*e.g.* sélection d'une bande passante réduite à partir d'une lumière blanche) de PSICHÉ et l'optimisation du dispositif expérimental (*e.g.* plateforme rotative et translatable, caméra ultra-rapide) permettent l'acquisition d'une tomographie (*i.e.* 900 radiographies sur 180° de rotation) en 0.5 à 1 s, offrant ainsi un suivi temporel 4D de nos échantillons avec des résolutions spatiales micrométriques.

Concernant la presse RoToPEC, la rotation conjointe des enclumes permet l'acquisition d'un volume 3D, avec des résolutions spatiales similaires, en vingt minutes.

Les échantillons récupérés après trempe sont analysés par microscopie électronique et spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde ainsi que par spectroscopie Raman. Ces méthodes analytiques nous renseignent sur la chimie et la minéralogie des phases en présence avec des résolutions micrométriques et sont par conséquent les techniques privilégiées pour étudier les processus de réactivité chimique.

Sommaire :

2.1. LES OUTILS DE HAUTE PRESSION – LES PRESSES PARIS-EDIMBOURG **56**

2.2. MÉTHODES D'ANALYSE *IN-SITU* PAR TOMOGRAPHIE D'ABSORPTION DES RAYONS X **62**

2.3. MÉTHODES D'ANALYSE *EX-SITU* **74**

2.1. Les outils de haute pression – Les presses Paris-Edimbourg

Les appareillages utilisés dans les domaines des hautes pressions sont extrêmement variés. Le choix d'un dispositif dépend du domaine de condition de pression/température à atteindre, des conditions hydrostatiques ou de déformation, mais aussi du type d'analyse souhaité (*e.g. in-situ* ou *ex-situ*). Dans ce chapitre, nous ne présenterons que les outils utilisés au cours de ces travaux de thèse, à savoir les presses Paris-Edimbourg.

Ces presses appartiennent à la catégorie des presses dîtes de « gros volumes » (*i.e.* échantillon ~ 1 à 100 mm^3) et permettent classiquement d'appliquer des pressions jusqu'à 15 GPa. Développées par le Laboratoire de Physique des Milieux Condensés de l'Université Pierre et Marie Curie (IMPMC, Paris) en collaboration avec l'Université d'Edimbourg, elles ont tout d'abord été conçues pour permettre la réalisation d'expériences *in-situ* de diffraction de neutrons à des pressions supérieures à 10 GPa (Besson et al. (1992)). Actuellement, leur utilisation s'est très largement répandue au-delà de cette application (*e.g.* diffraction, spectroscopie d'absorption des rayons X (Morard et al. (2007)), imagerie des rayons X (Perrillat et al. (2010)), mesures ultrasoniques (Perrillat et al. (2022))).

Dans ces dispositifs (*e.g.* Figure 2.1), l'échantillon est comprimé entre deux enclumes opposées en acier durci avec un cœur en carbure de tungstène ou en diamant fritté (Morard (2006) – Figure 2.1B1). Sous pression, l'enclume supérieure est maintenue fixe par la culasse de la presse (Figure 2.1B4) alors que l'enclume inférieure est mobile (Figure 2.1B2) et son avancement est contrôlé par un piston hydraulique (Figure 2.1B3).

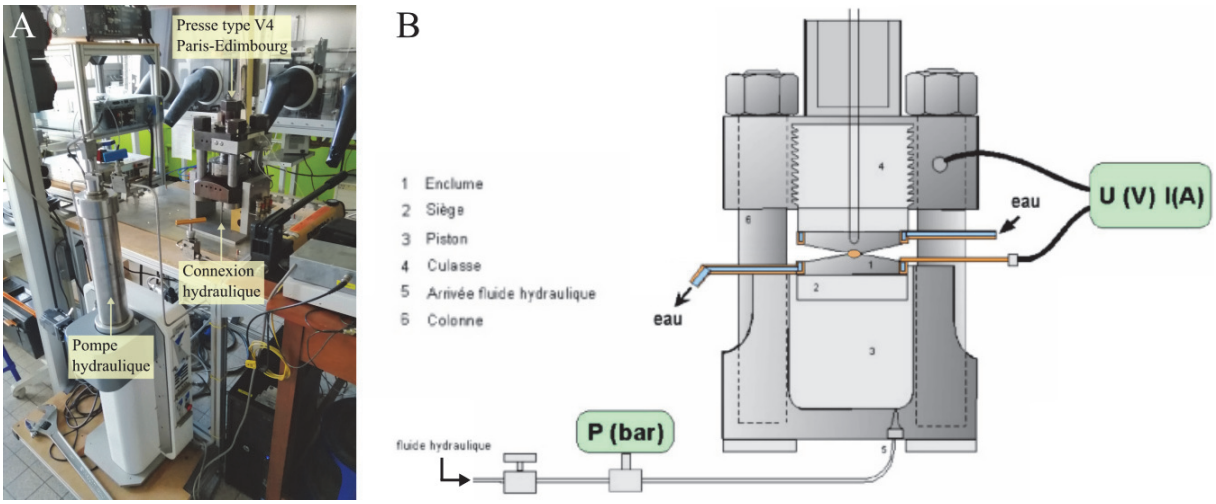


Figure 2.1 – Presse Paris-Edimbourg de type V4 (50 kg – 114 mm de diamètre par 26 mm de hauteur) de la Plateforme Lyonnaise d'Expérimentation sous Condition Extrêmes (PLECE) utilisée pour les expériences de synthèse (i.e. application de pressions et températures données sur un échantillon, suivie d'une trempe pour une caractérisation post-mortem) relatives à l'étude de la réactivité chimique de nos objets. (a) Photo de la presse de type V4 de PLECE. (b) Coupe longitudinale du système (modifiée d'après Perrillat (2005)).

Afin de contraindre la pression radialement et ainsi appliquer une pression hydrostatique, l'échantillon est incorporé dans un joint, généralement biconique, transmetteur de pression qui va fluer et épouser les formes de l'enclume. Pour une caractérisation *in-situ* de l'expérience, ce dernier est réalisé à partir d'un mélange de bore (B) et d'époxy, en raison de sa faible absorption

des rayons X. Pour les échantillons uniquement caractérisés *ex-situ*, un joint en pyrophyllite ($Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$) traitée thermiquement (> 800 °C – 24 h) peut être utilisé. La faible conductivité thermique et électrique de ces composants permet également au joint de jouer le rôle d'isolant thermique. Pour les expériences présentées ci-après des joints de 10 mm de diamètre ont été utilisés. Couplée à des enclumes avec un noyau en carbure de tungstène, cette taille caractéristique permet d'atteindre des pressions maximales de 5 GPa. Dans les deux cas, le joint est inséré dans une rondelle de plastique dur (PEEK – PolyEtherEtherKetone) pour limiter les phénomènes d'extrusion latérale. L'assemblage est par la suite complété par un système de chauffage résistif : deux anneaux en acier (Fe, C) transmettent directement ou via une rondelle de molybdène (Mo) le courant électrique jusqu'à un four en graphite ($C_{(gr)}$), qui converti cette énergie et chauffe l'échantillon par effet Joule. Enfin, pour isoler chimiquement l'échantillon de son environnement celui-ci est placé dans une capsule en nitrure de bore hexagonal (hBN). Les deux assemblages types de nos expériences sont illustrés Figure 2.3 et Figure 2.5.

Deux presses Paris-Edimbourg spécifiques ont été utilisées pendant cette thèse. Les presses UToPEC et RoToPEC dédiées respectivement à la tomographie résolue en temps, et à la déformation et tomographie, sont présentées en détail dans les paragraphes suivants.

2.1.1. UToPEC : presse panoramique dédiée à la tomographie résolue en temps

L'Ultra-fast Tomography Paris Edinburgh Cell (UToPEC) est une presse Paris-Edimbourg développée par le synchrotron SOLEIL et l'IMPMC grâce à un financement de la MiTi-CNRS et le programme DIM OxyMORE Île de France. Cette presse est optimisée pour l'acquisition rapide de données tomographiques (Figure 2.2 – Boulard et al. (2018)). Basée sur un modèle de presse à deux colonnes (Klotz et al. (2004)), l'UToPEC est compacte (170 mm de diamètre – 20 kg) et peut être installée sur une plateforme automatisée (tomographe) à rotation rapide. Sa large ouverture angulaire de 165 ° restreint les zones d'ombre induites par les colonnes. L'acquisition des images radiographiques peut donc se faire tout au long de la rotation de la presse sans créer de défauts majeurs sur les reconstructions (Turpin et al. (2020)). Par conséquent avec des détecteurs ultra-rapides (*e.g.* 2000 images/s pour notre caméra), l'enregistrement d'une tomographie est uniquement limité par la vitesse de rotation de la plateforme (dans le cas de nos expériences 0.5 à 1 s – sous-paragraphe 2.2.2.4).

Cette presse a été utilisée lors de deux temps de faisceau au synchrotron SOLEIL (février 2019 et mars/avril 2021). Son importante résolution temporelle entre les tomographies a été mise à profit pour étudier la cinétique de migration des liquides carbonatés. Pour cela une couche de nanopoudre de carbonate est encapsulée entre deux couches polycristallines de silicates (de taille de grains micrométrique) au centre de l'assemblage décrit en introduction de ce chapitre (*i.e.* dans la capsule d'hBN – Figure 2.3). L'objectif est de suivre, après la fusion du carbonate, le déplacement de ce dernier dans la matrice solide par tomographie d'absorption des rayons X (paragraphe 2.2.3).

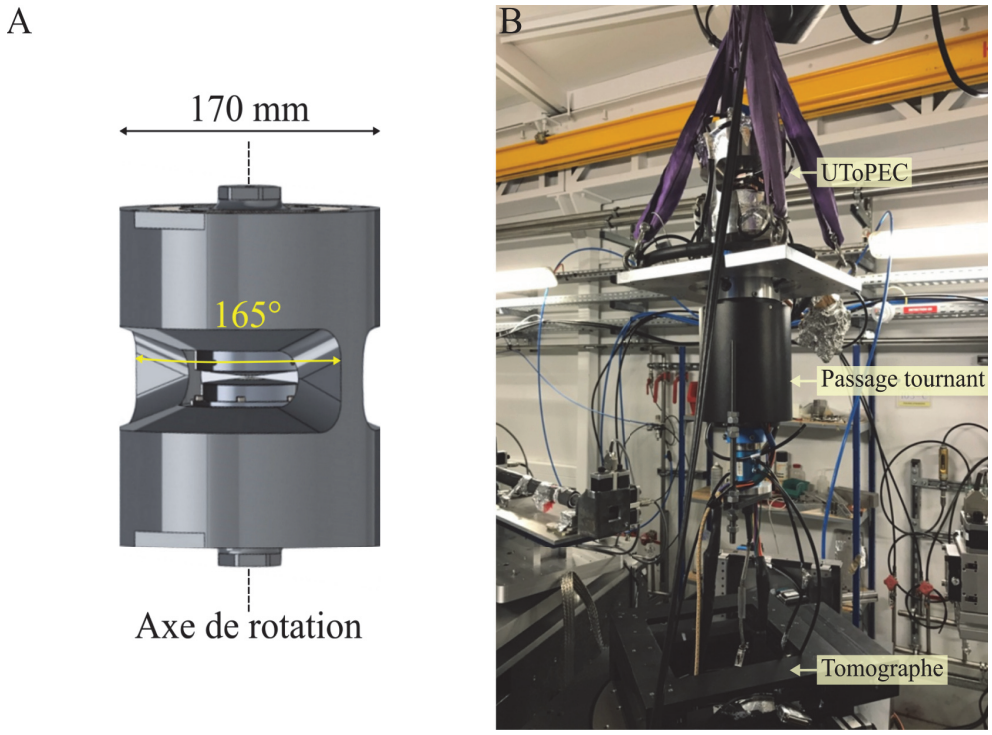


Figure 2.2 – (a) Caractéristiques de la presse UToPEC. (b) Installation de la presse et son passage tournant, par lequel passent les câbles d'alimentation électrique et de refroidissement, sur le tomographe (Photo N. Guignot).

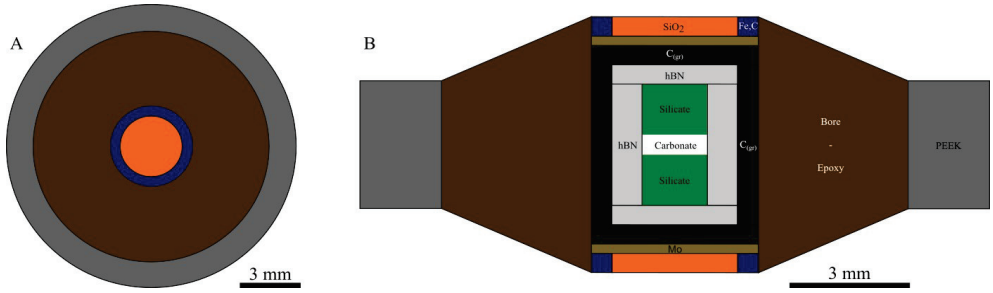


Figure 2.3 – Schéma du montage expérimental type des expériences utilisant les presses UToPEC et V4. (a) Vue plongeante. (b) Coupe longitudinale.

2.1.2. RoToPEC : presse à enclumes motorisées dédiée à la déformation et la tomographie

La Rotational Tomography Paris Edinburgh Cell (RoToPEC) correspond à une presse Paris-Edimbourg à quatre colonnes modifiée (Figure 2.4 – Philippe (2017)) et a été développée par l'IMPMC et les synchrotrons ESRF et SOLEIL (financement ANR et MiTi-CNRS). Nettement plus volumineuse que les modèles standards (240 mm de diamètre pour 838 mm de hauteur et 200 kg), l'acquisition des tomographies s'effectue par le biais de la rotation conjointe des enclumes. Ceci génère une fenêtre d'observation continue de 180 ° et permet donc l'obtention de reconstructions tomographiques de haute qualité sans « zones d'ombre » (0.15 °/s ⇔ 20 min/tomographie). Comme les systèmes de rotation des enclumes sont indépendants, il est possible de déformer nos échantillons en appliquant la rotation d'une seule enclume ou bien en les faisant tourner dans des sens contraires. Les deux modes de fonctionnement utilisés dans le cadre de cette thèse sont illustrés sur la Figure 2.4B.

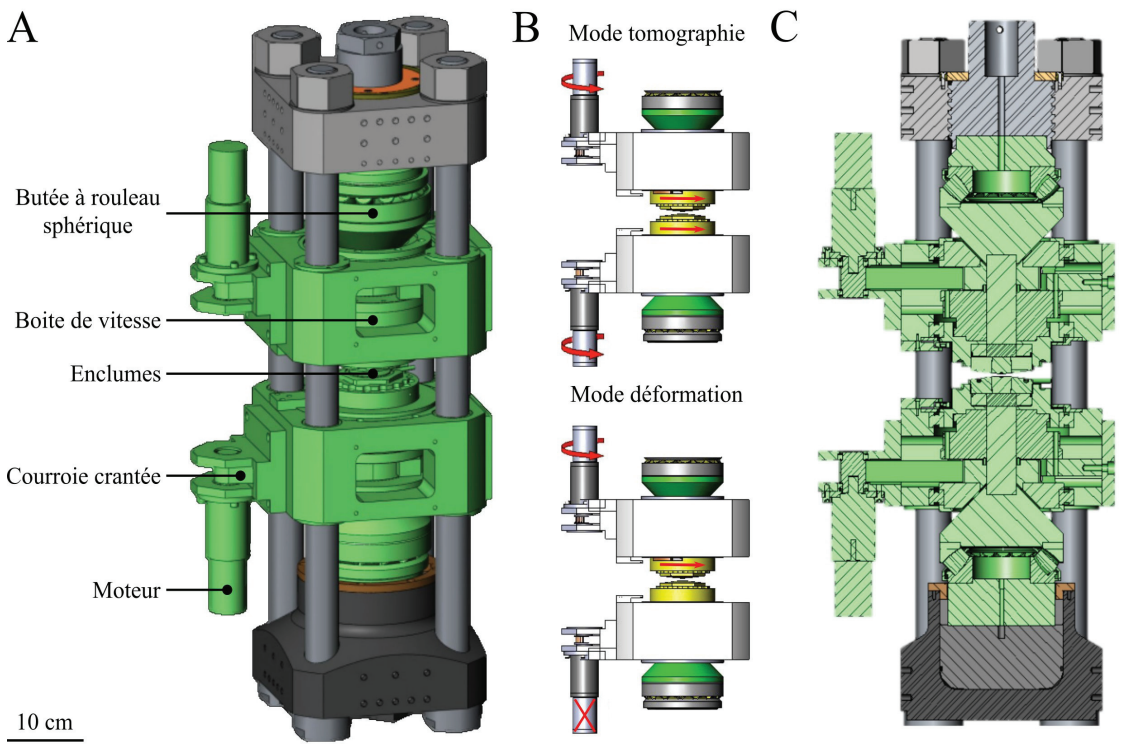


Figure 2.4 – (a) Principaux composants de la RoToPEC. (b) Principes des deux modes de fonctionnement utilisés au cours des expériences. Les tomographies sont acquises lors de la rotation simultanée des enclumes (0.15 °/s ⇔ une image 3D est obtenue en une vingtaine de minutes). La déformation est induite par la rotation de l'enclume supérieure uniquement (0.05 ou 0.08 °/s jusqu'à 25, 40, 45 ou 90 °). (c) Coupe longitudinale de la presse (modifiée d'après Philippe et al. (2016)).

La déformation d'un échantillon par torsion à vitesse constante a été exploitée lors d'un temps de faisceau au synchrotron SOLEIL (avril 2019) afin de quantifier l'impact de la déformation sur la migration des liquides carbonatés. Comme précédemment, la géométrie de départ consiste en une couche de carbonate encapsulée entre deux couches polycristallines de silicates. Le montage expérimental (Figure 2.5) est toutefois réduit : la capsule en hBN et le four ne sont plus « fermés » par des rondelles et les poudres sont directement en contact avec un cylindre de MgO. Ce nouvel arrangement permet de limiter le découplage mécanique des différents constituants et de transmettre le couple de torsion, induit par la rotation de l'enclume, directement à l'échantillon. L'acquisition de tomographies avant et après déformation permet de suivre l'évolution du système. Si la torsion est appliquée à haute température, les images tomographiques sont-elles enregistrées à température ambiante. En effet, comme l'enregistrement d'une tomographie s'étend sur une vingtaine de minutes, il n'est pas possible d'imager un système dynamique et une trempe permet de figer l'état du système.

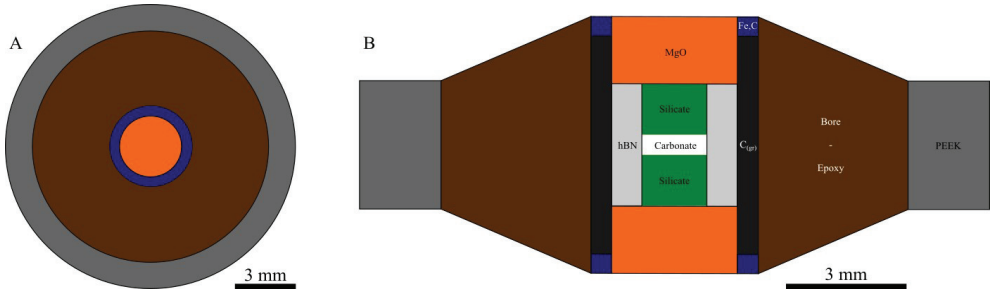


Figure 2.5 – Schéma du montage expérimental type des expériences utilisant la presse RoToPEC. (a) Vue plongeante. (b) Coupe longitudinale.

2.1.3. Détermination de la pression et de la température

Les conditions de pression et température appliquées aux échantillons ont été estimées par comparaison à des courbes de références.

Pour l'ensemble des expériences, la température a été obtenue à partir de relations précédemment établies (Figure 2.6 – Le Godec[1], Perrillat[1] et Mandolini (2022)) entre la puissance électrique fournie au four en graphite et la température mesurée sur l'échantillon par thermocouples, pour des assemblages similaires (*i.e.* joint de 10 mm + hauteur de four ~ 4 mm pour les expériences avec les presses UToPEC et PEV4, joint de 10 mm + hauteur de four ~ 5 mm pour les expériences avec la presse RoToPEC).

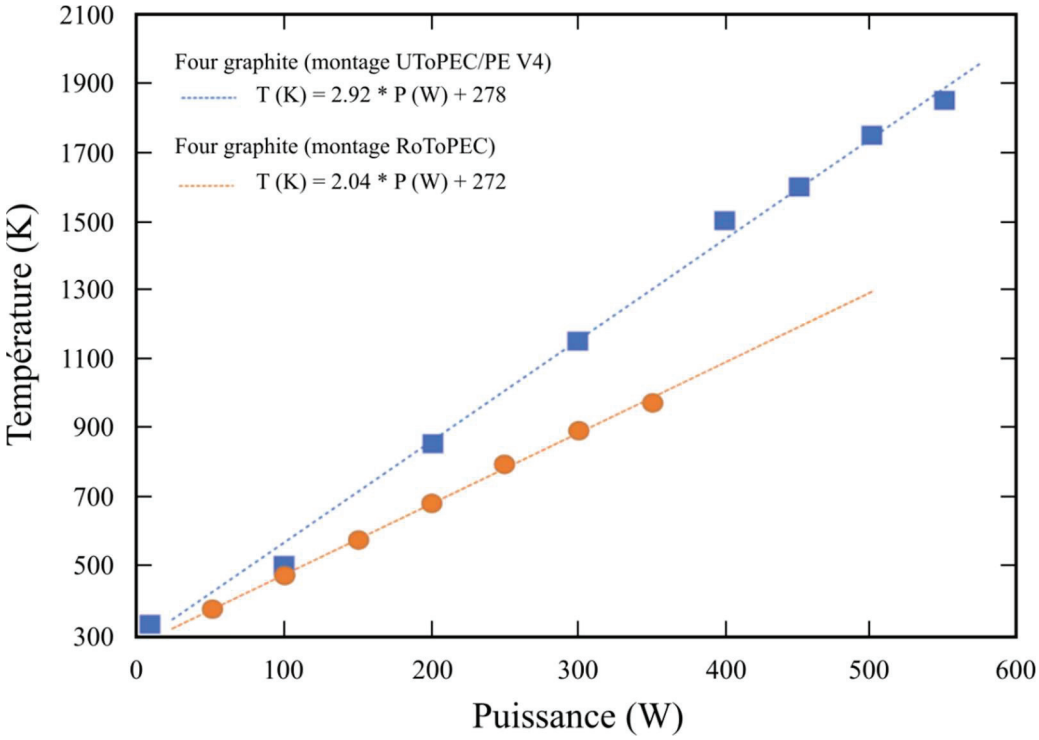


Figure 2.6 – Relations linéaires entre la puissance électrique fournie au four en graphite (en W) et la température effective au cœur de l'échantillon (K) utilisées pour estimer la température appliquée à nos échantillons (créée d'après Le Godec[1] ■, Perrillat[1] ● et Mandolini (2022) ●).

Concernant l'estimation de la pression, des parties de l'assemblage expérimental peuvent servir de calibrants internes lors des expériences *in-situ*. En effet, Le Godec et al. (2000) et Speziale et al. (2001) ont déterminé les équations d'état du nitrure de bore (hBN) et du périclase (MgO) en fonction de la température et de la pression, et la mesure du volume de maille par diffraction des rayons X d'un de ces éléments nous permet d'obtenir cette dernière connaissant la température. Pour les expériences de trempe, de la même manière que pour la température, des courbes d'étalonnage existent et la pression est estimée à partir de la pression d'huile sur le piston connaissant le rendement mécanique du joint transmetteur de pression utilisé (Figure 2.7 en vert – Perrillat[1]).

[1] Communication personnelle

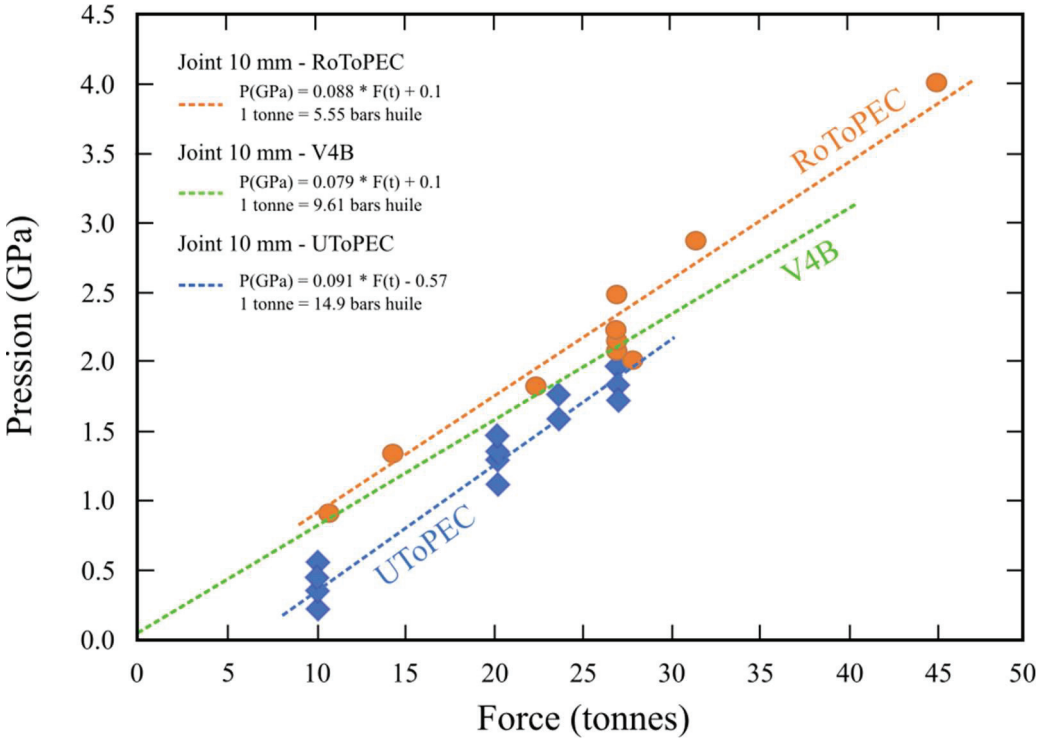


Figure 2.7 – Relations linéaires entre la force induite par la pompe hydraulique manuelle (en tonnes) et la pression effective sur l'échantillon utilisée pour estimer la pression appliquée à nos échantillons (créée d'après Perrillat[1]). ◆ Pressions estimées à partir du volume de maille de la capsule en hBN (cette thèse). ● Pressions estimées à partir de la distance interéticulaire d_{001} de la capsule en hBN (cette thèse et Mandolini (2022)). Bien qu'établie sur des joints en bore-époxy, la courbe d'étalonnage verte est applicable à des joints en pyrophyllite (différences comprises dans les barres d'erreur).

L'erreur sur la mesure de pression par diffraction X *in situ* est en général de ± 0.1 GPa et résulte des incertitudes sur les paramètres de maille et les modules thermoélastiques des calibrants. L'estimation à partir des courbes $P_{éch} = f(P_{huile})$ conduit à une incertitude plus importante de l'ordre de ± 0.2 GPa (associée à la dispersion des points d'étalonnage). De la même manière, l'incertitude sur la température est de l'ordre de ± 50 K, avec de faibles gradients < 50 K/mm estimés par modélisation en éléments finis (Riva et al. (2018)).

L'ensemble des conditions de pression et température des échantillons est résumé dans le Tableau 1.2. De manière générale, les expériences débutent par une compression à froid jusqu'à atteindre la pression désirée entre 1.5 et 2.5 GPa (estimée par diffraction des rayons X sur la capsule d'hBN). Puis, le chauffage est effectué sous forme de rampes rapides (> 100 °C/min) jusqu'à croiser et dépasser le point de fusion de la nanopoudre de carbonate (~ 800 °C). A haute-température, le fluage mécanique du joint entraîne une baisse de pression qui, lorsqu'elle n'est pas compensée par un système de régulation de la pression d'huile, peut atteindre 1 GPa. Après la trempe en température de l'échantillon en fin d'expérience la pression est comprise entre 0.1 et 2 GPa.

2.2. Méthode d'analyse *in-situ* par tomographie d'absorption des rayons X

Les expériences conçues pour déterminer les mécanismes de transport d'un liquide à travers une matrice solide sous conditions extrêmes consistent classiquement en des protocoles de « cuisson »/trempe. Les échantillons y sont soumis à des pressions et températures élevées pendant une durée déterminée, puis la migration des liquides est caractérisée *post-mortem* (*e.g.* Daines & Kohlstedt (1994)). Quelques travaux (*e.g.* Hammouda & Laporte (2000)) se sont penchés sur l'étude des liquides carbonatés. Cependant, les propriétés remarquables de ces magmas (chapitre 1.4) rendent l'estimation des distances parcourues et des modes de transport mis en jeu complexes. Des expériences de suivi en temps réel sont donc nécessaires pour affiner la compréhension des processus de migration des magmas carbonatés.

Les environnements-échantillons complexes des expériences hautes pressions (chapitre 2.1), ne permettent pas un suivi en laboratoire *in-situ* des expériences. En effet, un échantillonnage direct est impossible et les matériaux qui entourent l'échantillon sont « opaques » aux rayonnements de faibles énergies et ne permettent par conséquent pas l'utilisation des techniques de microanalyses conventionnelles. De plus, les tailles caractéristiques des assemblages et phénomènes d'étude s'échelonnent sur des ordres de grandeur compris entre le millimètre et le micromètre. Ainsi, le rayonnement synchrotron et l'imagerie par tomographie d'absorption des rayons X constituent un instrument de choix pour caractériser temporellement et avec des résolutions spatiales élevées l'extraction des liquides carbonatés à travers nos échantillons.

Le principe de ce type de grand instrument et les spécificités des expériences réalisées sur la ligne de lumière PSICHÉ sont détaillés dans les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2. La technique d'analyse par tomographie d'absorption des rayons X est abordée dans le paragraphe 2.2.3.

2.2.1. Principe du rayonnement synchrotron

Un synchrotron est un accélérateur de particules où des électrons ultra-relativistes (*i.e.* proches de la vitesse de la lumière) sont courbés par un champ magnétique et émettent alors un rayonnement électromagnétique appelé « synchrotron ».

Ce sous-paragraphe et la Figure 2.8 décrivent et illustrent brièvement les principaux éléments de ces grands instruments.

Tout d'abord, les électrons sont produits au sein d'un canon à électrons à partir d'une source métallique. Ceux-ci sont par la suite accélérés par « paquets », grâce à des champs électriques au niveau de l'accélérateur linéaire (*linac*), puis sont transférés dans un accélérateur circulaire (*booster*). Une fois qu'ils ont atteint une énergie de quelques GeV (2.75 GeV pour le synchrotron SOLEIL – après plusieurs milliers de tours dans le *booster*), les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage, qui constitue une chambre à vide de plusieurs mètres (354 m à SOLEIL), dans laquelle ils vont tourner pendant plusieurs heures.

Dans ce dernier, deux types d'éléments magnétiques vont dévier ou faire osciller les électrons pour produire la lumière « synchrotron ». Les aimants de courbure ont pour fonction principale de contraindre la trajectoire des électrons dans l'anneau en les faisant dévier entre chaque portion rectiligne. Or, comme d'après les équations de Maxwell, toute particule chargée se déplaçant de manière non uniforme émet un rayonnement électromagnétique, on observe au niveau de ces dipôles l'émission d'un faisceau de lumière (IR à rayons X durs) tangentiellement à la trajectoire circulaire. Les onduleurs (ou éléments d'insertion) sont quant à eux constitués d'une succession d'aimants alternés et forcent les électrons à avoir des trajectoires ondulatoires. Les rayonnements émis à chaque inflexion se superposent et interfèrent entre eux, ce qui génère un faisceau fin, cohérent[2] et brillant[3].

Dans les deux cas, une cabine optique est aménagée pour sélectionner et conditionner le faisceau : la nature du dispositif magnétique (*i.e.* aimant de courbure ou éléments d'insertion) et la sélection d'une gamme d'énergie (via des éléments optiques) définissent les spécificités de la ligne de lumière associée.

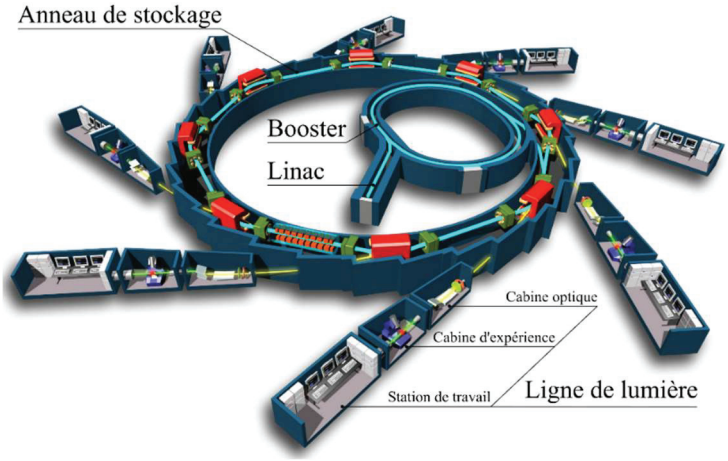


Figure 2.8 – Schéma explicatif du synchrotron SOLEIL (complétée d'après EPSIM3D/J-F. Santarelli). Les dispositifs magnétiques sont représentés en rouge (8 aimants de courbure + 1 onduleur sur cet exemple).

2.2.2. Caractéristiques de la ligne de lumière PSICHÉ (synchrotron SOLEIL)

L'ensemble des expériences incluant un suivi *in-situ* a été réalisé au synchrotron SOLEIL, sur la ligne de lumière PSICHÉ (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Energie). Cette dernière est dédiée aux mesures par diffraction des rayons X (en énergie ou angulaire) sous conditions extrêmes et à la tomographie par contraste d'absorption des rayons X à haute énergie.

Les caractéristiques techniques (*i.e.* source, éléments optiques, tomographe et détecteur) sont détaillées ci-dessous. Pour une présentation plus complète, les lecteurs sont invités à se référer à King et al. (2016), King et al. (2019) et Guignot et al. (2020).

[2] La cohérence correspond à la capacité des ondes lumineuses à former des figures d'interférences stables.
[3] La brillance est définie comme la quantité de photons émis par rapport à la taille caractéristique de la source.

2.2.2.1. Caractéristiques générales du faisceau

Placée en sortie d'un onduleur (2.1T sous vide – 38 périodes de 50 mm), PSICHÉ est la ligne de lumière présentant la plus haute gamme d'énergie photonique du synchrotron SOLEIL (15 à 100 keV avec un pic centré à 25 keV). Sans filtre optionnel, le flux en lumière blanche est de 2.10^{15} photons/mm²/s et la taille du faisceau maximale est approximativement de 15 x 4.5 mm².

PSICHÉ possède deux compartiments : i) une cabine expérimentale « amont », qui accueille les composants optiques et est utilisée pour les expériences en lumière blanche ou rose ; ii) une cabine « aval », qui est dédiée aux expériences en faisceau monochromatique. C'est dans la première qu'ont été réalisées les expériences de cette thèse.

Après l'obturateur, un jeu de filtres (diamant déposé chimiquement en phase vapeur et carbure de silicium) absorbe les longueurs d'onde de faible énergie puis le faisceau est défini grâce à des fentes primaires. Après celles-ci, les composants optiques utilisés sont dépendants des expériences et mesures réalisées. Concernant la tomographie par absorption des rayons X, un faisceau monochromatique est communément utilisé afin d'éviter les effets de « durcissement » du rayonnement (Figure 2.9). En effet dans le cas d'une source polychromatique, les longueurs d'onde de faible énergie sont rapidement absorbées par l'échantillon, ce qui induit un décalage de l'énergie moyenne du rayonnement vers les hautes énergies (Figure 2.9A) et par conséquent contribue à une absorption moins efficace selon le trajet des rayons X (les coefficients d'atténuation diminuent lorsque l'énergie augmente). Les images présentant ce type de défaut sont identifiables du fait de la présence d'éléments aux périphéries plus claires (Figure 2.9B) et des bandes sombres à proximité d'objet fortement absorbant.

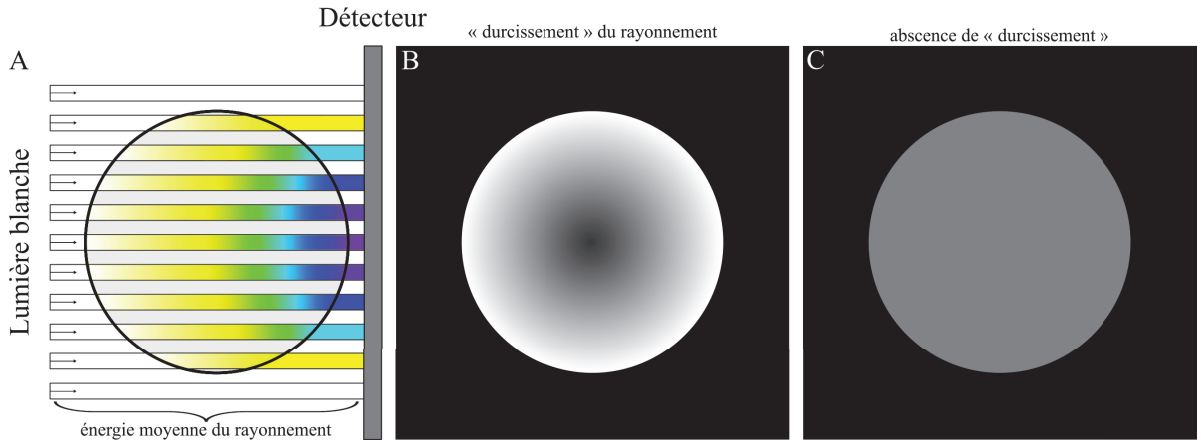


Figure 2.9 – Principe du phénomène de « durcissement » d'un faisceau polychromatique sur un exemple de composition homogène. (a) Au fur et à mesure que la lumière traverse la matière les énergies les plus faibles sont absorbées. L'énergie moyenne du spectre se décale vers les hautes énergies (code couleur blanc sans absorption puis jaune à violet selon l'épaisseur de l'échantillon traversée). (b) Comme le coefficient d'absorption diminue lors l'énergie augmente, les périphéries des objets (qui ont plus absorbé de rayons X) apparaissent plus claires sur les reconstructions. (c) Cas idéal dans le cas d'un faisceau monochromatique. Note aux lecteurs : des bandes sombres à proximité d'objet fortement absorbant peuvent aussi résulter de ce processus et ne sont pas représentées.

Cependant, si l'ajout d'un monochromateur au système optique supprime ces défauts, le flux du rayonnement est drastiquement réduit ce qui augmente le temps de collection des données et rend cette technique peu propice à l'étude de phénomène dynamique.

Une alternative est proposée sur la ligne de lumière PSICHÉ (Figure 2.10) et permet, à l'aide d'une combinaison d'un miroir courbe dynamique et de filtres, de produire des spectres polychromatiques avec une gamme d'énergie réduite (*i.e.* quelques keV de largeur à mi-hauteur). En effet, à partir du spectre polychromatique de la source, le miroir agit comme un filtre d'énergie « passe-bas » : il ne reflète que les longueurs d'onde d'énergie inférieure à une certaine « coupure », qui est déterminée par la nature du revêtement de ce dernier et l'angle d'incidence du faisceau. Par la suite, les filtres agissent comme un filtre d'énergie « passe-haut » : les longueurs d'onde de basse énergie sont éliminées selon les seuils d'absorption des matériaux. Finalement, le nouveau faisceau (dit « rose ») ainsi défini possède une monochromaticité suffisante pour ne pas altérer le signal et conserve un flux satisfaisant pour permettre des temps d'exposition inférieurs à une milliseconde par radiographie.

Un revêtement en iridium (~ 86/α keV avec α en milliradians) et un angle de 1.5 mrad combinés à des filtres en aluminium (25 keV – quelques millimètres) et en étain (29.2 keV – quelques dixièmes de millimètres) ont été utilisés pour nos expériences et permettent la définition d'une bande passante d'environ 4 keV centrée à 45 keV.

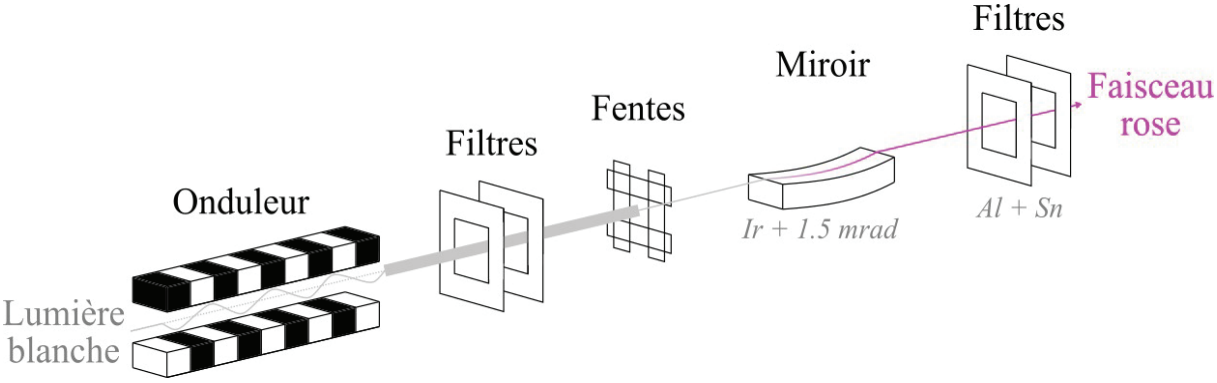


Figure 2.10 – Succession d'éléments optiques permettant l'obtention d'un faisceau rose à partir d'un spectre polychromatique généré par un onduleur sur PSICHÉ. Les premiers jeux de filtres et de fentes sont intrinsèques à la ligne de lumière. Les miroir et filtres suivants sont dépendants des expériences et mesures réalisées.

Après cet ensemble optique, le tomographe se situe sur une plateforme translatable de haute précision (Figure 2.11, Figure 2.12 et Figure 2.13).

Le faisceau transmis après la traversée de l'échantillon est converti en lumière visible par un scintillateur LuAg de 100 mm d'épaisseur couplé à un objectif optique. L'image est alors recueillie par une caméra CMOS (*Complementary Metal Oxyde Semiconductor*). Le système de détection et les résolutions spatiales sont détaillés dans le sous-paragraphe 2.2.2.4.

2.2.2.2. Configuration pour les expériences UToPEC

Le suivi temporel de phénomènes rapides (*i.e.* ordres de grandeur compris entre la seconde et la dizaine de minutes) à des résolutions spatiales micrométriques et sous conditions extrêmes représente un défi technologique. Afin d'atteindre cet objectif, une configuration expérimentale spécialement dédiée à la presse UToPEC a été développée sur la ligne de lumière PSICHÉ.

La presse UToPEC est installée sur une plateforme rotative (150 nm d'excentricité) et translatable (résolution des moteurs < 50 nm) d'une capacité maximale de 50 kg (Figure 2.11).

Le guidage sur coussin d'air des granits associés assure la stabilité du tomographe et permet par conséquent l'obtention de reconstruction de qualité.

Grâce à un passage tournant (connecteur à bague rotatif) par lequel passent les câbles d'alimentation électrique et de refroidissement, il est possible de soumettre le tomographe à une rotation continue tout en maintenant l'échantillon sous conditions extrêmes. Lors de l'expérience, la température est contrôlée à distance depuis la station de travail. Une alimentation linéaire AC (Pacific power source) délivre la puissance souhaitée (les correspondances W/T(°C) sont abordées dans le paragraphe 2.1.3) et un analyseur de puissance (PCE instruments) mesure celle-ci au niveau de l'échantillon et contrôle ainsi son bon acheminement. Concernant la pression, elle est appliquée à l'aide d'une pompe hydraulique manuelle Enerpac® (les correspondances entre pression d'huile (bars) / pression sur l'échantillon (GPa) sont abordées dans le paragraphe 2.1.3). Une fois la pression désirée atteinte, la connexion hydraulique est fermée à l'aide d'une vanne puis la pompe est déconnectée afin de permettre la libre rotation du tomographe. Des développements sont en cours afin d'utiliser le passage tournant pour l'arrivée hydraulique et ainsi permettre le contrôle de la pression pendant l'expérience.

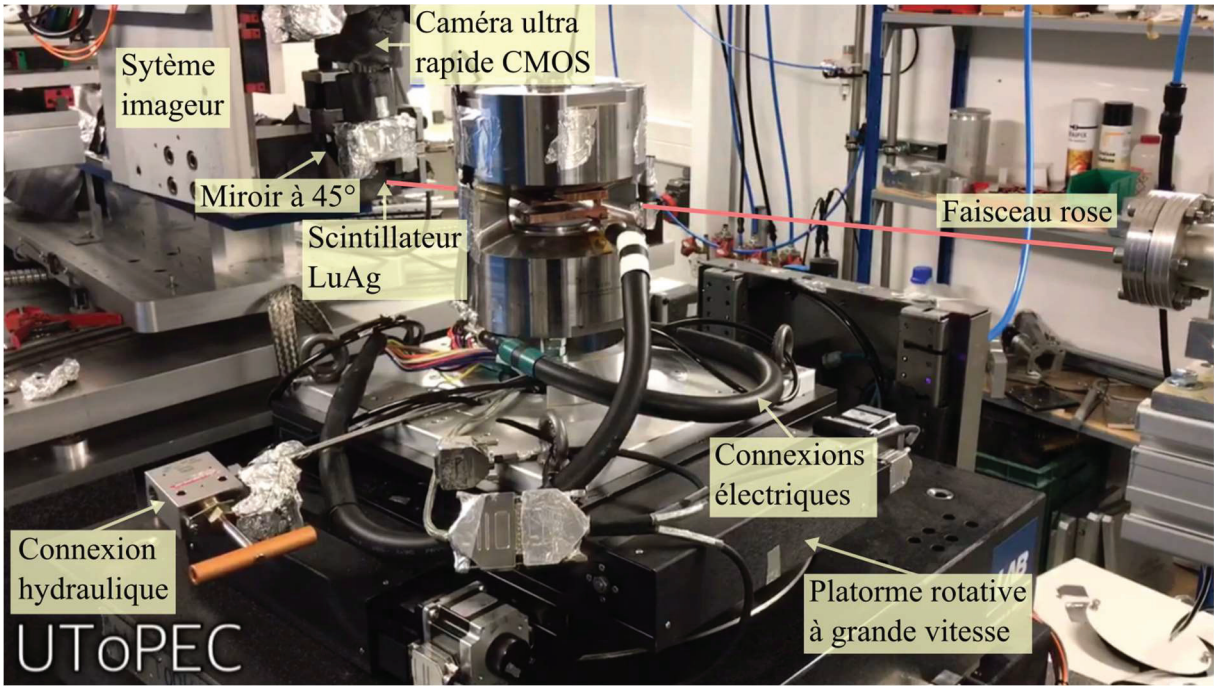


Figure 2.11 – Configuration pour les expériences de tomographies résolues en temps sur la ligne PSICHÉ du synchrotron SOLEIL.

Le tomographe et le détecteur sont entièrement motorisés selon les directions x-y-z (Figure 2.12). Leur contrôle depuis la station de travail permet de définir la fenêtre d'observation, centrer l'échantillon, obtenir les images de référence et enfin acquérir les tomographies.

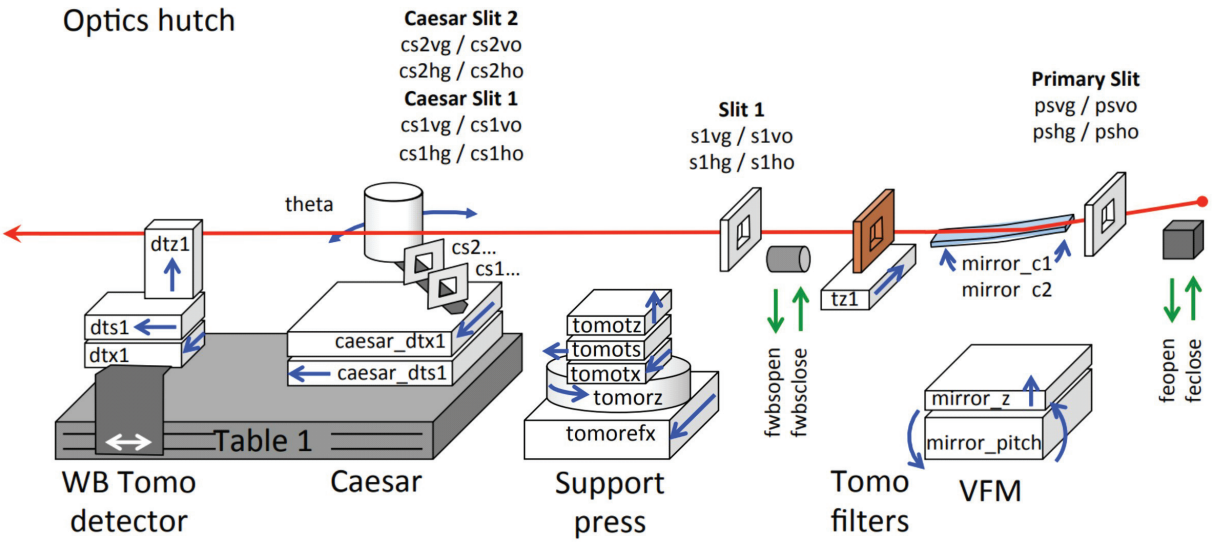


Figure 2.12 – Mouvements possibles des différents moteurs présents dans la cabane optique lors d'expériences avec la presse UToPEC (modifiée d'après King (2017)).

2.2.2.3. Configurations pour les expériences RoToPEC

L'agencement de la presse RoToPEC dans la cabine expérimentale « amont » est relativement similaire. Toutefois, comme l'acquisition des tomographies est assurée par la rotation des enclumes, la presse est installée directement sur le plateau de translation (Figure 2.13). La température est contrôlée à distance depuis la station de travail et la pression est ajustée à l'aide d'une pompe hydraulique manuelle au cours de l'expérience (entre les acquisitions). Le refroidissement des enclumes est assuré par un refroidisseur pneumatique.

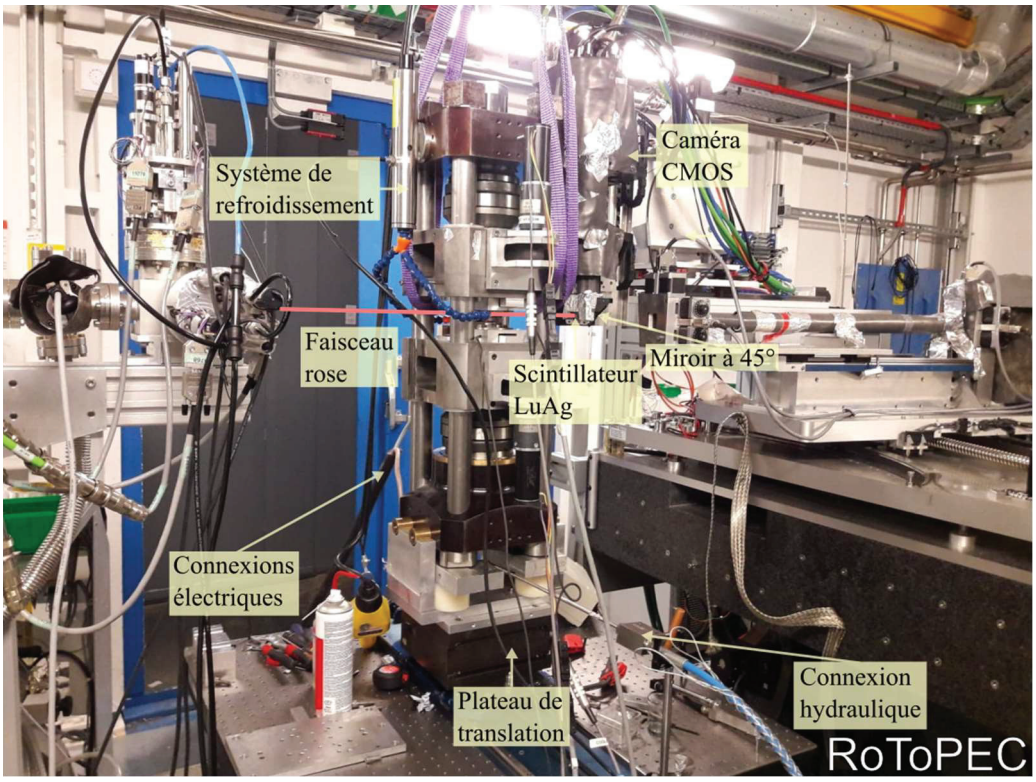


Figure 2.13 – Configurations pour les expériences de déformation et tomographies sur la ligne PSICHÉ du synchrotron SOLEIL.

La rotation des enclumes est également supervisée depuis la salle de contrôle à l'aide d'un boîtier électronique. L'interface de communication est assurée par une liaison Ethernet et une interface Labview (Figure 2.14). Les instructions envoyées au moteur de chaque enclume définissent l'angle à atteindre et la vitesse de rotation. Pour l'acquisition des tomographies, la rotation simultanée des enclumes est fixée à une vitesse de 0.15 °/s (*i.e.* ~ 20 min/tomographie). Lorsqu'une déformation est appliquée sur l'échantillon, elle est induite par la rotation de l'enclume supérieure avec des vitesses de 0.05 ou 0.08 °/s et jusqu'à des angles de 25, 40, 45 ou 90 °.

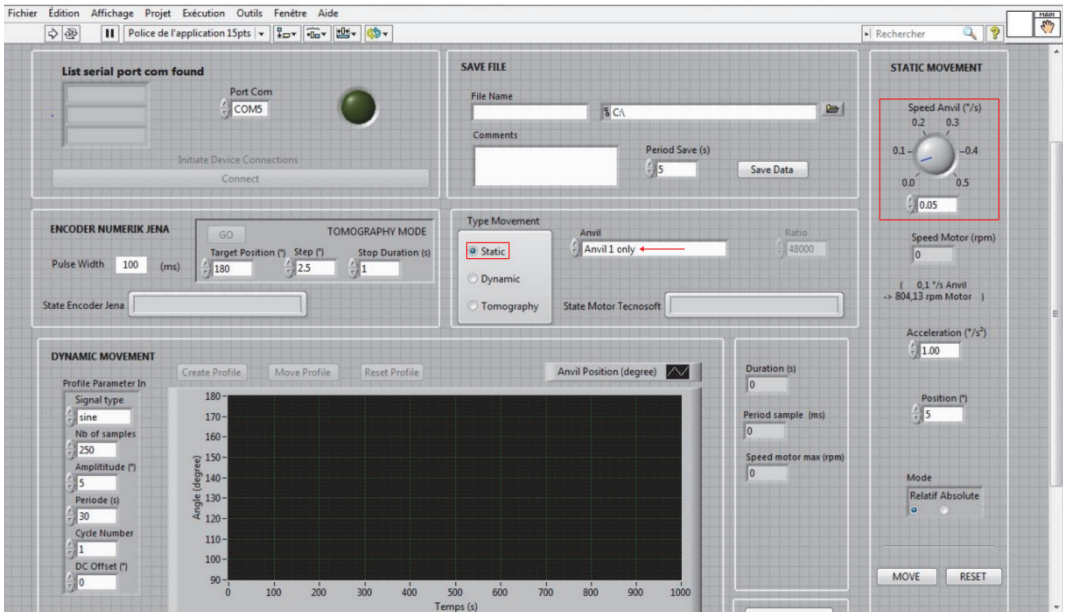


Figure 2.14 – Interface Labview permettant de déformer l'échantillon (Anvil 1 only) et acquérir les tomographies (Anvils 1 + 2) depuis la station de travail.

2.2.2.4. Résolutions spatiales et temporelles

De nombreux paramètres (*e.g.* épaisseur du scintillateur, distance échantillon/détecteur, grossissement et dimension du détecteur) contraignent la proportion de l'échantillon couverte par un pixel du détecteur.

L'optimisation de l'espacement entre l'UToPEC et le détecteur, un grossissement optique x7.5 et un détecteur 1400x1400 pixels, mais aussi l'acquisition de cinq radiographies par degré de rotation résultent en une taille de voxel effective de 1.47 µm (*i.e.* la distance décrite par un côté de voxel correspond à 1.47 µm de l'échantillon). Toutefois, comme il est communément admis que la détection d'un élément est assurée si celui-ci s'étend sur au moins 3 voxels selon une direction, la dimension minimale considérée pour ces expériences est comprise entre 4 et 5 µm.

Pour les images 3D générées par la presse RoToPEC, la dimension du voxel est de 1.3 µm, ce qui implique une dimension minimale équivalente (*i.e.* entre 4 et 5 µm).

Concernant la résolution temporelle des données dérivées de l'UToPEC, l'utilisation d'une caméra PCO Dimax HS4 capable d'enregistrer 2000 images/s implique que le temps d'obtention d'une tomographie est uniquement limité par la vitesse de rotation de la plateforme (pour nos expériences 0.5 à 1 s/volume 3D). Après une phase d'accélération, l'enregistrement

des tomographies est lancé. Le nombre maximal de tomographies enregistrables est contraint par deux paramètres : leur dimension numérique (en termes d'octets) et la résolution temporelle souhaitées (*i.e.* temps entre deux tomographies successives). En effet, la capacité de la mémoire interne de la caméra et le temps de dépôt/enregistrement des images sur le réseau sont les facteurs limitants. Pour des volumes de reconstruction comprenant l'ensemble de la fenêtre d'observation entre les enclumes (*e.g.* hauteurs comprises entre 882 à 1617 µm ⇔ 600 à 1100 images 2D de 1400x1400 pixels ⇔ taille de chaque volume 3D entre 5 et 8 Go), il a été possible d'enregistrer 10 à 30 tomographies avec des temps de résolution inférieurs au temps de décharge de la caméra. A par cette contrainte les choix d'acquisition sont relativement libres : les tomographies peuvent être acquises sous forme de cycle, successivement (*i.e.* les unes après les autres) ou avec un intervalle de temps choisi entre les tomographies. Dans nos expériences, nous avons réalisé des cycles de tomographies espacées de 5, 10 ou 15 s).

2.2.3. Tomographie d'absorption des rayons X

La tomographie de rayons X est une méthode analytique non destructrice qui regroupe un éventail de techniques d'imagerie et de microanalyse permettant la caractérisation en trois dimensions de propriétés physico-chimiques. Elle repose sur l'acquisition d'une série d'images radiographiques 2D, à différents angles et sur au moins 180 °, de l'échantillon. Après reconstruction via des algorithmes spécifiques, l'utilisateur dispose d'un volume 3D de la zone d'étude choisie. Le type de tomographie utilisé au cours de cette thèse et détaillé dans ce paragraphe est la tomographie d'absorption des rayons X. Celle-ci permet d'obtenir des informations morphologiques entre des phases à forts contrastes d'atténuation et de densité.

2.2.3.1. Loi de Beer-Lambert – Choix des matériaux de départ

Cette technique est basée sur l'atténuation différentielle du faisceau incident par les matériaux rencontrés le long du trajet des rayons X. Les données brutes obtenues reflètent donc la chimie et la densité des phases étudiées selon la loi de Beer Lambert, tel que pour une source monochromatique :

$$I(x)=I_0\, e^{-\sum_i \rho_i \mu_i l_i(x)}$$

où I(x) est l'intensité du faisceau transmis selon l'axe des x (parallèle au détecteur), I_0 l'intensité du faisceau incident, et ρ_i, $\mu_i = f(E)$, et $l_i(x)$ sont respectivement la densité, le coefficient d'atténuation massique et l'épaisseur d'une phase *i* traversée.

Comme détaillé dans le sous-paragraphe 2.2.2.1, un faisceau « rose » a été utilisé lors de nos expériences. Sa faible bande passante (~ 4 keV) n'affecte que très légèrement l'absorption différentielle (selon l'énergie) des matériaux étudiés. Par conséquent, le choix des phases de départ peut être effectué de la même manière que pour une source monochromatique en comparant leur densité et coefficient d'atténuation à une énergie donnée, afin de maximiser leur contraste.

Le paragraphe 1.5.2 aborde en détail la sélection des assemblages minéralogiques et carbonates.

Brièvement, le Tableau 2.1 résume les coefficients d'atténuation (à 45 keV – calculés avec Von Dreele et al. (2013)) des principaux minéraux constitutifs des péridotites du manteau (*i.e.* olivines, orthopyroxènes et clinopyroxènes) et des nanopoudres de carbonate disponibles pour cette étude.

	Forstérite	Enstatite	Diopside	Fayalite	Na_2CO_3	$CaCO_3$	$BaCO_3$
μ (cm^{-1})	0.490	0.510	1.140	6.360	0.230	1.480	80.14
ρ (g/cm^3)	3.339	3.335	3.597	4.836	2.934	3.325	6.556

Tableau 2.1 – Coefficients d'atténuation linéaire (μ) et densités (ρ) des minéraux silicatés et carbonates utilisés au cours de cette thèse. Leur calcul est d'après https://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php pour une énergie de 45 keV, une fraction de 1.0 et un rayon de 0.75 mm.

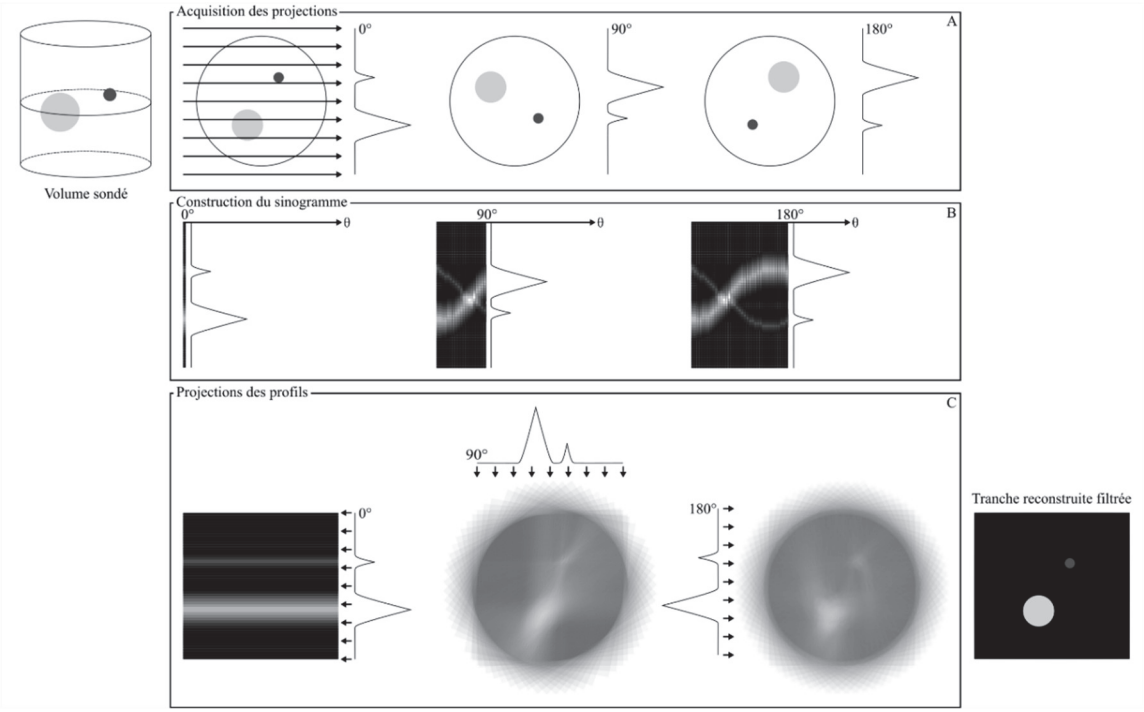
Les coefficients d'atténuation des silicates et des carbonates naturels (*i.e. forstérite*, *enstatite*, *diopside*, *calcite*) sont relativement proches. Pour la majorité des expériences, nous avons donc opté pour le suivi du déplacement d'un carbonate de baryum ($BaCO_3$) dans un assemblage polycristallin naturel (olivines +/- pyroxènes issue d'une péridotite San Carlos). En effet, l'atténuation importante de ce carbonate génère un fort contraste entre les phases liquide et solide, tout en représentant un bon analogue aux systèmes naturels (*e.g.* viscosité et angle de mouillabilité proches). A l'inverse, afin d'étudier la migration d'un carbonate de composition plus réaliste, nous avons choisi d'utiliser un carbonate de sodium (Na_2CO_3), faiblement absorbant, et une matrice composée d'olivines synthétiques riches en fer (Fa_{30} et/ou Fa_{80}, *i.e.* compositions appartenant à la solution solide *fayalite-forstérite* et plus absorbantes que les olivines mantelliques).

2.2.3.2. Principe des reconstructions 3D

Pour chaque radiographie, les lignes de pixels du détecteur recevront donc un profil d'absorption induit par les coefficients d'atténuation rencontrés dans l'assemblage selon le trajet des rayons X (Figure 2.15A). En rassemblant les profils d'absorption collectés à différents angles pour chaque tranche transversale de l'échantillon, il est possible de construire le sinogramme associé (Figure 2.15B). Par la suite, la reconstruction en 2D de la zone sondée, s'effectue à l'aide d'algorithmes mathématiques. Dans notre cas, PyHST2 (Mirone et al. (2014), *i.e.* algorithme de rétroprojection filtrée standard utilisant l'extraction de phase Paganin – Paganin et al. (2002)) corrigent (*cf.* ci-après) puis projettent uniformément chaque profil selon l'angle auquel il a été enregistré (Figure 2.15C).

Les éléments traversés par le faisceau se dessinent alors lorsque les intensités qu'ils génèrent s'intersectent (Figure 2.15C). Il vient donc qu'un nombre plus important de radiographies/projections, acquis lors de la rotation de l'échantillon, améliore la qualité/la résolution de l'image reconstruite.

Figure 2.15 – Principe d'acquisition d'une tomographie sur l'exemple d'une tranche 2D (inspirée et simplifiée d'après Withers et al. (2021)). (a) Les rayons X traversent l'échantillon : l'intensité résultante est induite par le coefficient d'atténuation des phases rencontrées. Le détecteur convertie ce signal en un profil d'absorption pour chaque angle prédéfini. (b) Le sinogramme est obtenu à partir de ces projections. (c) L'image finale est reconstruite par la projection « retour », après des corrections, du profil d'absorption issu du sinogramme sur l'ensemble du plan et pour chaque angle.



La première étape du traitement (avant reconstruction) des images radiographiques 2D consiste en la correction du bruit parasite induit par l'inhomogénéité du faisceau incident, du scintillateur et du détecteur. En effet, des défauts locaux constants ou ponctuels (*e.g.* impuretés sur le chemin optique, courant de fuite) peuvent conduire à une absorption « faussée » ou bien impacter la tension électrique des photosites et par conséquent altérer le signal enregistré. Pour pallier ces défauts, des clichés de « courant d'obscurité » (*i.e. dark field* en anglais) et de « champ plat » (*i.e. flat field* en anglais) sont acquis avant et après chaque ensemble de radiographies. Ils correspondent respectivement à l'image induite par le signal mesuré par le détecteur en l'absence de faisceau, et à l'image du faisceau sans l'échantillon. La correction est ensuite réalisée en divisant chaque profil par l'interpolation linéaire de la « référence » correspondante (*i.e.* dans le cas où un « courant d'obscurité » et un « champ plat » sont réalisés avant et après un set de plusieurs tomographies, chaque radiographie est corrigée par l'estimation du cliché intermédiaire correspondant). A ce stade, les principaux défauts (*e.g.* rayures, impuretés) des éléments optiques (Figure 2.16A) sont supprimés.

Quelques imperfections résiduelles peuvent être corrigées en appliquant un filtre médian (*i.e.* si la médiane d'un nombre choisi de pixels voisins est plus petite que la valeur du pixel considéré alors celle-ci est remplacée par la médiane) et les contrastes de phases peuvent être optimisés à l'aide d'un filtre Paganin[4] (Paganin et al. (2002)).

[4] Les filtres Paganin (tout comme la tomographie par contraste de phases) reposent sur les variations de la partie réelle de l'indice de réfraction ($n=1-\delta+i\beta$). Comme les ondes qui constituent un faisceau cohérent (*e.g.* lumière synchrotron en sortie d'onduleur) sont en phase avant de traverser l'échantillon, les masses rencontrées à travers ce dernier induisent des déphasages qui, à une distance suffisante (par interférence) ou grâce à un cristal analyseur ou encore un réseau diffractant, sont caractérisables et permettent de mettre en lumière des détails plus fin qu'en tomographie d'absorption. Le degré de filtrage dépend du ratio δ/β dont le choix revient à l'utilisateur.

En déterminant ensuite le centre de gravité de chaque ligne du sinogramme, une fonction sinusoïdale est construite et il est possible de déduire la position de l'axe de rotation à partir de sa symétrie. En effet, afin d'éviter une mauvaise superposition des radiographies lors de la projection « retour » (Figure 2.15C) et des artefacts « en arc » (Figure 2.16H), le sinogramme est décalé vers la gauche ou la droite de sorte que l'axe de rotation coïncide parfaitement avec le pixel central des valeurs possibles des sinogrammes.

Dans le cas spécifique de l'utilisation de la presse UToPEC, il est nécessaire de supprimer les radiographies partiellement obstruées par les colonnes (Figure 2.16B et E) et d'utiliser des algorithmes algébriques ou de « rétroprojection filtrée et reconstruction itérative » (Figure 2.16F). Les 15 ° (sur 180 °) d'angles manquants intrinsèques à cette presse sont nettement inférieurs aux 28 % de correction possibles proposés par Turpin et al. (2020). Les colonnes de l'UToPEC n'altèrent donc pas la reconstruction des tomographies.

Enfin, malgré les corrections précédentes des défauts peuvent subsister et induire des « artefacts en anneaux ». En effet, les pixels non corrigés génèrent des traits parallèles à l'axe de rotation sur les sinogrammes, et par conséquent des défauts en forme d'anneaux sur les images projetées et reconstruites (Figure 2.16F). Pour atténuer ces imperfections, l'algorithme somme chaque ligne du sinogramme. Puis, un filtre passe-haut extrait les signaux caractéristiques de ces défauts et les soustrait au sinogramme (Figure 2.16G).

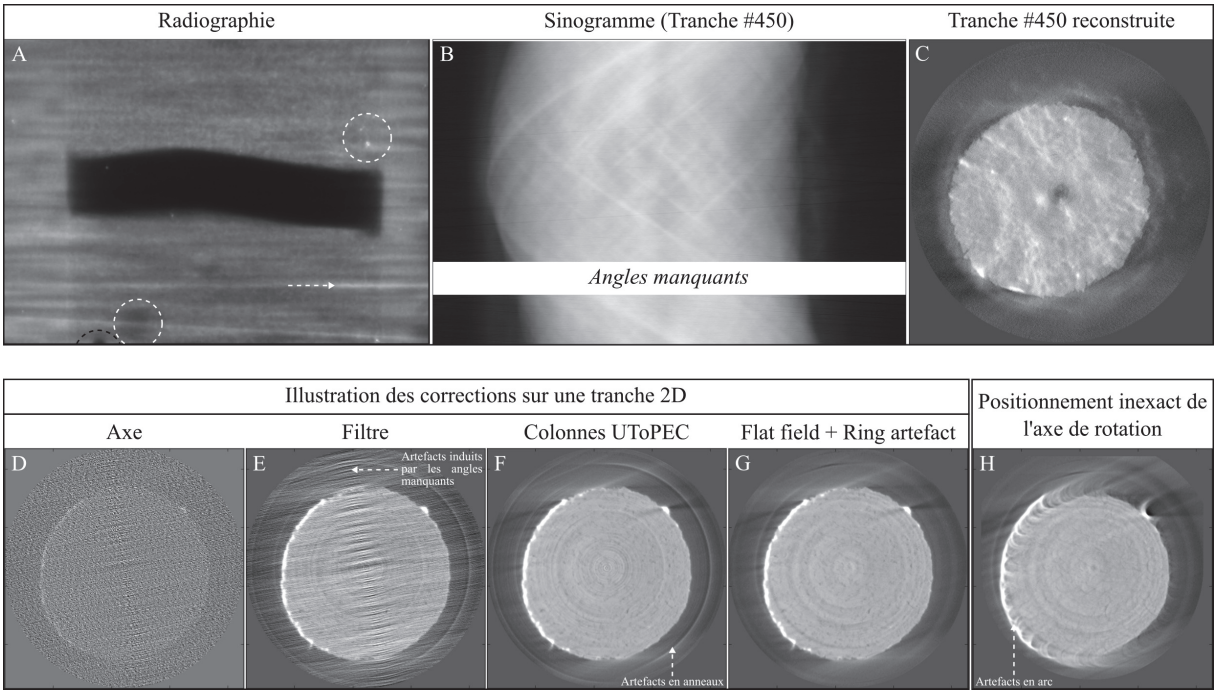


Figure 2.16 – (haut) Les 3 grandes étapes relatives à l'obtention d'une tomographie de l'échantillon BaCarb33. (a) Radiographie présentant la couche centrale de carbonate de baryum comprise entre deux couches polycristallines de silicates et des défauts (entourés en pointillé blanc) induit par l'inhomogénéité du faisceau incident, du scintillateur et du détecteur (le cercle noir met en évidence une bille de WC). (b) Sinogramme de la tranche #450 obtenue à partir 900 radiographies enregistré sur 180 ° (la zone blanche correspond aux images acquises lorsque les colonnes sont dans l'axe du faisceau incident). (c) Hauteur #450 reconstruite. (bas) Illustration des corrections sur une tranche 2D de l'échantillon BaCarb3. (d) Reconstruction en déterminant uniquement l'axe de rotation. (e) Filtrage des sinogrammes. (f) Correction des angles manquants (spécifique à l'UToPEC). (g) Correction des « courant d'obscurité » + « champ plat », et des ring artefacts. (h) Reconstruction avec une mauvaise détermination de l'axe de rotation (défauts en arc).

Pour l'ensemble des tomographies obtenu avec la presse UToPEC, 900 radiographies sur 180 ° ont été acquises avec des temps de pause compris entre 0.5 et 1 ms. Ces choix de paramètres ont donc permis l'acquisition d'une image 3D entre 0.5 ou 1 s. Concernant la presse RoToPEC, 3000 radiographies de 0.4 s, sur 180 °, ont été enregistrées, ce qui a conduit à l'obtention d'une tomographie en 20 min.

2.3. Méthodes d'analyse *ex-situ*

Les échantillons récupérés après trempe sont extraits de leur assemblage, enrobés dans une résine époxy, et polis à l'aide de papier abrasifs (SiC) pour permettre leur analyse par les techniques de caractérisation présentées ci-après. Celles-ci sont complémentaires de la tomographie d'absorption des rayons X. En effet, elles permettent la caractérisation des échantillons à une résolution spatiale qui n'est pour le moment pas accessible *in-situ*.

2.3.1. Microscopie électronique (MEB) et spectroscopie de rayons à dispersion d'énergie (EDS) ou de longueur d'onde (WDS)

2.3.1.1. Imagerie par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) donne des images à haute résolution et à grande profondeur de champ de la surface des échantillons. Cette technique d'imagerie repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons accélérés avec la matière. Au cours de cette thèse les MEB Zeiss Supra 55VP de l'École Normale Supérieure de Lyon (LGL-TPE, LC, LP) et de l'INSA (MatéIS) ont été utilisés.

Ces deux appareils disposent de canon à électrons à émission de champ (à cathode de W), permettant d'atteindre des tensions d'accélération jusqu'à 20 kV (c'est cette tension maximale qui a été majoritairement utilisée).

Après focalisation par un système optique (diaphragmes et lentilles électroniques), la taille du faisceau est nanométrique (1 nm pour les Zeiss Supra 55VP).

Les images présentées dans ce manuscrit ont été obtenues par détection des électrons rétrodiffusés à l'aide d'un détecteur annulaire quatre quadrants (Figure 2.17A). Ce type d'électrons résulte des interactions/chocs (quasi-)élastiques entre les électrons primaires et le noyau des atomes de l'échantillon (Figure 2.17B). A cause de leur forte énergie, ils suivent des trajectoires rectilignes et proviennent de profondeur de l'ordre de 0.1 à 1 µm.

Dans le cas de surfaces planes, l'image résultante nous renseigne directement sur la composition chimique (Figure 2.17C). En effet, le coefficient de rétrodiffusion est défini comme suit :

$$\eta_\alpha = (1 + \cos(\alpha))^{-9/\sqrt{Z}}$$

avec α l'angle par rapport à la normale à la surface et Z le numéro atomique de l'élément considéré. Par conséquent, plus une phase sera constituée d'éléments « lourds » (*i.e.* à haut numéro atomique) plus elle apparaitra claire. Inversement, les phases présentant des éléments « légers » auront des nuances de gris associées sombres.

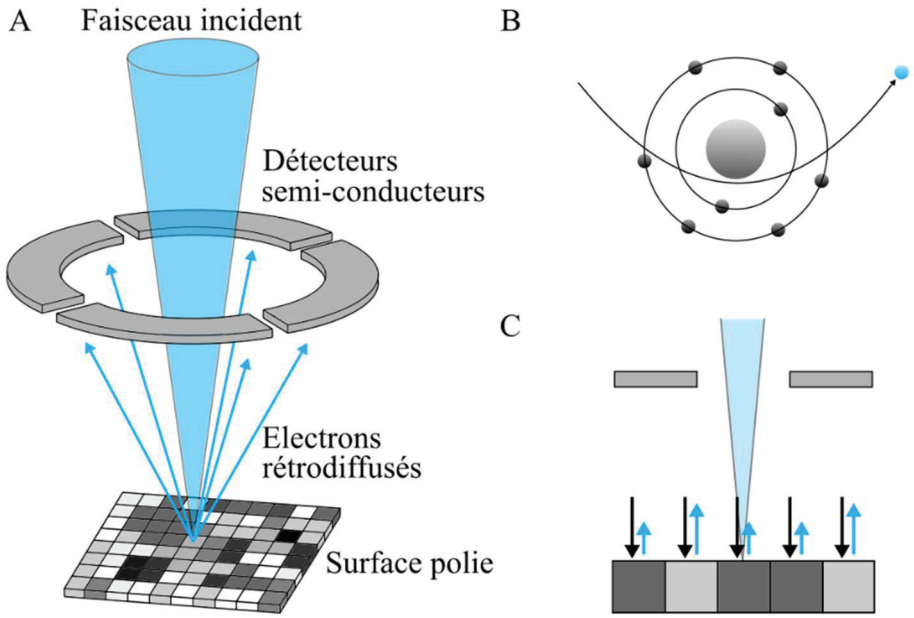


Figure 2.17 – Principe de l'imagerie par électrons rétrodiffusés avec un microscope électronique à balayage. (a) Le faisceau incident est déplacé à la surface de l'échantillon à l'aide de bobines de balayage. Les électrons primaires interagissent avec la (sub)surface et génèrent des électrons rétrodiffusés qui sont captés par un détecteur annulaire quatre quadrants. (b) Les électrons rétrodiffusés (en bleu) résultent de l'interaction élastique entre le faisceau incident et le noyau des atomes de l'échantillon. (c) Exemple du contraste résultant. Comme le coefficient de rétrodiffusion dépend du numéro atomique Z moyen de la phase caractérisée, les nuances de gris seront caractéristiques de celle-ci.

2.3.1.2. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Les MEB Zeiss Supra 55VP sont couplés à un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (Oxford instrument). En effet en plus de l'interaction électron-matière précédemment décrite, des électrons de niveaux de cœur des atomes de l'échantillon peuvent être éjectés à l'impact du faisceau (Figure 2.18A). Afin de stabiliser la configuration électronique des atomes ionisés, des transitions électroniques (des niveaux externes vers les lacunes internes) ont lieu et s'expriment par l'émission de photons X. Ces derniers sont ensuite captés par le détecteur qui produit des pics de tension proportionnels à leur énergie. En discriminant leur hauteur, le système compte les photons incidents pour chaque valeur énergétique. Comme les photons X sont caractéristiques des transitions effectuées et donc des éléments, il est alors possible d'analyser de manière élémentaire nos échantillons : les résultats obtenus sont des spectres où chaque pic peut être associé à une transition spécifique d'un élément.

Les échantillons analysés par cette technique sont situés à une distance de travail de 8.5 mm (donnée constructeur induite par l'angle que fait le détecteur avec la surface). Pour l'ensemble des analyses, une tension de 20 kV a été appliquée. Cette valeur nominale permet de détecter convenablement les raies K_α de la majorité des éléments caractéristiques de nos échantillons (les métaux de transition de la quatrième ligne du tableau périodique ont des $K_{\alpha,max} \sim 10$ keV, par conséquent la tension d'ionisation est deux fois supérieure à cette limite). Pour les éléments d'intérêt plus lourd, comme le baryum, les raies L_α ont été utilisées. D'autre part, à cause de la fenêtre en polymère (à l'embouchure du détecteur – qui maintient le vide dans l'appareil) et la sensibilité de l'EDS limitée pour les éléments à faible numéro atomique Z, la première ligne de la classification des éléments n'est pas détectable. Enfin, la production de raies d'émission proches peut rendre difficile la distinction de plusieurs éléments. A cette fin lorsqu'une raie est

indéterminée, la proposition du logiciel la plus raisonnable est retenue (*e.g.* K_α d'un élément potentiellement présent dans l'assemblage).

Comme les photons sont captés par 2048 canaux, le signal est discrétisé en sous-divisions de 10 eV.

Plus en détail, le signal avant conversion en quantité élémentaire correspond à une succession de rampe avec des impulsions numériques (Figure 2.18B). En effet, le détecteur transforme chaque photon en un nuage électronique avec une charge proportionnelle à son énergie, qui est par la suite convertie en un signal de tension au niveau de l'anode. Deux signaux se superposent alors : une accumulation régulière (courant de fuite du détecteur) et des « marches » abruptes créées à chaque détection de rayons X. La hauteur de ces dernières (proportionnelle à l'énergie d'émission) est mesurée en soustrayant la moyenne d'un ensemble de valeurs avant et après l'événement.

Le temps pendant lequel la forme d'onde est moyennée correspond au temps de mise en forme. Des temps courts permettent de mesurer chaque « saut » de tension, cependant la valeur moyennée présente plus de variation. Ceux-ci induisent donc la collection de la majorité des pics d'émission élémentaire mais des résolutions moindres (Figure 2.18B haut – utilisé pour l'acquisition des cartographies – sous-paragraphe 2.3.1.3). A l'inverse des temps de mise en forme plus long, fournissent une bonne résolution spectrale (le bruit moyen est meilleur) mais peuvent ne pas mesurer un signal perçu si les variations de voltage sont trop proches (Figure 2.18B bas – utilisé pour l'acquisition des spectres).

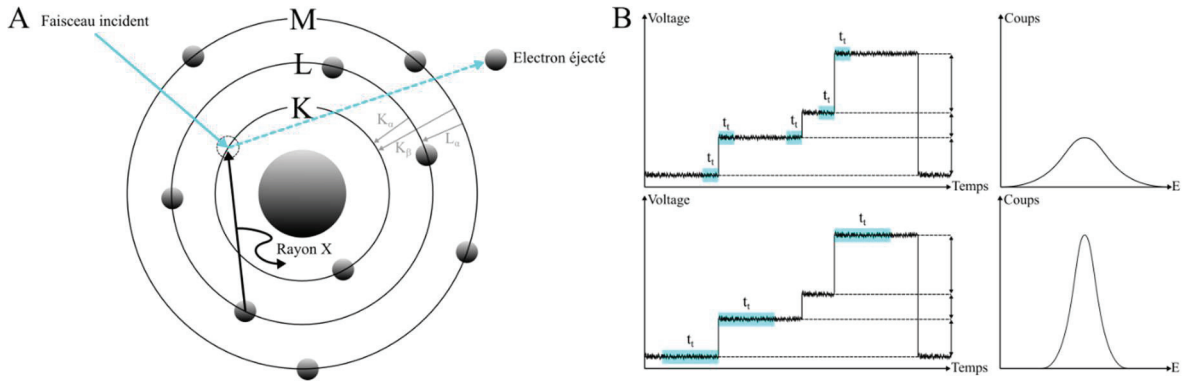


Figure 2.18 – Principe de la spectroscopie à dispersion d'énergie. (a) Le faisceau d'électrons incidents éjecte un électron de cœur puis un électron externe transitionne vers la lacune en émettant un rayonnement X caractéristique. (b) Implication sur le signal élémentaire des temps de mise en forme courts ou longs.

2.3.1.3. Cartographie élémentaire

En plus de spectres ponctuels, des cartographies de composition élémentaire peuvent être acquises en balayant latéralement la surface de l'échantillon. En effet, comme chaque pixel de l'image correspond à un point d'analyse, il est possible en attribuant une couleur aux éléments d'intérêt d'estimer des quantités relatives en comparant leur intensité (Figure 2.19). Les images présentées dans cette thèse ont été traitée à l'aide du logiciel AZtec et le mode d'affichage *TruMap* afin de réduire les effets de chevauchement de pics et le fond diffus des rayons X (induit notamment par les émissions résultantes d'éléments lourds).

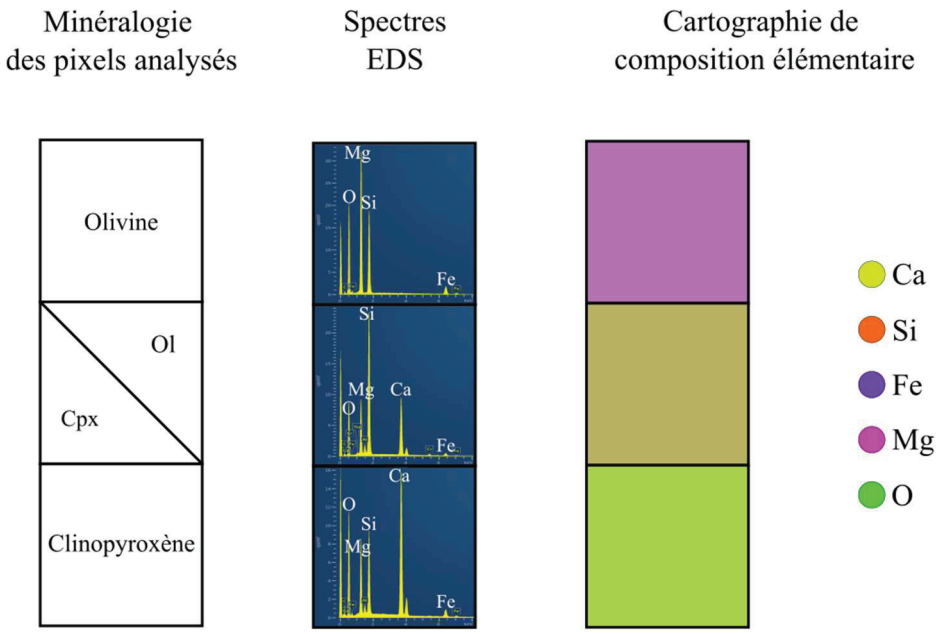


Figure 2.19 – Principe de l'acquisition d'une cartographie EDS : en balayant la zone sélectionnée, des spectres sont acquis puis le nombre de coups pour chaque raie élémentaire détermine l'intensité de la couleur associée. La nuance du pixel décrit les proportions des différents éléments présents au niveau du point d'analyse. Pour le pixel central, les grains d'olivine et de clinopyroxène sont de taille inférieure à celle de la sonde, la couleur résultante reflète donc les deux minéralogies.

2.3.1.4. Spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde (WDS)

Les techniques de spectroscopie à dispersion de longueur d'onde (WDS en anglais) recueillent également les photons X issus des interactions électrons-matières présentées dans le sous-paragraphe 2.3.1.2. Contrairement à la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), les rayons X sont cette fois séparés par un cristal diffracteur, collectés par des spectromètres verticaux à compteur à gaz, puis comparés à des standards élémentaires. Comme les longueurs d'onde associées aux éléments d'intérêt sont traitées individuellement (*i.e.* une par spectromètre), cette approche atténue le bruit, discrétise plus finement le signal (*i.e.* résolution spectrale supérieure à l'EDS) et permet par conséquent la réalisation de mesures élémentaires quantitatives.

Ainsi après une première investigation de nos échantillons par spectroscopie EDS, une séance avec la microsonde de Castaing Sx Five Tactis (Cameca) du laboratoire Magmas et Volcans de Clermont-Ferrand a été mis à profit pour déterminer précisément la composition des phases en présence.

Cette microsonde dispose d'une source LaB6 et de 5 spectromètres qui nous ont permis de déterminer les quantités élémentaires et en poids d'oxyde de 13 éléments (Ti, Fe, Mn, Na, Si, K, Ca, Mg, Al, Cr, O, Ni et C – la quantité de CO_2 est obtenue par la différence de 100 % avec la somme des poids d'oxyde mesurés).

Lors des mesures les électrons ont été soumis à une tension d'accélération de 15 kV pour des temps de comptage des rayons X compris entre 10 à 40 s par élément. Par la suite deux modes d'acquisition ont été retenus selon la nature des phases étudiées : un courant de 15 nA et une taille de sonde ponctuelle (~ 1 µm) pour les minéraux et un courant de 4 nA avec une largeur de faisceau de 5 ou 10 µm pour les zones associées aux liquides trempés.

2.3.2. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non-destructrice de microanalyse vibrationnelle. De manière générale, ces approches consistent à éclairer la matière, avec un rayonnement visible ou infrarouge, de façon à faire vibrer les liaisons atomiques/moléculaires qui la composent. Ces vibrations se matérialisent par l'absorption du rayonnement incident, ou une émission photonique secondaire dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques de chaque vibration, translation ou rotation. Ce sont ces émissions qui feront l'objet de ce paragraphe.

2.3.2.1. Principe

Plus précisément lorsque la fréquence de rayonnement incident est identique à une fréquence possible de vibration et que cette dernière provoque une variation du tenseur de polarisabilité (*i.e.* déformation non symétrique du nuage électronique sous l'action du champ électrique) alors la vibration permet la diffusion d'un photon.

Si le faisceau incident est majoritairement transmis, une partie de la lumière est diffusée de manière élastique (diffusion Rayleigh – probabilité ~ $1/10^4$) ou inélastique (diffusion Raman – probabilité ~ $1/10^8$). C'est cet échange d'énergie induisant un décalage de fréquence de la lumière qui nous intéresse.

Un spectre Raman (Figure 2.20) est constitué de pics qui correspondent à des fréquences et modes de vibration caractéristiques du matériel étudié.

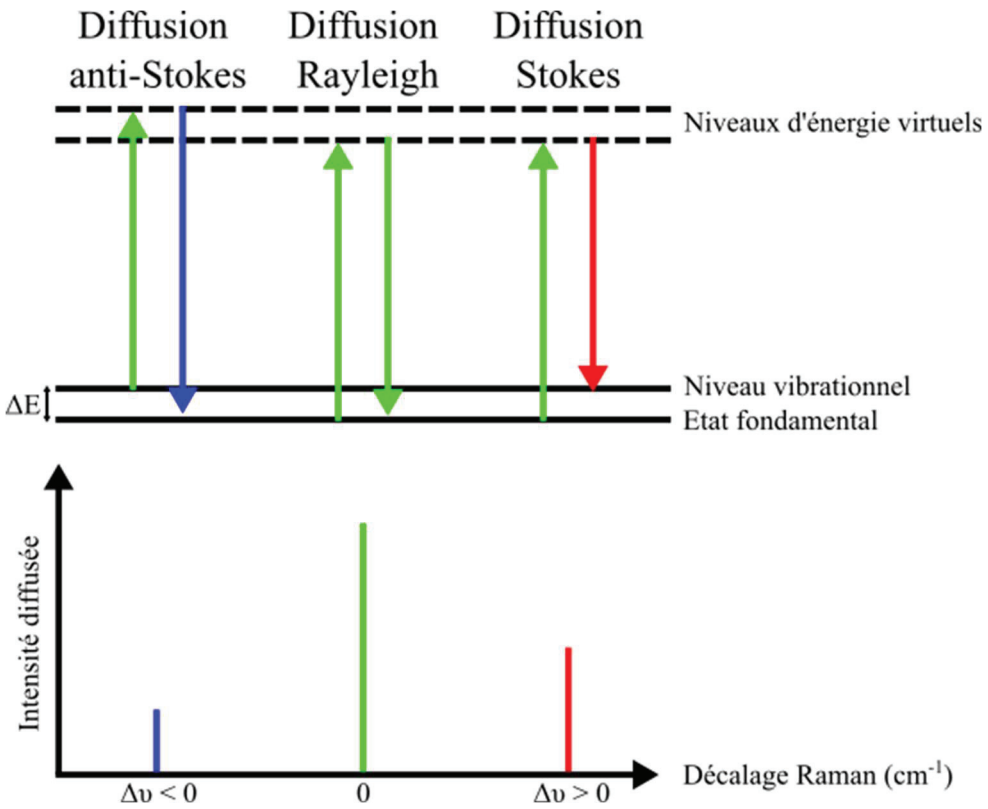


Figure 2.20 – Principe de la spectroscopie Raman. Pour une même longueur d'onde incidente, la lumière émise par désexcitation depuis un niveau d'énergie virtuel, sera différente selon si la vibration était initialement dans son état fondamental ou si l'énergie libérée renvoi le mode vibrationnel sur un niveau d'énergie supérieure. Chaque raie émise est caractéristique du mode de vibration et de l'espèce minérale.

En pratique, la valeur 0 est placée à la fréquence du rayonnement incident et de la diffusion Rayleigh ($E_{émis} = E_{incident}$ – Figure 2.20 centre) et la position des autres pics quantifie le décalage par rapport à cette fréquence. Lorsque celui-ci est négatif ($E_{émis} = E_{incident} + \Delta E$, *i.e.* l'énergie de l'état moléculaire final après excitation puis émission est inférieure à celle de l'état initial – Figure 2.20 gauche), il s'agit des raies anti-Stokes. A l'inverse, les raies Stokes correspondent à une différence de fréquence positive ($E_{émis} = E_{incident} + \Delta E$, *i.e.* l'énergie de l'état moléculaire final après excitation puis émission est supérieure à celle de l'état initial – Figure 2.20 droite). Comme la population de molécules dans les états de faible énergie est plus importante, les bandes de Stokes sont plus intenses que les anti-Stokes. C'est pourquoi les spectres ne se focalisent que sur les fréquences positives. Les décalages Raman élevés (hautes fréquences) correspondent aux vibrations des liaisons intramoléculaires et les décalages Raman faibles (proches du Rayleigh, basses fréquences) correspondent aux vibrations des interactions intermoléculaires. La position, le décalage, l'intensité, et la largeur des raies renseignent respectivement sur l'espèce chimique, l'état de contrainte (*e.g.* température, pression), la concentration et le désordre structural.

Un spectre Raman renseigne donc sur la minéralogie de la phase étudiée et la reconnaissance des minéraux analysés peut se faire en première estimation par comparaison avec des spectres issus de bases de données (*e.g.* Handbook of Raman mineral spectra – *http://www.geologie-lyon.fr/Raman/* ou RRUFF project – *https://rruff.info/* pour des références mesurées, WURM project – *http://www.wurm.info/* pour des références calculées).

Concernant la mise en œuvre expérimentale, à partir d'une source (laser visible, UV, IR proche), le faisceau est focalisé jusqu'à des résolutions micrométriques sur l'échantillon. Les émissions résultant de l'interaction lumière/matière sont dispersées à l'aide d'un réseau de diffraction en réflexion[5] et de miroirs jusqu'à un détecteur CCD, qui convertie chaque photon reçu en électron de sort à comptabiliser le signal réceptionné.

Deux spectromètres Raman, appartenant au LGL-TPE, ont été utilisés dans ces travaux : le Raman de table XPlora (Horiba Scientific) sur le site de la Doua et le Raman LabRAM HR800 imageur (Horiba Scientific) sur le site de Gerland. L'ensemble des spectres présentés ici ont été obtenus avec une source laser Nd : Yag pompé par diode à 532 nm (respectivement 25 mW non filtré et 300 mW filtré à 25 %), un réseau de 1800 tr/mm (ou rarement 600 tr/mm) et un objectif x100. L'intensité du faisceau et la résolution spectrale sont modulées à l'aide de trous sténopéiques et de fentes. Pour nos analyses, leurs dimensions sont respectivement 300 µm et 100 µm.

Les choix des paramètres d'acquisition (temps d'exposition, nombre d'accumulation) seront précisés pour chaque spectre.

[5] Dans notre cas il s'agit de réseau holographique optimisé, *i.e.* d'une surface au profil initialement "sinusoïdale" recouverte d'un revêtement réfléchissant, produite par les franges d'interférences de deux lasers sur une résine photosensible et traitée à l'aide d'un faisceau ionique afin d'obtenir des rainures triangulaires de sorte à optimiser le réseau sur une gamme de lumière choisie.

2.3.2.2. Cartographie

Ces spectromètres sont équipés d'une platine motorisée de haute précision (plus petit pas possible 0.05 µm – précision ± 1 µm – Märzhaüser Wetzlar) et permettent par conséquent l'acquisition de cartographies Raman. En effet, il est possible de définir pour une zone d'étude choisie, une grille d'analyse qui définira le nombre et le pas d'espacement des spectres. Chaque pixel correspond à un spectre qu'il est possible de comparer (par une méthode des moindres carrées) à des références afin de construire des cartes qualitatives de répartition des différentes phases.

Les temps d'acquisition des spectres pour ces mesures varient entre 9 et 15 s (majoritairement 10 s). Avec deux accumulations et pour des superficies comprises entre 500 et 10 000 µm², les cartographies ont par conséquent été acquises en 1 à 26 h.

Enfin, en déterminant le décalage Raman de pics d'intérêt (par estimation d'une gaussienne et obtention de son espérance – Figure 2.21) il est possible de générer des cartes quantitatives de la distribution et l'évolution fréquentielle de ceux-ci afin d'étudier plus finement les différences chimiques locales des minéraux.

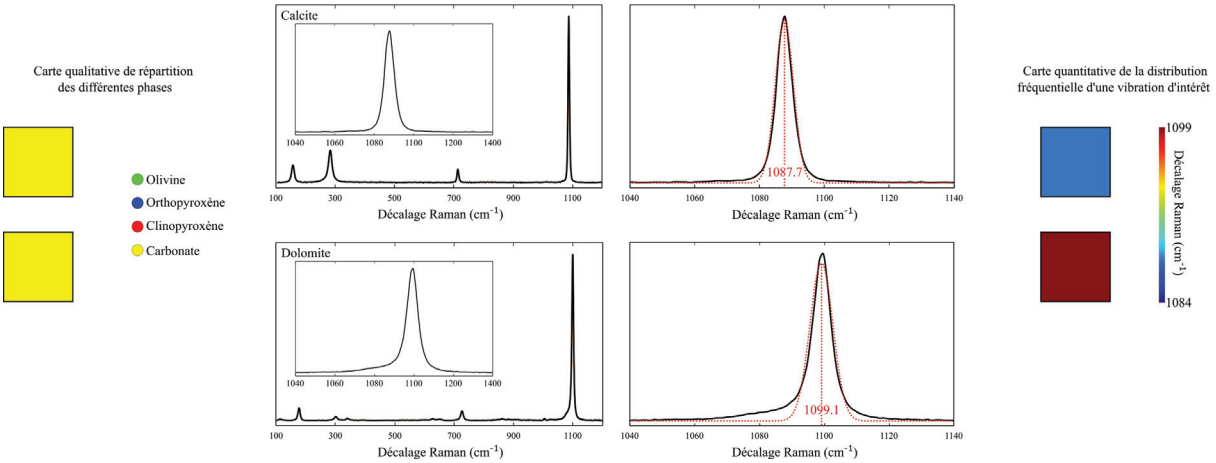


Figure 2.21 – Passage d'une cartographie qualitative de répartition des différentes phases obtenue par comparaison des spectres de chaque pixel à des références selon une méthode des moindres carrées à une cartographie quantitative représentant la distribution fréquentielle d'une vibration d'intérêt (ici l'étirement symétrique ν_4 du groupement CO_3^{2-}) par estimation d'une gaussienne et obtention de son espérance.

Partie 3 : Développement d'une méthode de traitement des tomographies obtenues sous conditions extrêmes et résolues en temps

Résumé de la partie

Dans cette partie nous présentons un guide pratique pour le traitement de données de tomographique d'absorption des rayons X sous conditions extrêmes.

Ce traitement correspond essentiellement à du traitement d'images. Dans notre cas, cela consiste en trois grandes étapes :

i) la préparation des données – qui permet de transformer les données brutes en un jeu de données analysable (*e.g.* restriction de la gamme de nuance de gris lors de la conversion de 32 à 8 bits, choix des sous-volumes de travail puis des régions d'intérêt),

ii) la segmentation – qui consiste en la sélection du matériel à étudier par analyse et seuillage de l'histogramme des niveaux de gris,

iii) la quantification des éléments segmentés (*e.g.* distribution des liquides, statistiques relatives aux formes des poches).

De nombreux outils de traitement d'images existent. Pour la réalisation de cette thèse, nous avons utilisé le logiciel commercial Avizo (ThermoFisher) qui propose un large choix de techniques de visualisation, traitement et d'analyse. En complément, le logiciel libre ImageJ (Schindelin et al. (2012)) a été exploité pour certains traitements spécifiques (*e.g.* conversion des images 2D de 32 à 8 bits et sélection de régions d'intérêt par rognage).

Pour étudier la dynamique de migration de nos liquides carbonatés au cours du temps, il a été nécessaire de réaligner spatialement les sous-volumes et régions d'intérêt entre tomographies successives. En effet, les acquisitions avec la presse UToPEC, impliquent des mouvements des zones d'études : translation verticale, décalage angulaire, déplacement dans le plan XY. Ceux-ci ont été corrigés à l'aide de programmes Python dédiés.

Un article présentant les spécificités de traitement et nos premiers résultats relatifs à la tomographie d'absorption des rayons X sous conditions extrêmes et résolue en temps a été publié en septembre 2021 dans la revue scientifique *Journal of Synchrotron Radiation* et est disponible via la citation suivante :

Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration (Giovenco et al. (2021)) – *Journal of Synchrotron Radiation*, 2021, 28 (5), pp.1598-1609. DOI : 10.1107/S1600577521007049.

Sommaire :

3.1. PRINCIPE DE LA MÉTHODE **84**

3.2. ARTICLE : *QUANTITATIVE 4D X-RAY MICROTOMOGRAPHY UNDER EXTREME CONDITIONS: A CASE STUDY ON MAGMA MIGRATION* **95**

3.1. Principe de la méthode

La presse UToPEC et le principe d'acquisition des tomographies résolues en temps sont décrits respectivement dans le paragraphe 2.1.1 et sous-paragraphe 2.2.2.4. En quelques lignes, cette presse compacte basée sur un modèle Paris-Edimbourg deux colonnes permet l'enregistrement de séries de tomographies une fois mise en rotation à l'aide d'une plateforme rotative. Lors d'une expérience, plusieurs cycles de tomographies (*e.g.* 3 à 29 tomographies espacées de 5 à 15 secondes) sont enregistrés. Les données associées sont volumineuses (*e.g.* jusqu'à 1 To par échantillon) et ne sont pas directement comparables. En effet, les radiographies étant acquises en continu lors de la rotation de la presse, l'angle de vue auquel est enregistrée la première radiographie d'une tomographie n'est pas le même pour chaque acquisition. Ainsi, les reconstructions 3D présentent un décalage angulaire. De plus, l'échantillon est amené à se déplacer légèrement dans l'espace à cause de modifications intrinsèques à la géométrie de nos expériences sous HP-HT ou de problèmes mécaniques. Ce chapitre décrit l'ensemble des étapes nécessaires à la comparaison des tomographies entre elles et par conséquent à la caractérisation *in-situ* de la migration de nos carbonates au travers des matrices polycristallines silicatées.

3.1.1. Conversion 32 bits réels → 8 bits entiers non signés

Les données brutes correspondent à un empilement d'images 2D en niveaux d'intensité (*i.e.* nuances de gris) encodées en 32 bits réels. Afin d'alléger les temps de calcul, le poids des jeux de données mais aussi faciliter leur compréhension, il est nécessaire de convertir chaque image en 8 bits entiers non signés. Cette première étape est réalisée, à l'aide du logiciel ImageJ (Schindelin et al. (2012)), en subdivisant la plage des nuances de gris majoritaires en 256 groupes. La sélection est effectuée à partir de l'étude des histogrammes des tomographies (*i.e.* graphiques illustrant le nombre de pixels pour chaque nuance de gris) en conservant uniquement les intensités associées à l'échantillon ainsi qu'à l'assemblage expérimental (Figure 3.1). Un couple de valeurs extrêmes unique est utilisé pour l'ensemble des tomographies d'une expérience. Après conversion, la valeur des voxels, dont la nuance de gris n'a pas été sélectionnée, est ramenée à 0 ou 255 pour les éléments « sombres » et « brillants » respectivement.

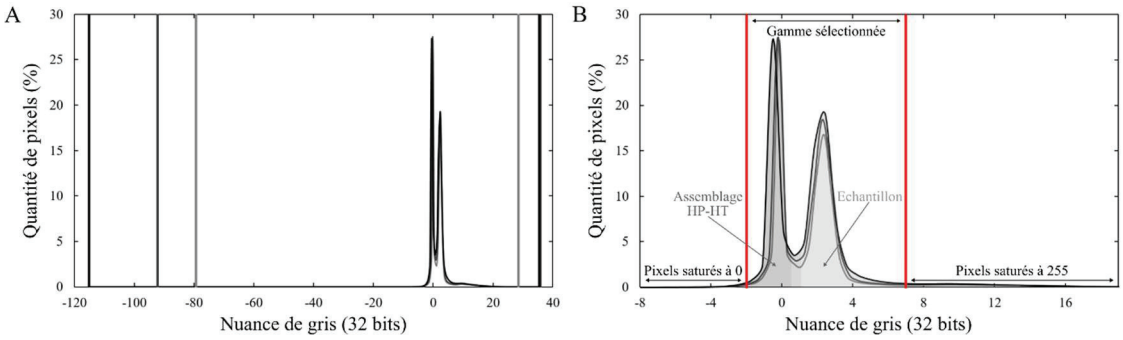


Figure 3.1 – Sélection de la gamme de nuance de gris en 32 bits qui sera subdivisée en 256 éléments lors de la conversion en 8 bits. Chaque encart présente l'histogramme des données brutes de trois tomographies de l'échantillon BaCarb26. (a) Les barres verticales représentent leurs valeurs extrêmes (deux maximas se superposent aux environs de 35). (b) Un zoom est appliqué de sorte à ne présenter que les parties des histogrammes qui représentent plus de 98 % des nuances de gris. Le premier amas de pixels correspond à l'environnement échantillon, le second inclus les nuances de gris associées à l'échantillon (ici l'olivine entre 2 et 3.5 et le carbonate de baryum au-delà). Les barres verticales en rouge représentent les valeurs choisies (-2, 7) pour la conversion des images de ce jeu de données.

3.1.2. Alignement spatial des tomographies successives

Au cours de l'expérience, l'échantillon est amené à fluer verticalement et horizontalement sous l'influence des conditions extrêmes de pression et température. En effet, le passage du point de fusion de la nanopoudre entraine sa migration dans l'échantillon (mais aussi le long de la capsule) et par conséquent conduit à la réduction de sa hauteur initiale, qui est à l'origine de translations verticales. A ces modifications, intrinsèques à nos expériences, peuvent se surimposer les mouvements induits par le déplacement des enclumes (pour ajuster la pression). De plus, comme les presses Paris-Edimbourg proposent une fenêtre d'observation latérale (chapitre 2.1), l'échantillon est uniquement contenu dans le plan horizontal par le joint transmetteur de pression et l'anneau de PEEK. Si ces derniers sont déformés pendant l'expérience (*e.g.* accommodation de la pression, dilatation thermique), alors l'échantillon est amené à se déplacer dans l'espace. Enfin des problèmes mécaniques, à l'instar de légères translations dans le plan XY de la presse, peuvent résulter en des déplacements significatifs de l'échantillon sur nos tomographies. La Figure 3.2 (A et B respectivement) illustre la translation verticale d'une ROI entre deux tomographies et un déplacement dans le plan XY d'un échantillon.

D'autre part, la rotation en continue de la presse induit un décalage angulaire entre les tomographies successives (Figure 3.2C). En effet, quelques degrés sont parcourus lors des temps « mort » d'enregistrement de la caméra entre deux ensembles de radiographies. Ainsi, l'angle de vue de la première projection d'une tomographie, n'est pas forcément identique à celui de la précédente. Comme ce délai informatique est variable et que 1 ° est parcouru en 0.0028 à 0.0056 ms, ce défaut angulaire n'est pas constant et doit être déterminé pour chaque volume 3D.

Par conséquent afin de comparer les tomographies entre elles, il est nécessaire de procéder à un alignement des reconstructions 3D, afin de les replacer dans un repère absolu.

Pour cela, des points de repère dans la matrice solide sont identifiés et suivis au cours du temps. De manière générale, ils correspondent à des éléments aux nuances de gris proches de 255, présents dès les premières tomographies (avant la fusion du carbonate) et ont été incorporés volontairement dans le cas des billes de carbure de tungstène (WC) ou apportés pendant le montage pour les impuretés (*i.e.* oxydes de fer).

Les positions verticales des images 2D correspondant aux extrémités supérieures et inférieures de chacun de ces marqueurs sont répertoriées manuellement pour chaque tomographie en visualisant les données avec ImageJ. Il est essentiel d'avoir au moins deux points d'ancrage dans chaque partie solide (*i.e.* deux marqueurs de part et d'autre de la couche de carbonate)[1]. La vérification de la taille constante de ces derniers (grâce à la position verticale de leurs bordures) et de la distance entre eux mais aussi avec le centre de l'échantillon (déterminée par un programme Python sur les images correspondantes et préalablement binarisées) permet de confirmer l'absence de déformation plastique au sein de l'assemblage polycristallin.

[1] Dans l'éventualité d'une fracture dans la matrice solide, des couples de marqueurs sont choisis de part et d'autre.

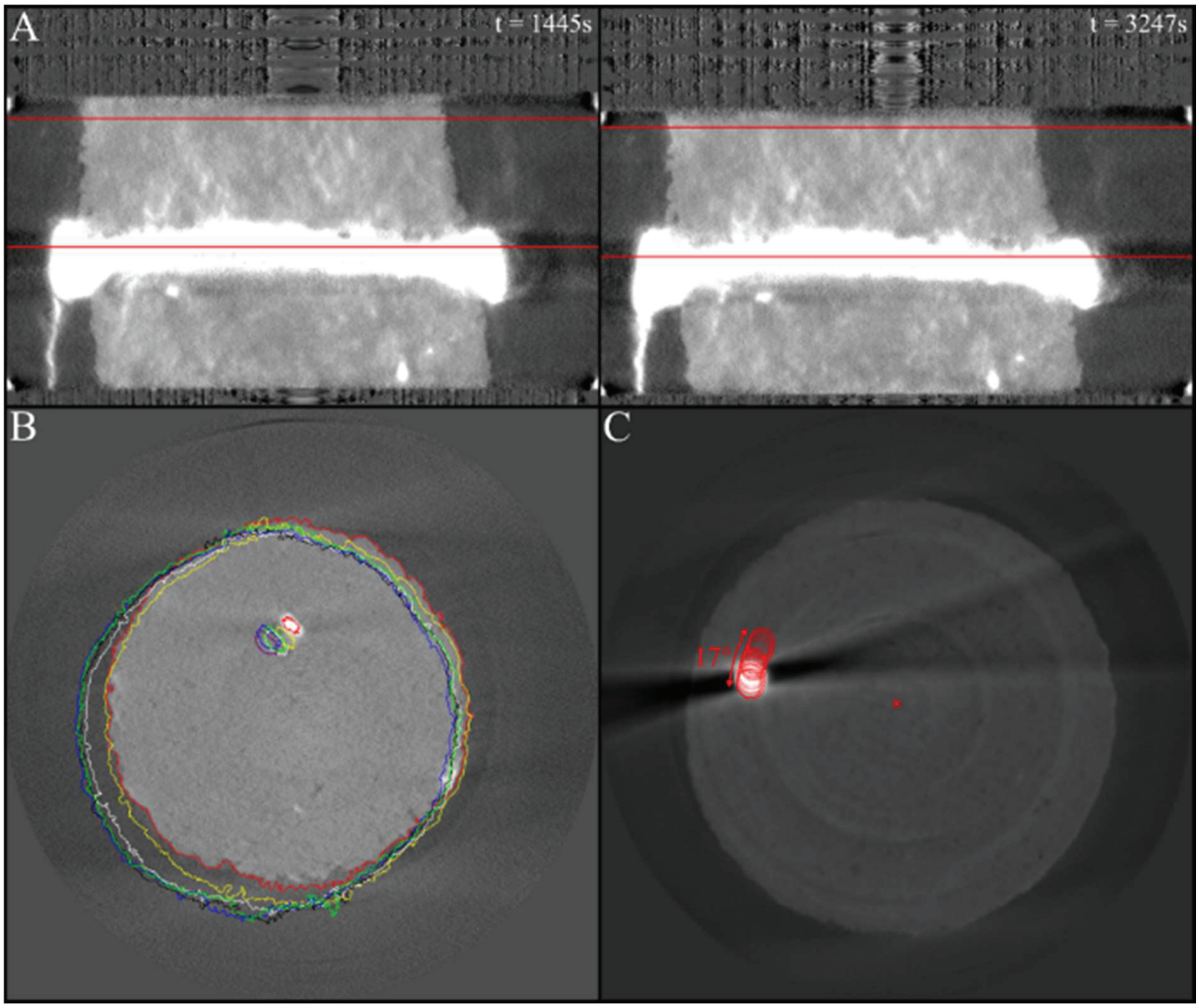


Figure 3.2 – (a) Hauteurs des bornes supérieure et inférieure d'une ROI sur deux tomographies qui illustrent la translation verticale de celle-ci. Ce mouvement est la conséquence de l'amincissement de la couche centrale. (b) Evolution des contours d'un marqueur et de l'échantillon au cours du temps (5 tomographies). Le déplacement en XY est majoritairement induit par des problèmes mécaniques. (c) Suivi de la position d'une bille de carbure de tungstène qui met en lumière le décalage angulaire de 17 ° entre les tomographies, résultant des temps morts de la caméra pendant la rotation continue de la presse (dans cette expérience, l'échantillon ne subit pas de translation dans le plan XY et son centre (i.e. centre de l'image) est représenté par la croix rouge).

La première étape des corrections (relatives au décalage angulaire et aux translations dans le plan XY) consiste en la sélection d'un marqueur et d'une tranche 2D associée pour chaque tomographie. Les ajustements nécessaires seront déterminés sur cette dernière, et les corrections appliquées par la suite sur chaque image de l'empilement tomographique. Comme les marqueurs correspondent en 2D au maximum à des surfaces de quelques milliers de pixels (sur des images 1400x1400 soit sur 1 960 000 pixels) et qu'il est nécessaire d'obtenir précisément leur position, le point d'ancrage le plus sphérique est sélectionné et la tranche « de correction » est celle passant par son centre (*i.e.* l'image sur laquelle le marqueur s'étend sur le plus grand nombre de pixels).

La tomographie de référence (*i.e.* celle sur laquelle seront repositionnées toutes les autres) correspond à celle présentant le moins de défauts (sous paragraphe 2.2.3.2.).

Les coordonnées (x, y) des marqueurs sont obtenues par leur barycentre après binarisation de la tranche 2D « de correction ». Pour les expériences sans problème mécanique[2] (*i.e.* session de février 2019 : échantillons BaCarb1/BaCarb3/BaCarb4), le centre de l'échantillon correspond à celui de l'image. En revanche, dans le cas de déplacements significatifs de l'échantillon pendant l'expérience, la détermination de son centre est nécessaire et a été effectué comme précédemment (*i.e.* obtention du barycentre de l'échantillon cylindrique sur une image binaire).

Les étapes suivantes sont réalisées à l'aide de programmes, codés en Python (version 3.6.4), spécifiquement développés dans le cadre de cette thèse.

Afin de corriger le décalage angulaire, l'angle entre le vecteur *centre échantillon → marqueur* de l'empilement traité et celui à la tomographie de référence ainsi que le sens de correction sont estimés selon la procédure illustrée sur la Figure 3.3.

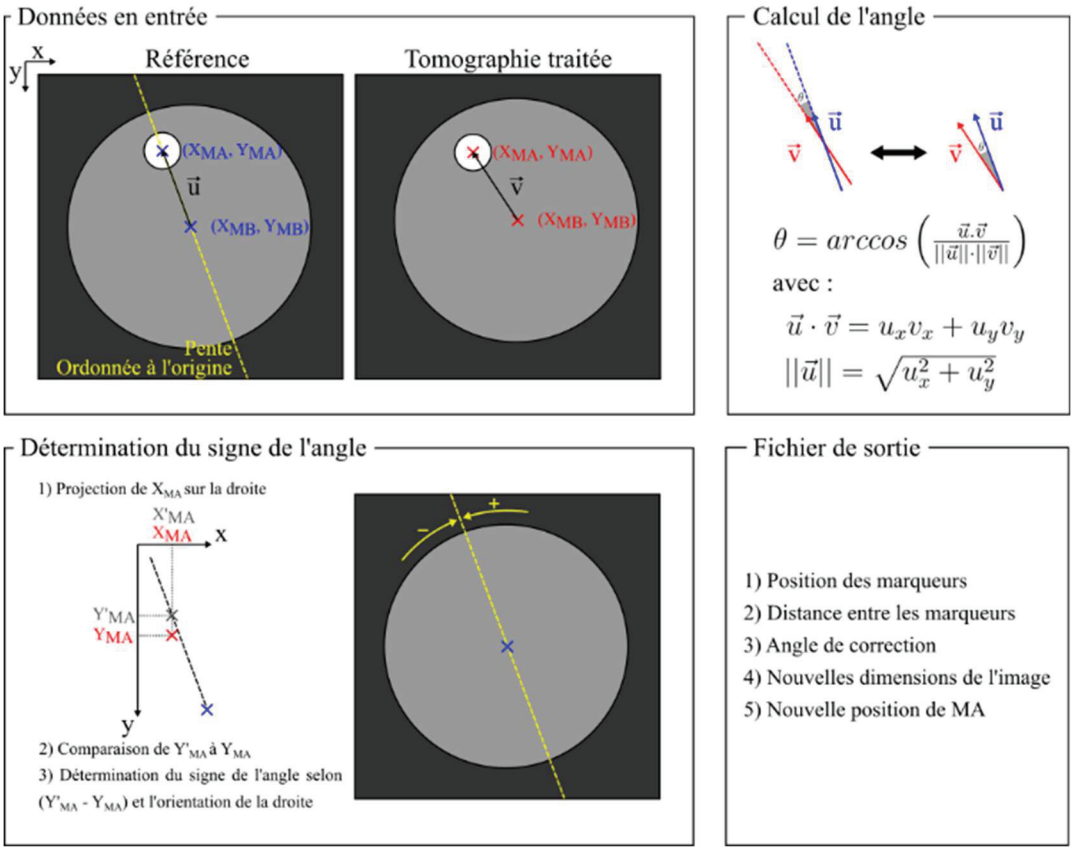


Figure 3.3 – Détermination de l'angle de rotation à appliquer pour corriger le décalage angulaire dû au temps mort d'enregistrement de la caméra lors de l'acquisition d'une série de tomographies en rotation continue. A partir de la position du barycentre d'un marqueur et de l'échantillon, il est possible de superposer deux tomographies en calculant tout d'abord l'angle entre les deux vecteurs (construits à partir de ces points de repères), puis en déterminant le signe (i.e. le sens) de cette correction. Les images résultantes de cette transformation ont des dimensions plus grandes et ne sont pas directement superposables (cf. étape d'alignement dans le plan XY - Figure 3.4).

Une fois l'angle et le sens de correction déterminés, l'ajustement angulaire est appliqué sur l'ensemble des images 2D de la tomographie. Cependant, si après cette étape l'ensemble des

[2] Lors de la seconde session synchrotron dédiée à l'utilisation de la presse UToPEC (*i.e.* mars/avril 2021), un dysfonctionnement de la plateforme rotative et du passage tournant nous a contraint d'aménager une réparation « d'urgence » qui permettait la rotation continue de la presse mais induisait des « sauts » de la plateforme et par conséquent des déplacements dans le plan XY de nos échantillons.

vecteurs sont colinéaires, les nouvelles images générées n'ont plus les mêmes dimensions (*i.e.* leur taille est supérieure à 1400x1400 pixels) et ne sont pas alignées dans le plan XY (Figure 3.4 haut). Par conséquent, une seconde phase d'alignement est nécessaire. Lors de la précédente étape, la nouvelle position (*i.e.* après rotation de correction) du centre du marqueur est déterminée. A partir de cette donnée, le barycentre du point d'ancrage de la tomographie traitée est « superposé » sur celui de la référence et les images sont reconstruites pixels par pixels selon la translation induite par cette superposition (Figure 3.4).

Lors de cette étape, les pixels dont la nouvelle position (x, y) se retrouve « en dehors » des dimensions de l'image de référence (*i.e.* avec x et/ou y < 0) sont relocalisés à l'extrémité opposée (*e.g.* pour une image 1400x1400, le pixel de coordonnées (50, 100) est repositionné en (25, 1351) par la translation (-25, -150)). Par conséquent, afin de ne pas perdre d'information (par remplacement de pixels) les images sont incluses dans une autre, de dimension supérieure à toutes celles du jeu de données. Comme le défaut angulaire n'excède jamais 20 ° dans une direction, la dimension maximale et finale est donnée par cette limite et correspond à des images de 1800x1800.

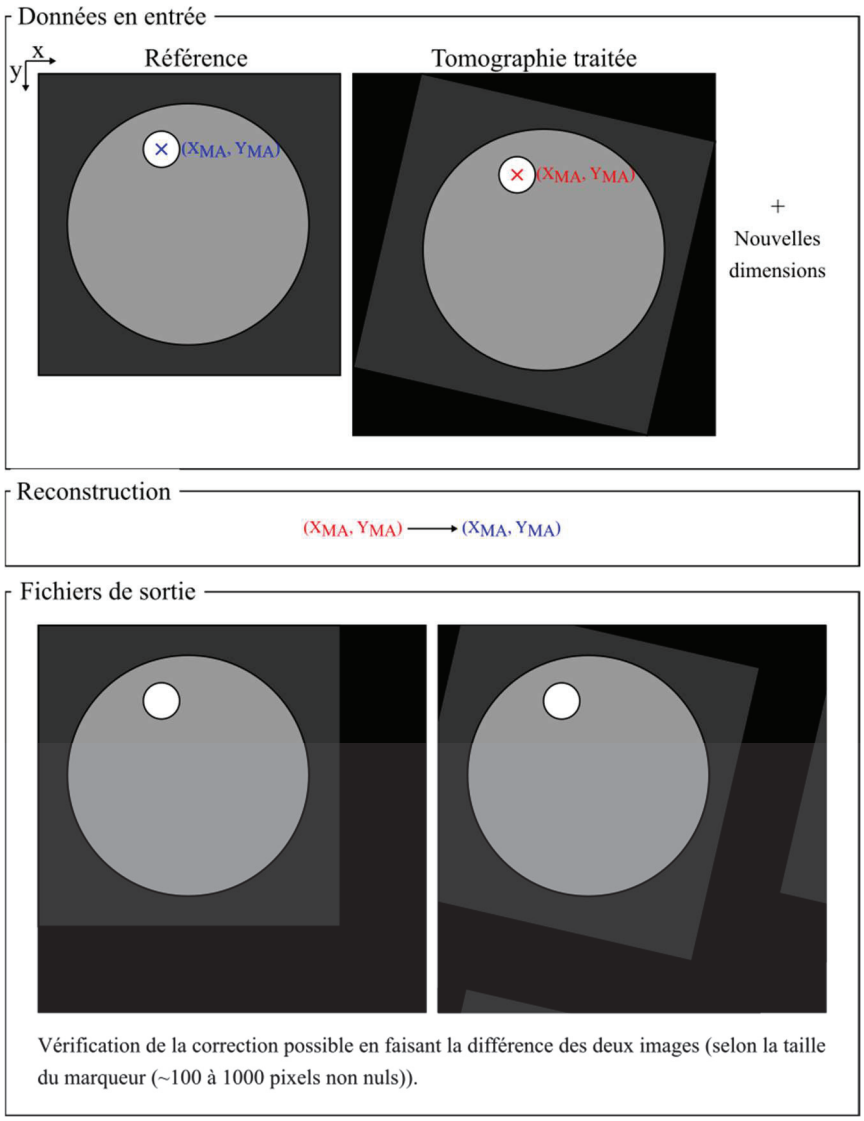


Figure 3.4 – Principe du programme alignant dans le plan XY les piles d'images tomographiques dont le défaut angulaire a préalablement été corrigé. La référence est incluse dans une image de dimensions supérieures à toutes les autres, puis l'ensemble des images 2D de la tomographie traitée est reconstruit de sorte à superposer les barycentres des deux points de repère. Après cette étape les tomographies sont prêtes à être traitées et comparées.

La précision des valeurs de correction du décalage angulaire et de la translation dans le plan XY sont vérifiées pour chaque reconstruction en soustrayant la tranche de « correction » traitée avec celle de référence (*e.g.* une différence de pixels proche de zéro pour des images avec peu de défauts témoignent de la réussite du processus d'alignement).

En termes de données générées, pour une tomographie de 5.5 Go[3], trois ensembles d'images sont créés : i) en 8 bits (1.3 Go) ; ii) avec la correction angulaire (de 1.3 à 2.1 Go), iii) avec l'alignement spatial (2.1 Go).

3.1.3. Sélection des sous-volumes

Les étapes suivantes consistent en la sélection des sous-volumes d'étude : tout d'abord verticalement (*i.e.* choix des hauteurs minimale et maximale pour chaque volume 3D), puis dans le plan horizontal (*i.e.* restriction à la surface minimale contenant l'échantillon).

En effet, les données brutes couvrent l'ensemble de la fenêtre d'ouverture comprise entre les enclumes (et parfois une partie de ces dernières – Figure 3.2A). De plus la couche centrale de carbonate, dont l'épaisseur varie entre 150 et 500 µm selon les montages, est également incluse dans ce champ d'observation. La restriction selon l'axe vertical Z est choisie sur la dernière tomographie d'une expérience en conservant les hauteurs correspondant à la matrice solide et à l'interface silicate/carbonate[4]. Les tranches équivalentes pour les tomographies antérieures sont déduites à partir de la position des marqueurs de ces dernières. Ce dernier ajustement nous permet d'amorcer le traitement des images en important notre sélection dans le logiciel Avizo (ThermoFisher).

Les dimensions XY des images peuvent atteindre la taille du capteur CCD (*i.e.* 1400x1400 pixels) et par conséquent, inclure une partie importante de l'environnement autour de l'échantillon (Figure 3.2B&C). De plus, les corrections de rotation et d'alignement précédemment évoquées incluent les tranches 2D originelles dans des images plus larges. Par conséquent, afin de réduire les temps de calcul et d'analyse, il est possible de restreindre horizontalement les images reconstruites. La définition de la zone d'étude dans le plan XY est déterminée en sélectionnant le plus petit rectangle contenant la chambre expérimentale cylindrique. Cette étape est réalisée à l'aide de la fonction *ExtractSubvolume* d'Avizo.

3.1.4. Technique de segmentation

Le processus de segmentation consiste à associer chaque voxel, selon sa nuance de gris, à une phase en présence. Dans notre cas, le système peut être approximé comme biphasé avec une matrice polycristalline de silicates et un liquide carbonaté. La sélection est donc effectuée une fois, de sorte à isoler les éléments relatifs au liquide.

---

[3] Pour des images 2D de 1400x1400, le poids d'une tomographie varie de 5 à 8 Go selon leur nombre (600 à 1100).
[4] Une sélection est faite de part et d'autre de la couche de carbonate si les deux compartiments présentent un intérêt.

Les logiciels à disposition (ImageJ et Avizo) présentent un large panel de technique de segmentation par seuillage global (*i.e.* choix d'une valeur unique pour séparer les régions d'intérêt). Elles peuvent se baser sur l'étude de la forme de l'histogramme (*Intermodes*, *Mean*, *Minimum*, *Percentile*, *Triangle*), l'approximation de celui-ci par des combinaisons statistiques (*IsoData*, *MinError(I)*, *Otsu*), l'optimisation entropique des classes (*i.e.* maximisation de la quantité d'information portée par un groupe – *Huang*, *Li*, *RenyiEntropy*, *Yen*) ou encore la conservation des moments (*i.e.* espérance, variance et asymétrie – *Li*, *Moments*). Cependant la plupart de ces approches peut s'avérer inefficace lorsque les classes de niveaux de gris ne sont pas suffisamment distinctes (*e.g.* un système biphasé dont l'histogramme ne présente pas une distribution bimodale avec une large « vallée » entre les pics). Pour nos échantillons, si une partie non négligeable du carbonate est associée à des voxels saturés à 255, la majorité correspond à l'épaulement (hautes nuances de gris) du pic associé aux valeurs de l'échantillon (Figure 3.1). De plus, comme la qualité des tomographies peut varier légèrement d'un set d'images à un autre (sous-paragraphe 2.2.3.2), il est difficile d'appliquer un des seuillages globaux précédents.

Le logiciel Avizo proposent un mode de segmentation locale adaptative qui permet à partir d'une valeur de confiance d'étendre la sélection à des voxels connexes jusqu'à une nouvelle valeur de seuillage. Il s'agit du seuillage par *hystérésis* dont le principe est illustré Figure 3.5. Avec cette méthode, il est possible d'appliquer un seuillage moins conservatif (*i.e.* jusqu'à une limite de nuance de gris plus faible) sans toutefois rajouter du bruit sur l'image binaire.

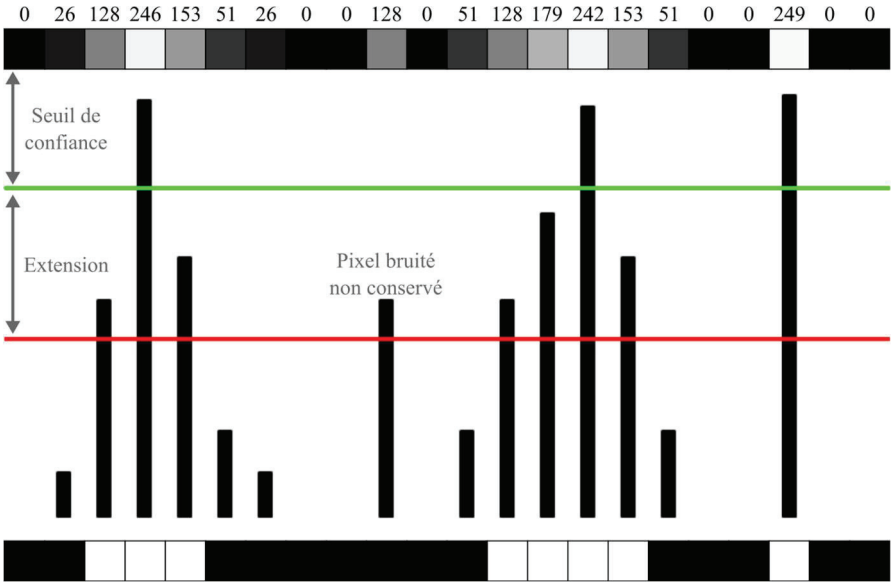


Figure 3.5 – Principe du seuillage par hystérésis pour une ligne de pixels encodés en 8 bits entiers non signés. La nuance de gris correspondant au seuil de confiance (en vert) permet de sélectionner l'ensemble des pixels de valeur supérieure à cette limite et de les associer de façon certaine à la phase d'intérêt. Le second seuil (en rouge) permet d'étendre cette sélection aux pixels adjacents si leur nuance de gris est comprise entre les deux limites. Par conséquent, la segmentation est possible jusqu'à des valeurs de seuillage plus faibles sans pour autant sélectionner les pixels « bruités » (i.e. de nuance intermédiaire et non liés à une zone de confiance). La ligne de pixels binarisée par seuillage hystérésis résultante est proposée en bas de la figure.

C'est cette technique qui a été utilisée pour la binarisation de nos données. Le couple de valeur de seuillage est déterminé en amont du traitement d'une expérience (à partir de l'analyse d'histogrammes représentatifs) et est conservé pour l'ensemble des tomographies de celle-ci.

Les valeurs de seuillage sont la principale source d'incertitude quant à l'attribution des voxels aux différentes phases. En effet, les valeurs de seuil sont déterminées optiquement par l'opérateur et il est possible, comme énoncé précédemment, que la balance des nuances de gris fluctue légèrement entre les tomographies (*e.g.* projections sur ou sous exposées). Afin de contraindre ses éventuelles déviations, plusieurs segmentations des données sont effectuées avec la même valeur de seuillage principal mais en faisant varier la limite inférieure de +/- 2 niveaux de gris. Ces valeurs correspondent aux différents prolongements, optiquement raisonnables, pour l'extension de notre seuil de confiance : au-delà de +2 certains voxels relatifs au carbonate ne sont pas sélectionnés ; en dessous de -2 du bruit électronique et des défauts s'ajoutent aux éléments binarisés.

3.1.5. Labellisation des entités sélectionnées et choix des régions d'intérêt (ROIs)

Afin de se soustraire des effets de bords dans l'analyse des images (*e.g.* percolation du fluide le long de la capsule, interaction avec la couche centrale de carbonate) des sous volumes au cœur de la matrice polycristalline sont choisis. De manière générale, ces ROIs sont de formes cylindriques (Figure 3.6).

Grâce à la fonction *Labelling*, chaque élément précédemment segmenté peut-être identifié (les voxels connectés par au moins un coin sont considérés comme un même amas), indexé par un identifiant numérique et repéré par la position de son barycentre.

A ce stade, il est d'ores et déjà possible de faire un premier tri des entités segmentées selon leur nature. En effet, les billes de WC sont conservées lors du seuillage dans le cas du carbonate de baryum, à cause de leur absorbance des rayons X similaire. Toutefois, comme elles représentent des entités de taille plus importante il est possible de s'en affranchir en appliquant un filtre imposant un volume maximal de voxels par entité. Cette sélection est réalisée à l'aide de la fonction *Apply Filter* et permet également d'exclure la couche centrale de carbonate.

Les images labélisées correspondantes sont converties en information binaire (*Arithmetic* joint les différents labels ; *Convert Image Type* transforme le format de l'image) puis soustraites aux images binaires originales (*Logical_sub*) de sorte que les tranches 2D résultantes représentent uniquement les poches de liquides.

Il est alors possible de définir une ROI qui ne conservera que les entités dont le centre de gravité est inclus dans un cylindre de sélection. Cette approche permet de ne pas tronquer les objets segmentés en bordure de ROI, ce qui est essentiel afin d'étudier leurs caractéristiques morphologiques.

Ce traitement par labellisation ne peut être effectué lorsque qu'un réseau de fractures lie les entités. Le traitement à l'aide d'Avizo se conclut donc après l'étape de segmentation. Par la suite, un cylindre « destructeur » est appliqué sur les images binaires grâce au logiciel ImageJ (*makeOval(First_PointX, First_PointY, DiameterX, DiameterY)*) et la valeur 0 est attribuée à tous les pixels non sélectionnés avec l'outil *ClearOutside*.

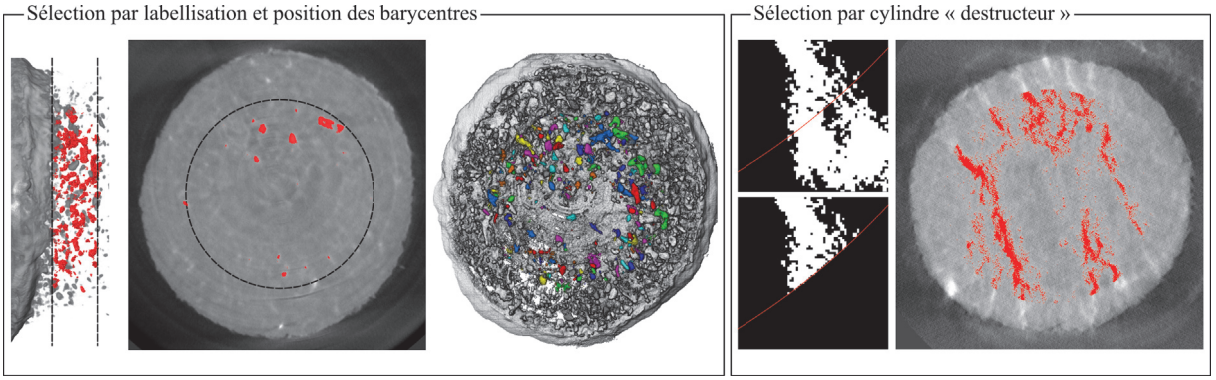


Figure 3.6 – Principe de sélection des régions d'intérêt. Si les voxels de carbonate forment des amas isolés, la ROI cylindre est obtenue par l'indexation et la position des poches de liquides (i.e. la hauteur minimale et la distance radiale maximale sont choisies de sorte à démarrer la ROI « au-dessus » des poches connectées à la couche centrale et à ne pas sélectionner les entités proches de bord de la capsule). Si les voxels de carbonate sont compris dans un réseau de fractures, la ROI est obtenue selon les mêmes critères par rognage.

3.1.6. Quantification de la dynamique et géométrie de l'écoulement

L'analyse des éléments segmentés (paragraphe 3.1.4) et sélectionnés (paragraphe 3.1.5) dépend ensuite des objectifs scientifiques. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi de quantifier la phase liquide dans « sa globalité » (*e.g.* distribution des voxels associés au carbonate, statistiques géométriques sur l'ensemble des poches de carbonate) mais aussi de caractériser individuellement l'évolution d'entités spécifiques (*e.g.* suivi de poche).

L'ensemble de nos résultats issus des tomographies par absorption des rayons X est présenté dans le chapitre 3.2 et la partie 4. Les informations obtenues concernent :

i) la vitesse du front de migration du liquide :

Sur les tomographies enregistrant les premiers déplacements de liquide après la fusion de la nanopoudre de carbonate, il est possible d'estimer la vitesse du front vertical de migration. En effet, le voxel le plus éloigné de la source de carbonate renseigne sur la distance maximale atteinte par le liquide. La mesure de ce front sur plusieurs reconstructions successives permet de quantifier ce processus migratoire (Figure 3.7A).

ii) la distribution spatiale du liquide :

Pour caractériser la distribution tridimensionnelle du liquide, nous avons choisi de sommer les voxels de carbonate présents sur chaque tranche 2D selon l'axe vertical Z (*i.e.* direction perpendiculaire à la couche centrale). La courbe obtenue correspond au volume cumulé de liquide (Figure 3.7B) et découle de la contribution de chaque hauteur (*i.e.* chaque tranche) à la quantité totale de liquide. Cette courbe cumulée renseigne par conséquent le mode de transport du liquide. Par exemple un apport constant mis en évidence par une tendance linéaire peut s'expliquer par la percolation du liquide dans un milieu de porosité fixe ou sa dispersion dans un réseau de fractures verticalement uniforme. En obtenant ces courbes cumulées pour des tomographies successives, il est possible de suivre l'évolution du système et de quantifier des flux de matière.

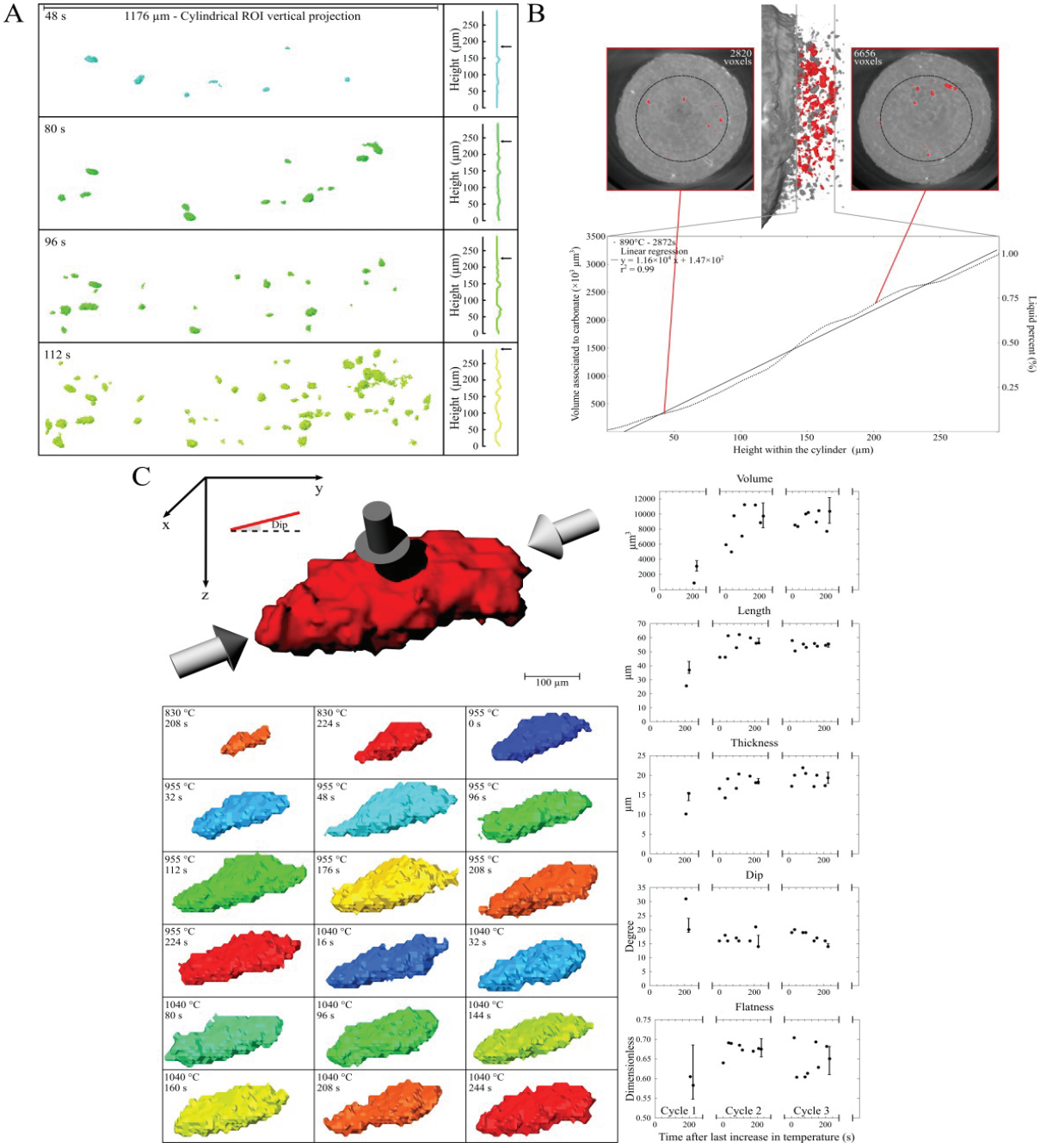


Figure 3.7 – Exemples de résultats obtenus à partir des données tomographiques acquises à l'aide de la presse UToPEC. (a) Estimation du front d'imprégnation vertical (5.75 mm/h) sur les premières reconstruction (i.e. 48 à 112 s après la fusion du carbonate) de l'échantillon BaCarb1. (b) Volume cumulé de carbonate selon l'axe Z d'une ROI cylindrique (ligne en pointillé) de l'échantillon BaCarb1. Les deux images illustrent le nombre de voxels comptabilisé pour deux hauteurs distinctes (2820 et 6656 voxels représentent des volumes de 9 000 et 21 000 µm³). Dans cet exemple, le carbonate représente 1 % de la fraction liquide. (c) Suivi d'une poche de carbonate au cours d'une expérience (BaCarb3). Sa longueur et son épaisseur peuvent être visualisées le long des flèches blanche et grise. L'inclinaison est estimée à partir du plan XY. L'aplatissement est obtenue à partir du ratio $1 - \frac{F_{min}}{F_{max}}$.

iii) l'évolution morphologique globale des poches de liquide :

Comme pour chaque entité de carbonate nous disposons des informations relatives à la position de son barycentre, son volume, ses diamètres de Féret (*i.e.* distance entre deux tangentes à la surface) minimal et maximal ainsi que leur orientation, des statistiques morphologiques globales peuvent être envisagées. Les distances de Féret minimale et maximale (F_{min} et F_{max}) correspondent respectivement à l'épaisseur et à la longueur de l'élément considéré et permettent ainsi de définir le rapport de forme d'aplatissement $1 - \frac{F_{min}}{F_{max}}$ où la valeur 0 correspond à une sphère et 1 à un plan. De plus, grâce à la direction de F_{max} par rapport au plan XY, il est également possible de déterminer l'inclinaison des poches allongées (*i.e.* ratio d'aspect supérieur à 2:1) et de la représenter dans des diagrammes de distribution en « rose ».

iv) le suivi d'entités spécifiques :

La labellisation des poches de liquide permet de suivre tomographie après tomographie les entités et leurs critères de forme (Figure 3.7C). Toutefois, comme celles-ci peuvent disparaître, se diviser ou fusionner (physiquement ou en raison de la qualité des données) cette approche est limitée à certaines poches d'intérêt (*e.g.* accumulation de carbonate due à de la réactivité chimique).

3.2. Article : *Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration*

JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION

ISSN: 1600-5775

journals.iucr.org/s

Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration

Elena Giovenco, Jean-Philippe Perrillat, Eglantine Boulard, Andrew King, Nicolas Guignot and Yann Le Godec

J. Synchrotron Rad. (2021), **28**, 1598–1609

IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

Author(s) of this article may load this reprint on their own web site or institutional repository provided that this cover page is retained. Republication of this article or its storage in electronic databases other than as specified above is not permitted without prior permission in writing from the IUCr.

For further information see https://journals.iucr.org/services/authorrights.html

JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION

ISSN 1600-5775

Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration

Elena Giovenco,[a]* Jean-Philippe Perrillat,[a] Eglantine Boulard,[b] Andrew King,[c] Nicolas Guignot[c] and Yann Le Godec[b]

[a]Laboratoire de Géologie de Lyon, UMR5276, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Ens de Lyon, F-69622 Villeurbanne, France, [b]Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, UMR 7590, Sorbonne Université, CNRS, MNHN, IRD, F-75252 Paris, France, and [c]Synchrotron Soleil, L'Orme des Merisiers, F-91192 St Aubin, France. *Correspondence e-mail: elena.giovenco@univ-lyon1.fr

Received 10 February 2021
Accepted 8 July 2021

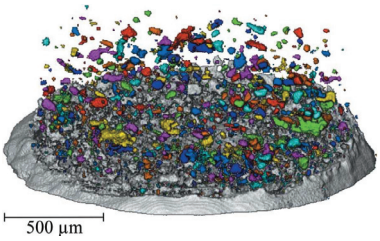
Edited by A. Stevenson, Australian Synchrotron, Australia

Keywords: X-ray absorption microtomography; high-pressure–high-temperature; melt migration.

X-ray computed tomography (XCT) is a well known method for three-dimensional characterization of materials that is established as a powerful tool in high-pressure/high-temperature research. The optimization of synchrotron beamlines and the development of fast high-efficiency detectors now allow the addition of a temporal dimension to tomography studies under extreme conditions. Presented here is the experimental setup developed on the PSICHE beamline at SOLEIL to perform high-speed XCT in the Ultra-fast Tomography Paris–Edinburgh cell (UToPEc). The UToPEc is a compact panoramic (165° angular aperture) press optimized for fast tomography that can access 10 GPa and 1700°C. It is installed on a high-speed rotation stage (up to 360° s^{-1}) and allows the acquisition of a full computed tomography (CT) image with micrometre spatial resolution within a second. This marks a major technical breakthrough for time-lapse XCT and the real-time visualization of evolving dynamic systems. In this paper, a practical step-by-step guide to the use of the technique is provided, from the collection of CT images and their reconstruction to performing quantitative analysis, while accounting for the constraints imposed by high-pressure and high-temperature experimentation. The tomographic series allows the tracking of key topological parameters such as phase fractions from 3D volumetric data, and also the evolution of morphological properties (*e.g.* volume, flatness, dip) of each selected entity. The potential of this 4D tomography is illustrated by percolation experiments of carbonate melts within solid silicates, relevant for magma transfers in the Earth's mantle.

1. Introduction

X-ray computed tomography (XCT) is established as a powerful non-destructive method to characterize multiple properties in three dimensions (Maire & Withers, 2014). Recently, this technique has been adapted to high-pressure (HP) research (Guignot *et al.*, 2020) either in triaxial rigs (Renard *et al.*, 2016), large-volume presses (LVP) such as Drickamer (Wang *et al.*, 2005) and Paris–Edinburgh (PE) modules (Philippe *et al.*, 2016), or diamond anvil cells for ultra-high-pressure conditions (Liu *et al.*, 2008; Mao *et al.*, 2019). Major constraints for high-pressure experiments come from the sample-confining environment (*i.e.* pressure medium and anvils) and the equipment size, which mean that the sample is not directly accessible and which restrict the short sample-to-detector distance required for high-resolution imaging. The first LVP used for tomography measurements was a modified Drickamer cell fitted in a 250 ton hydraulic press at GSECARS (Wang *et al.*, 2005). Since then, numerous improvements have been made, including the use of toroidal



electronic reprint

opposed anvils, and attenuation XCT is now routinely performed at up to 8 GPa and 1700°C for various scientific applications (Yu *et al.*, 2016).

To create a more compact experimental setup that is portable enough for use at multiple synchrotron sources, a tomography module was developed for Paris–Edinburgh presses (Philippe *et al.*, 2016). The RoToPEc (Rotating Tomography Paris–Edinburgh cell) allows tomographic studies under high pressure and temperature, up to 10 GPa and 2200°C with conventional tungsten carbide anvils, in either absorption or diffraction scattering mode (Álvarez-Murga *et al.*, 2017; Boulard *et al.*, 2020). Both systems rely on rotating anvils supported by thrust bearings inside the load frame and require the use of X-ray transparent containment rings and cell assemblies so that the sample can be imaged over 360°. Despite the development of these techniques, the range of application is limited by the rotation speed of the anvils. Indeed, XCT tomographs are typically recorded in 20 min or more, making tomographic reconstruction impossible if the sample undergoes significant plastic deformation or structural or chemical changes during the acquisition of the projection images. Dynamic processes with second to minute characteristic times are thus inaccessible.

To overcome this limitation, a Paris–Edinburgh press optimized for fast tomography has been developed, the UToPEc (Ultra-fast Tomography Paris–Edinburgh cell; Boulard *et al.*, 2018). Based on a modified two-column press (Klotz *et al.*, 2004), the UToPEc is compact (Ø 170 mm, 20 kg) and can be installed on a high-speed rotation stage for continuous image acquisition. It is designed with a large 165° angular opening, and hence offers limited blind angles that can be tolerated or corrected for by reconstruction algorithms (Turpin *et al.*, 2020). Pressures and temperatures up to 10 GPa and 1700°C can be targeted with a micrometric spatial resolution for 3D volumes recorded in less than 1 s at full rotation speed.

In this paper, we present the specific details of a high-pressure tomography experiment as a practical step-by-step guide to using the apparatus, from experimental setup to possible results, by detailing the acquisition, reconstruction, segmentation and quantification procedures. The interest of such temporal resolution is shown by the example of the migration of carbonate-rich melts in the Earth's upper mantle. This case study illustrates fluid percolation monitoring through characterization of flow dynamics and geometry, as well as the morphological tracking of entities.

2. Experimental setup

2.1. X-ray tomography setup on the PSICHE beamline

XCT experiments were conducted on the high-pressure beamline PSICHE at the Synchrotron SOLEIL (King *et al.*, 2019; Fig. 1). A high-flux parallel X-ray beam with a mean energy of around 45 keV is produced by filtering the polychromatic source using metal filters and an X-ray mirror ('pink' beam illumination), providing a 3 mm × 1.5 mm field of view and a fast exposure time. Transmitted images are converted into visible light by a 100 µm thick LuAg scintillator screen coupled by a microscope objective lens to a PCO Dimax CMOS high-speed camera (pco.dimax HS4, PCO AG, Germany; https://www.pco.de/highspeed-cameras/pcodimax-hs4/) capable of recording more than 2000 full images per

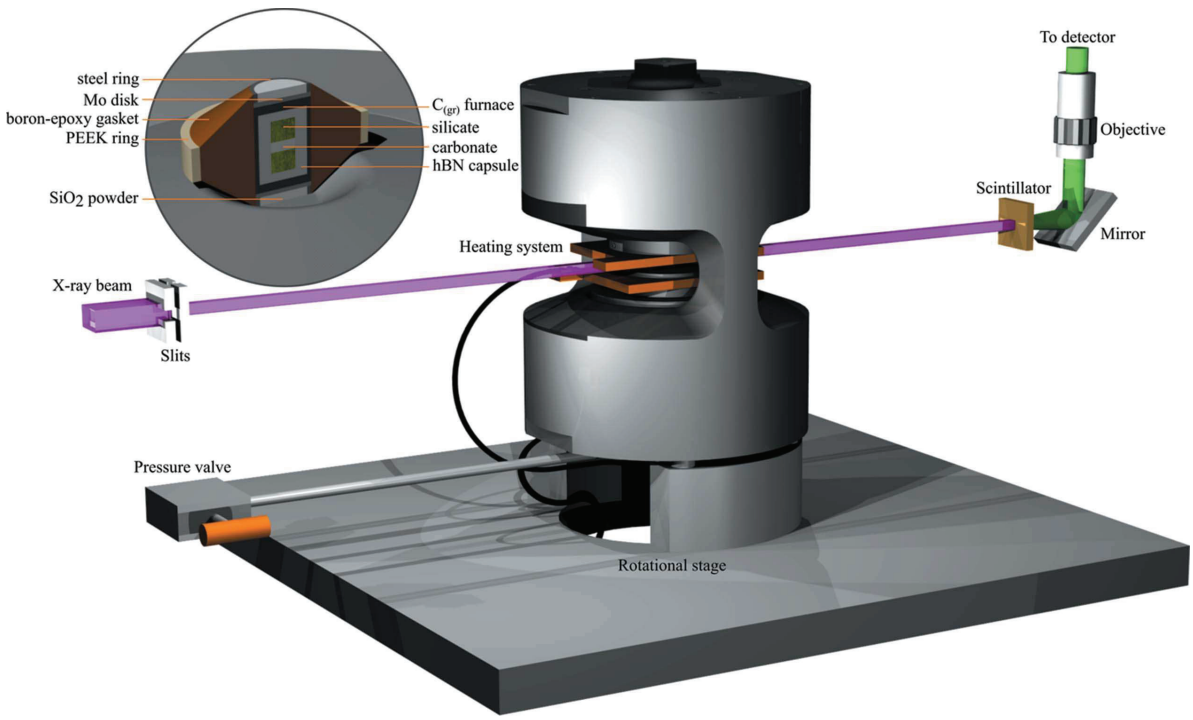


Figure 1
The UToPEc setup used in parallel pink-beam XCT configuration and PE assembly with 'sandwich' configuration starting sample.

electronic reprint

Table 1
A summary of experimental conditions and data acquisition.

LT stands for latency time, corresponding to the time delay between cycles. Duration corresponds to the total amount of time above the melting point. Cycles of 12 and 15 tomographs last more than ~3 min and ~4 min, respectively. The pressure was calculated from hBN cell parameters and the equation of state of Le Godec *et al.* (2000). The temperature was estimated using a power–temperature relation curve determined in a previous experiment using a thermocouple.

		Cycle 1			Cycle 2			Cycle 3			
Sample name	$P_{initial}$ (GPa)	T (°C)	No. of tomographs	LT (min)	T (°C)	No. of tomographs	LT (min)	T (°C)	No. of tomographs	Duration (min)	P_{final} (GPa)
BaCarb1	2.0	890	12	12	890	12	30	890	12	62	0.45
BaCarb3	1.6	830	15	11	955	15	15	1040	15	42	0.50

second. High-temperature and high-pressure conditions were achieved using the UToPEc press. The small size of the press allows the sample-to-detector distance to be reduced and hence a better spatial resolution can be achieved by reducing blurring due to beam divergence. Using a 7.5× optical magnification results in an effective pixel size of 1.47 µm, with 4–5 µm true resolution in the reconstruction (King *et al.*, 2019).

The UToPEc is mounted on *x*–*y*–*z* translational and rotational stages using rotary couplings that allow a continuous rotation of the press at up to 360° s^{-1} while maintaining the electrical current and hydraulic cooling supplies (Guignot *et al.*, 2020). To date, the hydraulic oil is not yet connected via rotary joints; the pressure must be adjusted prior to the tomographic acquisition, and then a valve seals the system while the oil pump is disconnected. The setup is also compatible with X-ray diffraction, which was used for the measurement of pressure using an hBN-based calibration (Le Godec *et al.*, 2000).

2.2. Time-resolved XCT experiments

An experiment was designed to study the percolation of a liquid carbonate phase through an aggregate of solid silicate grains. Starting materials consisted of a 0.4–0.6 mm thick layer of barium carbonate ($BaCO_3$ nano-powder from Alfa Aesar) enclosed between two layers of polycrystalline olivine $Mg_{0.9}Fe_{0.1}Si_2O_4$ powder (Fig. 1). The micrometre-sized (∅ < 100 µm) olivine grains were sorted from a natural San Carlos peridotite specimen, and included sporadic iron oxides and pyroxenes as impurities. $BaCO_3$ heavy carbonate was chosen as the percolating liquid to enhance its X-ray absorption contrast with the olivine solid matrix. Tungsten carbide (WC) spheres were also embedded within the olivine powder as positional reference markers (the need for these will be further explained in Section 3.1). These 'sandwich' samples were loaded in a classical PE assembly (Perrillat, 2008) with a hexagonal boron nitride (hBN) capsule, graphite furnace, 10 mm boron epoxy gasket and poly(ether ether ketone) (PEEK) containment ring (Fig. 1).

Samples were first pressurized to 2 GPa. This cold compression stage led to a strong reduction of the olivine powder's initial porosity to achieve a value of 5–10%. The temperature was then increased in steps above the melting point of $BaCO_3$ (T > 800°C) for computed tomography (CT) imaging of liquid migration. The entire process under extreme conditions lasted over one hour, after which the samples were quenched and prepared for SEM observations. Table 1 summarizes the *P*–*T* conditions and XCT acquisition characteristics for the studied samples, BaCarb1 and BaCarb3.

The real-time monitoring of $BaCO_3$ liquid migration was limited over time by the capacity of the on-board memory of the CMOS camera and the duration of data transfer to the storage network. For the field of view needed in this experiment, *i.e.* the whole gap between the anvils, a maximum of approximately 15 000 projections (1500 × 1500 pixels) could be recorded, corresponding to about 15 CT images. The data transfer to the storage network of the projections corresponding to a single CT image took approximately 1 min. In order to capture the motion of the carbonate liquid, with second to minute resolution, we defined a sequence of 12–15 CT scans, each of 1 s duration with a 15 s interval between each tomograph. Data were downloaded from the camera after each sequence (transfer took about 10–15 min). Dark- and flat-field images were recorded at the beginning and end of each sequence as the spatial inhomogeneity of the incident beam, scintillator and CMOS response are stable over such a short period (< 4 min). Three such cycles were performed for each sample (see Table 1).

3. Analysis methods

3.1. CT image reconstruction and pre-treatment

Each tomograph consisted of 900 projections recorded over 180° rotation in 1.035 s. Volume reconstruction was performed via standard filtered backprojection using *PyHST2* (Mirone *et al.*, 2014) and applying a flat-field correction and Paganin phase retrieval (Paganin *et al.*, 2002). After removing partially truncated projections, the presence of 15° missing angles did not produce noticeable artefacts affecting the volume quality, as already observed by Urakawa *et al.* (2010) and Boulard *et al.* (2018).

After reconstruction, the data corresponded to stacks of *XY* slices in 32 bit floating format. These were converted into 8 bit integer format to reduce memory requirements and facilitate their analysis. This conversion was performed using *ImageJ* (Rasband, 1997–2018) from the greyscale histograms within

electronic reprint

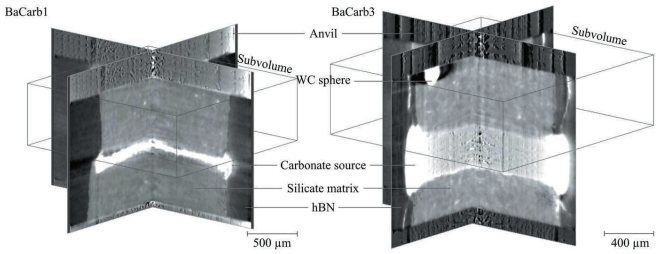


Figure 2
Tomography cross sections with studied subvolume representation. The illustrated cross sections are from the last CT images of cycle 3 for both samples BaCarb1 and BaCarb3 (see Table 1 for more details).

the olivine matrix. The display range values of the 32 bit images were restricted to the most represented values to enhance greyscale repartition and thus interstitial carbonate visibility during the linear scaling. These display ranges were kept constant for all tomographs. Thus small numbers of voxels became saturated (0 or 255), as was visible later on the 8 bit histogram (Fig. 3) used for thresholding. Representative subvolumes were then extracted to reduce the calculation time during segmentation and post-processing, with dimensions of 1275 × 1325 × 435 voxels (~1875 µm × 1948 µm × 639 µm) for BaCarb1 and 1300 × 1250 × 402 voxels (~1911 µm × 1838 µm × 591 µm) for BaCarb3 (see Fig. 2 for an illustration).

In order to make quantitative comparisons between successive tomographs, the 3D datasets must be spatially aligned. Inherent issues from the high-pressure experiments must be addressed. First, at high temperature, despite the PEEK containment ring, the experimental assembly flows and induces a translation of the sample along the vertical axis as well as a reduction of the gap between the anvils. We used WC sphere markers embedded in the olivine sample to correct for this absolute motion. These benchmarks also confirm that plastic deformation did not occur within the polycrystalline aggregate under high pressure and temperature since the distances between the markers remained constant. Secondly, due to the continuous rotation of the press and the delay between successive CT scans, an angular jitter is observed between tomographs within the same acquisition cycle and between different cycles. This misalignment results in a rotation offset between each data set that can reach 20°. To correct it, 3D volumes are rotated into alignment using a Python script that calculates the barycentre (*i.e.* the centre of mass of entity-associated voxels) of the markers. After these corrections, subvolumes can be overlapped and are thus suitable for subsequent segmentation and quantification.

3.2. CT image segmentation

After conversion to 8 bit integer format, each voxel in the subvolume is characterized by a greyscale value, from 0 to 255, that reflects the local X-ray attenuation coefficient. Here highly absorbent elements, such as $BaCO_3$, appear brighter on the CT slices relative to silicate grains [Fig. 3(*b*)]. Segmentation enables the isolation of voxels with particular intensity

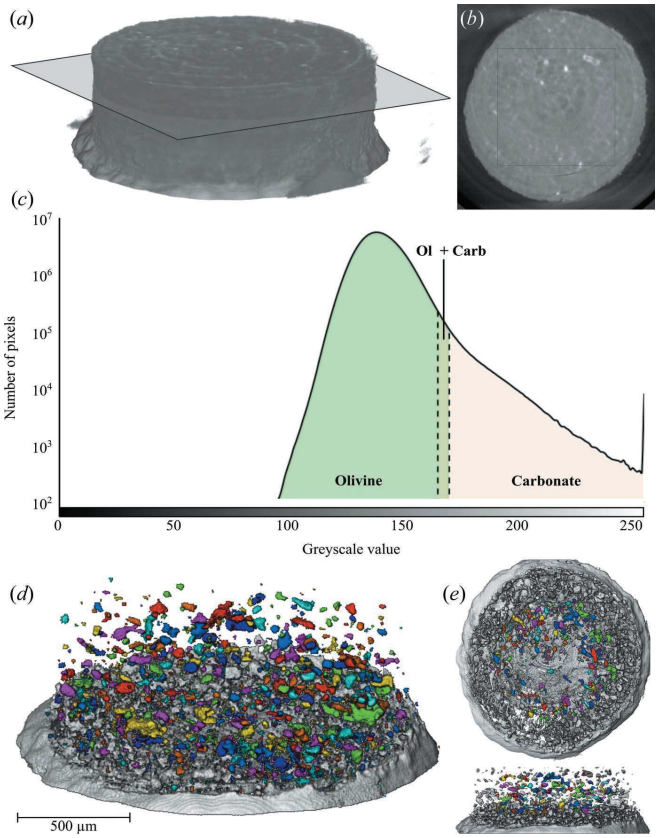


Figure 3
Visualization of the X-ray CT data. (*a*) A view of the BaCarb1 subvolume. (*b*) A representative tomography slice of the olivine polycrystals impregnated by $BaCO_3$ (bright areas). (*c*) A histogram of greyscale values of the 1100 µm × 1100 µm × 325 µm subvolume within the polycrystalline matrix [see squared area in panel (*b*)]. Representative greyscale values of 'olivine' and 'carbonate' are indicated. Values between 0 and 100 correspond to the sample environment and are thus not represented in the subvolume. (*d*) Segmented carbonate blobs after hysteresis thresholding. The position and shape properties of each entity are computed. (*e*) Only coloured entities are studied.

values and their assignment to a phase, either carbonate or olivine silicate. This segmentation step was performed with the ThermoScientific *Avizo* software (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), using a user-controlled hysteresis thresholding. It consists of a dual thresholding operation, where the first threshold (upper value) determines high-confidence areas (any pixel value above it will be undeniably associated with carbonate) while the second threshold (lower value) consists of an extension of those areas (areas above this threshold are considered to be carbonate if they are connected to high confidence areas). Both threshold values were determined from the greyscale histogram [Fig. 3(*c*)] and were kept constant for each tomography sequence.

The choice of these threshold values is the main source of uncertainty on estimates of carbonate versus silicate volumes, since the projection grey level can fluctuate slightly between CT images. We assess this uncertainty by running multiple segmentations with the same first threshold value but varying the second threshold by ± 2 grey levels. This range corre-

electronic reprint

sponds to the eye-estimated reasonable range of values for the extension of the high-confidence limit, as above 2 some carbonate information is not taken into account and below −2 segmentation noise and tomographic reconstruction artefacts are enhanced. In Section 4.1 these uncertainties are represented as envelopes and used to select the CT scans to be compared.

After segmentation, the slices are binary images where 0 corresponds to the silicate matrix and 1 to carbonate elements. Segmented entities not related to the $BaCO_3$ liquid migration, like the WC markers or the carbonate source layer, that are far bigger than target melt pockets, are removed using a filter based on a volume limit. For each carbonate entity in the subvolume, identified as labelled blobs, we computed its position and morphological characteristics [volume, Feret distances (length and thickness), flatness and orientation] using the *Avizo* predefined functions (`BaryCenterX`, `BaryCenterY`, `BaryCenterZ`, `Volume3d`, `Length3d`, `LengthOrientTheta`, `LengthOrientPhi`, `Width3d`, `WidthOrientTheta`, `WidthOrientPhi`).

Using the positional barycentre information, cylindrical regions of interest (ROIs) within the subvolumes were defined to avoid edge defects (*e.g.* liquid flow along the edges of the capsule). All entities whose barycentre is included in the cylinder will be kept in their entirety, so that blobs located at the boundary of an ROI are not cropped. The ROI characteristics for BaCarb1 and BaCarb3 are 294 µm height and 558 µm radius, and 367.5 µm height and 441 µm radius, respectively [Fig. 3(*e*)].

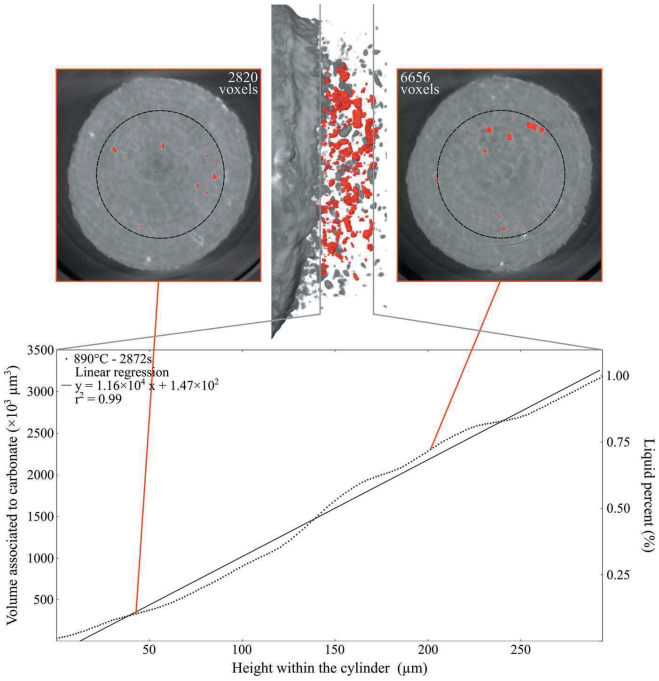


Figure 4
Quantification of flow dynamics, counting every segmented voxel within the cylindrical ROI (dashed line) and studying its cumulative curve for one XCT. Both tomography slices illustrate the number of counted voxels (given the 1.47 μm^3 voxel size, 2820 voxels correspond to ~9000 μm^3 and 6656 voxels to ~21 000 μm^3). The left-hand axis displays the absolute volume associated with the voxel count and the right-hand axis represents its comparison with the ROI volume. In this example, 1% of the total volume is segmented as carbonate.

3.3. Flow quantification

The time resolution of 16 s between successive tomographs enables real-time monitoring of the porosity impregnation by $BaCO_3$ liquid, which starts soon after carbonate melting. A simple way to quantify this flow is to track the migration front, *i.e.* the maximal height where fluids are detected along the z axis, for each CT image. To further estimate the 3D volumetric distribution of liquid over time, the carbonate voxels for each slice were summed along the z axis. The obtained cumulative curve (Fig. 4) depicts the contribution of each z slice to the total amount of liquid. If a linear relation is observed, then the carbonate content is constant regardless of the vertical position in the sample and the slope provides a volumetric flow rate (see Section 4.1).

3.4. Object-based analysis

For better constraint of the geometric characteristics of the flow, 3D data can be studied for each segmented entity. Within the cylindrical ROI, the number of carbonate melt pockets varies between 100 and 300. They were investigated in terms of volume, shape and inclination statistics, as well as entity tracking. The following paragraphs and Fig. 5 describe briefly the calculation of these parameters.

3.4.1. Shape analysis. The shape of the blob was characterized using the Feret minimal and maximal diameter. The Feret diameter is a measure of an object's size along a specified direction. It can be defined as the distance between two parallel tangents to the contour of the object. Distances were computed along with a series of orientations, Θ and φ, varying from 0 to 180° and −90 to 90°, respectively, with an interval of 1°. The Feret minimal and maximal distances characterize an entity's thickness (shortest distance) and length (longest distance), respectively. In terms of aspect ratio, an entity's flatness can be computed from $1 - (F_{min}/F_{max})$, such that 0 corresponds to a sphere and 1 to a plane.

3.4.2. Entity inclination. Orientation statistics were obtained on elongated $BaCO_3$ blobs (aspect ratio above 2:1) by measuring their dip angle relative to the XY plane of the subvolume. Inclination statistics are represented by rose diagrams (Fig. 10) and reveal the orientation of melt pockets between solid grains.

3.4.3. Tracking. The 3D alignment of tomographs (see Section 3.1) enables tracking of melt pockets between successive CT images. In this way, the morphological evolution of each entity, identified by its barycentre, can be quantified using the above-defined volume, shape and orientation parameters. Nevertheless, depending on which specific object is considered, entities could disappear, split or merge (either physically or due to data resolution). In consequence, this approach is limited to a restricted set of entities of interest. An example of melt-pocket tracking is shown in Fig. 12 and discussed in Section 4.3.

electronic reprint

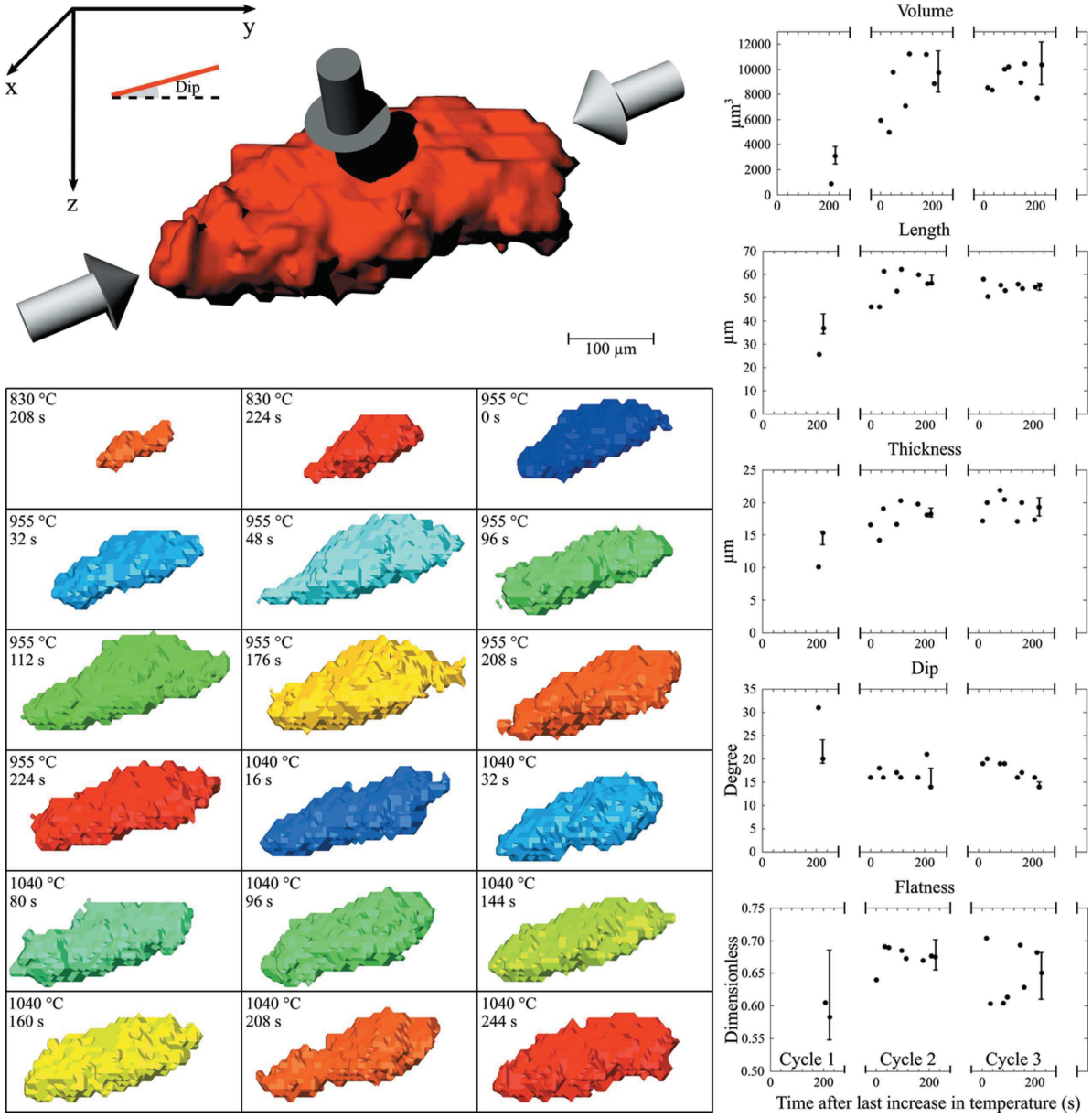


Figure 5
An example of object-based analysis. The upper left-hand figure represents a carbonate entity from the BaCarb3 sample. Its length can be visualized along the white arrows and its thickness along the grey ones. Its dip is measured in the orthogonal system defined by the subvolume. The lower left-hand figures illustrate the morphological evolution of this entity over time, as tracked by time-lapse CT scans. On the right-hand side, the graphs show the evolution of the studied geometric parameters along the three different temperature cycles. The increase in length and thickness of the pocket depicts the growing volume of melt over time, while the dip angle and flatness parameters remain more or less constant.

4. Results and discussion

4.1. Impregnation rate and dynamic

In both experiments BaCarb1 and BaCarb3, the liquid impregnation started as soon as the melting temperature was crossed, as shown by the appearance of melt pockets away from the initial carbonate layer as early as the first tomograph. Subsequent CT images allow the progression of the migration front to be tracked with a 16 s resolution. Fig. 6 shows eight reconstructions recorded for sample BaCarb1 in the first 176 s of experiment and the distribution of carbonate voxels along the z axis (where 0 represents the position of the cylinder ROI basal section) for each CT reconstruction. The progression of the porosity infill by carbonate is clear between the 48, 80, 96 and 112 s CT images to reach the top end of the ROI. In this way, we can estimate that initial impregnation took place over a distance of at least 115 µm between CT scans recorded at 48 and 120 s, which translates into an average vertical rate of 5.35 mm h^{-1}.

In sample BaCarb3, tracking of this impregnation front was made difficult by the presence of sporadic oxide impurities in the olivine powder that bias the identification of small newly

electronic reprint

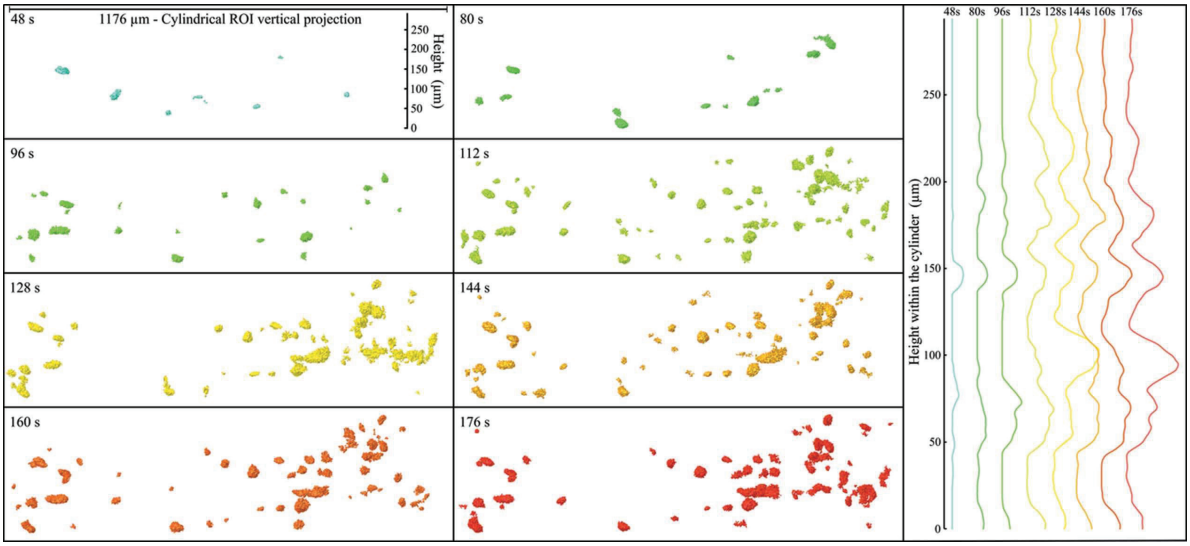


Figure 6
A visualization of the carbonate melt impregnation front in sample BaCarb1. Vertical projections of the cylindrical ROI are represented for eight tomographs over time. The carbonate source is located below the bottom of the image. With time, the melt blobs become more numerous and are located further from the initial layer. The plot on the right-hand side shows the distribution (arbitrary units) of voxels segmented as carbonate along the ROI. Once a porosity is filled, the elongation, flatness and dip of the associated pocket remain relatively constant over time as its volume grows.

formed melt pockets. However, on the last CT image recorded after 224 s, the $BaCO_3$ melt is well dispersed and reached the top end of the ROI. As the sample maximum observable height was 367.5 µm, a mean impregnation rate of 5.91 mm h^{-1} can be estimated.

These impregnation rates can be compared with scanning electron microscopy (SEM) observations on the quenched samples. Given that the experiments lasted about one hour over the melting temperature (62 min for BaCarb1 and 42 min for BaCarb3) and that $BaCO_3$ liquid is observed over the entire 0.9–1 mm thick olivine matrix on the SEM images, we obtain average rates of 1 mm h^{-1} for BaCarb1 and 1.35 mm h^{-1} for BaCarb3. As expected, these estimates are significantly lower than the *in situ* measurements, highlighting the need for time-resolved analyses.

The evolution of the volumetric flow rate as a function of time and temperature is quantified from the distribution of carbonate blobs on successive reconstructions. All cumulative carbonate curves (see Section 3.3) obtained for each CT image for both samples show a linear trend (r^2 for cycles 2 and 3 are > 0.98 for BaCarb1 and > 0.93 for BaCarb3), meaning that the carbonate input is constant regardless of the vertical position in the sample (Fig. 7). Nevertheless, the different slopes between each reconstruction imply different carbonate contents.

A CT image can be modelled as a pile of *XY* slices crossed by a uniaxial vertical flow of carbonate voxels. The volumetric flow rate Q_v, *i.e.* the volume of $BaCO_3$ melt which passes per unit time through a defined slice, is calculated from mass balances between successive CT images according to

$$Q_v = \frac{1}{dt}\left[\left(S_{t+dt} - S_t\right)dl + \left(V_{t+dt} - V_t\right)\right], \qquad (1)$$

where dt is the time interval between CT images, $(S_{t+dt} - S_t)\,dl$ the cumulative carbonate volume within the defined slice (in our case, the basal section, one voxel thick, of the cylindrical ROI) and $(V_{t+dt} - V_t)$ the volume of carbonate that passed through it (obtained from the above slices of the ROI).

The BaCarb1 images depict the evolution of flow rate as a function of time, as the temperature was constant at 890°C during the whole of the experiment. Flow rates of 4026^{+1936}_{-1378} (where subscript and superscript values correspond to the asymmetric errors), 1130^{+478}_{-358} and 705^{+227}_{-200} µm^3 s^{-1} were calculated between the 96 and 176 s, 176 and 928 s, and 928 and 2904 s CT images, respectively. This decrease in flow rates (Fig. 8) shows that the melt impregnation becomes less effective with time. Conversely, in BaCarb3, the temperature was increased in steps between each CT imaging sequence. Each temperature step was associated with a boost in carbonate flow, as shown by the quick slope increase of the first cumulative curve of each series (Fig. 7). Flow rates were thus calculated between the first and last images of a sequence, giving flow rates of 266^{+354}_{-39} µm^3 s^{-1} for cycle 1 at 830°C, 3731^{+5315}_{-647} µm^3 s^{-1} for cycle 2 at 955°C and 5350^{+8369}_{-1954} µm^3 s^{-1} for cycle 3 at 1040°C. As expected, the flow rates increase with increasing temperature, but not linearly since the porosity is being filled during the cycles.

These observed flow-rate behaviours are characteristic of capillary penetration and fluid transport through porous structures. Indeed, the progression of the wetting front and the decrease in flow rates with time reflect the typical diffusive behaviour of capillary flow (Washburn, 1921). Similarly, the increase in flow rates with temperature highlights the increased diffusivities (*i.e.* lower viscosities) of carbonate melts at high temperature.

electronic reprint

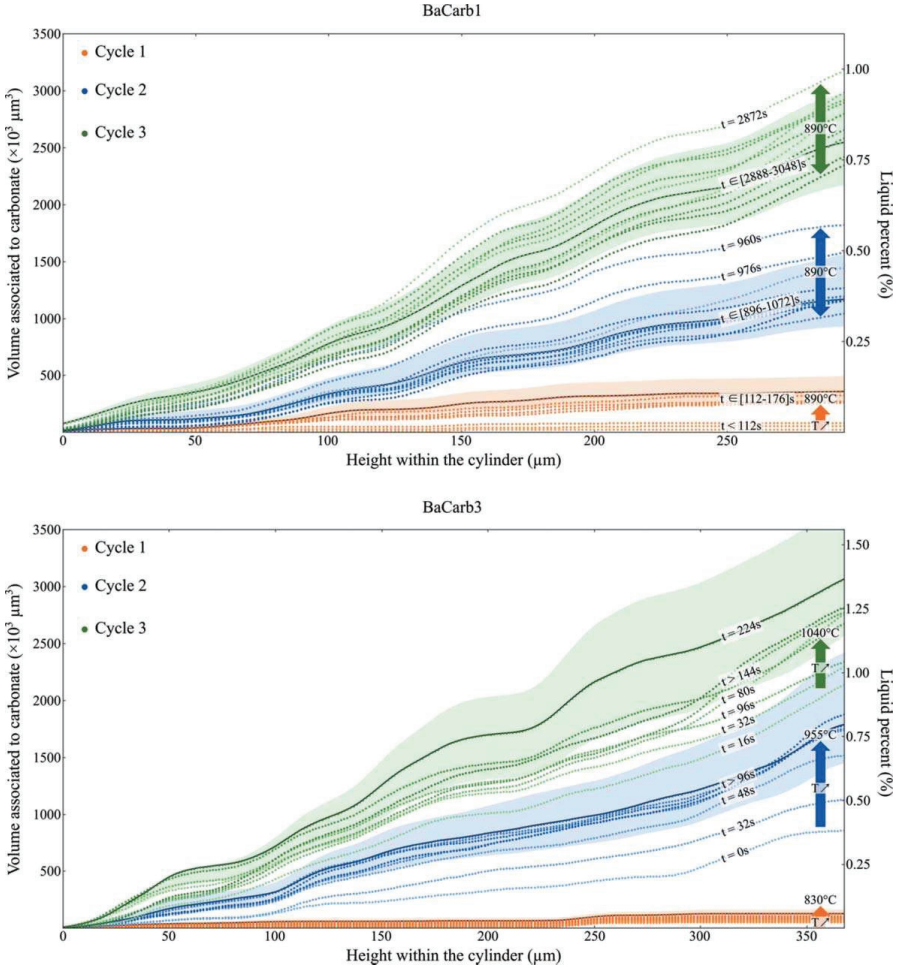


Figure 7
Cumulative curves of carbonate voxels measured for each CT image of successive cycles 1 (in orange), 2 (in blue) and 3 (in green) for both samples BaCarb1 and BaCarb3. In one cycle curve the colours go from light to dark as the times increase. Uncertainties are represented by the shaded region for one tomograph (black line) for each cycle.

4.2. Entity morphology

The evolution of the melt network during impregnation can be addressed by following the morphology of carbonate entities. A sorting of the $BaCO_3$ blobs as a function of their volumes (Fig. 9) reveals a gradual rise in the number of blobs for each size class and a higher representation of large blobs (> 12 500 µm^3) over time, for both the BaCarb1 and BaCarb3 runs. This gradual infill is consistent with an increasing saturation of the porosity after the initial wetting of olivine grain boundaries by the melt front. The melt flow is accommodated by a homogeneous growth of the melt pockets, as illustrated by the jump in pocket size classes and the rise in small melt entities (< 1250 µm^3), previously under the detection limit, between successive CT images.

Analysis of the Feret distances and shape ratio (*i.e.* flatness) leads to similar conclusions. The increase in Feret distances with time reflects the homogeneous growth of the melt entities, and their aspect ratios remain constant with a Gaussian distribution centred on 0.5 (*i.e.* on average the thickness is half the length of the blobs, with extrema ratios of 1:5 and 4:5), independent of the pocket size. The orientations of entities estimated from the dip angle relative to the *XY* plane do not show significant variations from the first to the last tomograph, with preferred distribution at angles less than 50°, as shown in the rose diagrams (Fig. 10). These morphological parameters are in agreement with the gradual saturation of the porosity network by $BaCO_3$ liquid.

4.3. Implication for carbonate liquid impregnation process

Knowledge of the location and transport of magmas in the deep Earth is an important step toward the understanding of geochemical and geodynamic processes at depth. It is of primary importance for carbon-rich melts as carbonate magmas impact the deep carbon cycle, which remains highly debated. These carbonate magmas have unique properties, clearly distinct from the widespread silicate liquids, coming from their unpolymerized ionic structure. Due to the weak cohesion of carbonate molecules, these magmas have low viscosities (< 10^{-2} Pa s; Dobson *et al.*, 1996; Kono *et al.*, 2014). This high mobility is reinforced by wetting angles lower than 30° (Hunter & McKenzie, 1989) and a large buoyancy relative to the surrounding mantle rocks (Dobson *et al.*, 1996). Hence,

electronic reprint

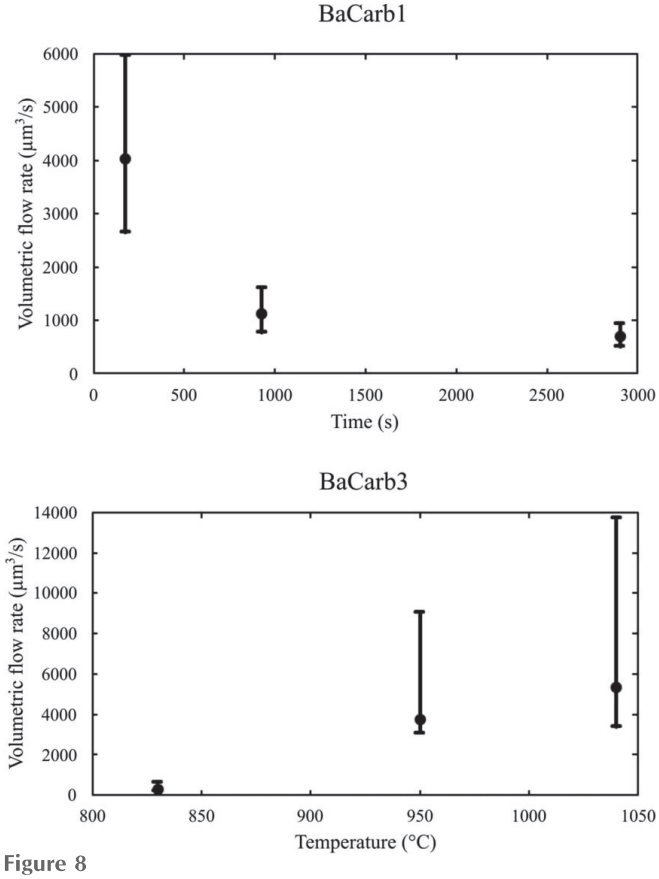


Figure 8
Volumetric flow rates calculated at the cylindrical ROI base from mass-balance models.

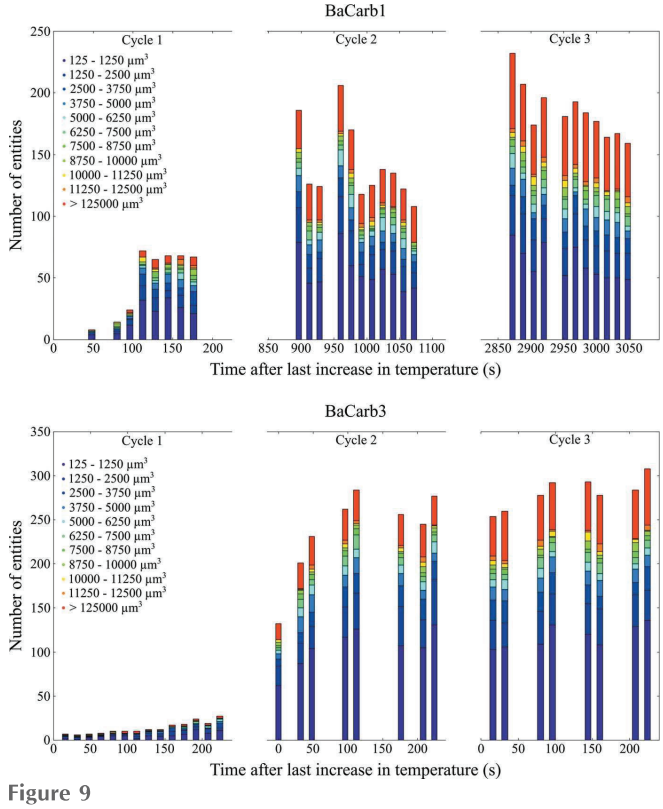


Figure 9
Cumulative histograms for samples BaCarb1 and BaCarb3, displaying the repartition of carbonate entities in volume categories (as colour labelled) during the experiments.

these liquids are expected to form interconnected networks and to be efficiently extracted even at low melt fractions. From a chemical point of view, this large connectivity along grains implies an important exchange surface that makes them highly reactive agents (Green & Wallace, 1988).

Melt migration is often studied regarding buoyancy forces and external pressure gradients. However, capillary forces and associated surface tension effects can also drive magma displacement over geologically relevant distances, particularly for low-viscosity fluids (Stevenson, 1986). As revealed by our experiments, capillary forces cause the molten carbonate to infiltrate the polycrystalline olivine. The melt migrates from high-concentration areas (close to the carbonate source layer) to lower-concentration areas, as illustrated in Fig. 11. This spatial variation in the melt fraction gives rise to a gradient in the effective pressure of the melt, thus providing a thermodynamic driving force for melt migration.

The kinetics of melt infiltration estimated from time-lapse CT images (Fig. 8) exhibit the diffusive dynamics of capillary flow with a decrease in flow rate with time and a positive dependence on temperature. The observed vertical infiltration rates of 5.3–5.9 mm h^{-1} confirm the high mobility of carbonate liquids relative to silicate ones, as already pointed out by Hammouda & Laporte (2000). For comparison, Watson *et al.* (1982) reported infiltration rates of ~0.05 mm h^{-1} for basaltic silicate liquids under ~1 GPa and ~1300°C, *i.e.* about two orders of magnitude slower. The present infiltration rates are slightly faster than the value of ~2.5 mm h^{-1} reported by Hammouda & Laporte (2000) for sodium carbonate impregnation through a synthetic dunite. This may arise from the time resolution of the present *in situ* measurements that enables us to capture the fast initial propagation front, while the infiltration rate is averaged over the duration of a run in the quench experiments of Hammouda & Laporte (2000). Differences in initial porosity and carbonate melt chemistry ($BaCO_3$ versus Na_2CO_3) may also have a significant effect.

The choice of $BaCO_3$ as the starting material was dictated by the need to enhance the X-ray absorption contrast of the liquid with the olivine matrix. Nevertheless, this led to a carbonate liquid in strong disequilibrium with the solid crystals, and hence to potential chemical exchanges between the $BaCO_3$ melt and the matrix during the flow. This chemical reactivity was indeed observed on the CT images as rims of bright voxels surrounding specific grains (5–10 grains on average in each ROI), subsequently identified as pyroxene impurities using SEM images. Fig. 12 shows the tracking of such a reaction rim and its growth over time, and highlights the fast kinetics of the chemical reaction occurring on a timescale comparable with the melt flow. This points to the need for building reactive transport models for carbonate migration in order to address the interplay between chemical reaction and the physics of melt transport. From this perspective, the extension of 4D microtomography imaging (*e.g.* Dobson *et al.*,

electronic reprint

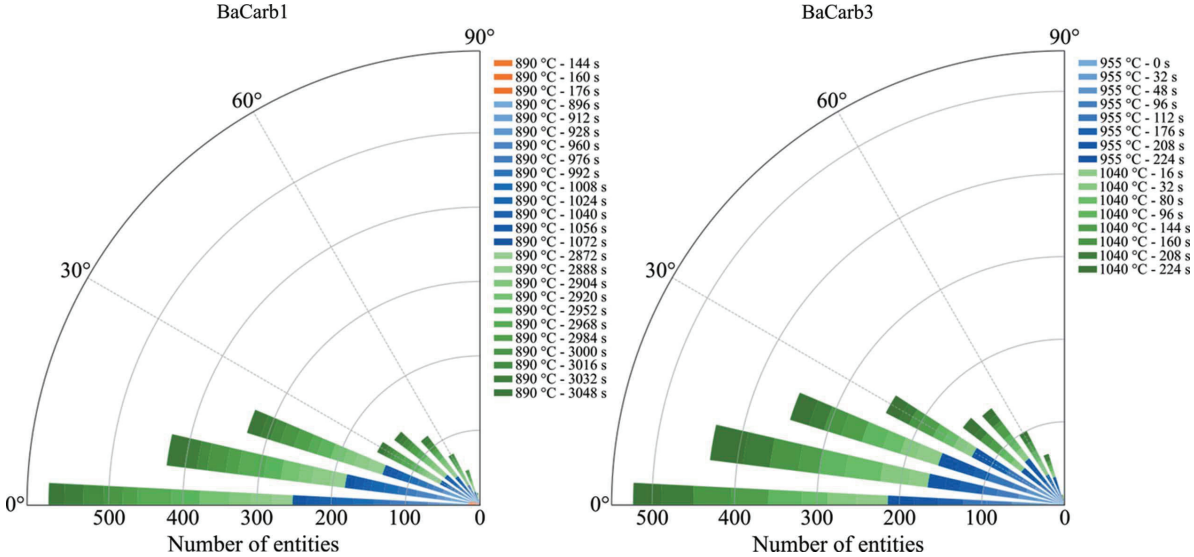


Figure 10
Orientation analysis through time. Each rose diagram represents the cumulative evolution of the dip angle relative to the *XY* plane for an experiment. 90% of BaCarb1 and BaCarb3 entities have orientation values under 48° and 51°, respectively.

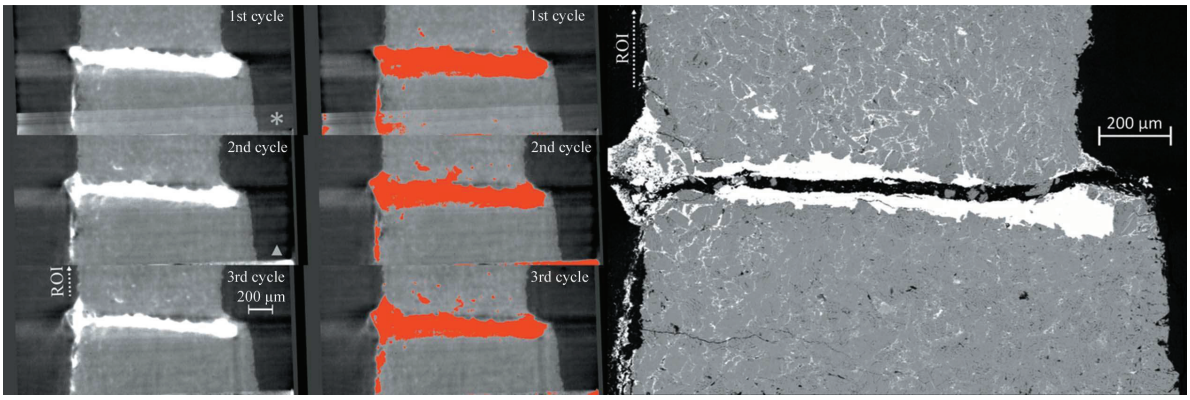


Figure 11
(Left and middle) Representative sections of XCT reconstructions over cycles 1, 2 and 3 for BaCarb1 and their corresponding segmentation, showing the progressive infill of the polycrystalline olivine (in grey) by the carbonate melt (in white). The asterisk (*) corresponds to an overilluminated part of the tomograph. The white solid triangle corresponds to the top of the anvil. The vertical position of the BaCarb1 cylindrical ROI is represented on both XCT and SEM images, its top extremity exceeding these images by dozens of micrometres. (Right) An SEM image of the same section on the quench, showing complete wetting of the porosity with submicrometre carbonate films surrounding olivine grains. Given the spatial resolution of XCT (4–5 µm) only the large melt blobs are identified, but nevertheless they can be tracked *in situ* with a time resolution of a few seconds for dynamic studies.

2016) to extreme conditions opened up by the UToPEc device offers an ideal approach for imaging these mass exchange processes. Although the spatial resolution is currently limited to 4–5 µm, which is significantly larger than what can be achieved with electron imaging, and depends on the absorption contrasts within the studied materials (Fig. 11), it allows *in situ* observations with an unprecedented time resolution for a quantitative understanding of reactive transport.

5. Conclusions

Here, we have reported the experimental setup developed on the PSICHE beamline at SOLEIL to perform high-speed XCT in the Ultra-fast Tomography Paris–Edinburgh cell (UToPEc) under extreme conditions of up to 10 GPa and 1700°C. We have provided a workflow for the acquisition, visualization and quantification of CT scans, accounting for the specific requirements of working in a high-pressure and high-temperature environment, and showed that alignment of time-lapse XCT reconstructions allows investigation of 3D volumes, morphological statistics and entity tracking through time. We have illustrated the potential of this 4D tomography technique through the example of magma impregnation, in which we were able to capture the capillary infiltration dynamics, under conditions of ~2 GPa and $T > 800$°C, with micrometric resolution and characteristic times of a few seconds, as we tracked the melt propagation front and the gradual porosity filling, as well as fast chemical reactions. This breakthrough in 4D tomography opens new perspectives to explore the dynamics of phase transformations, reaction

electronic reprint

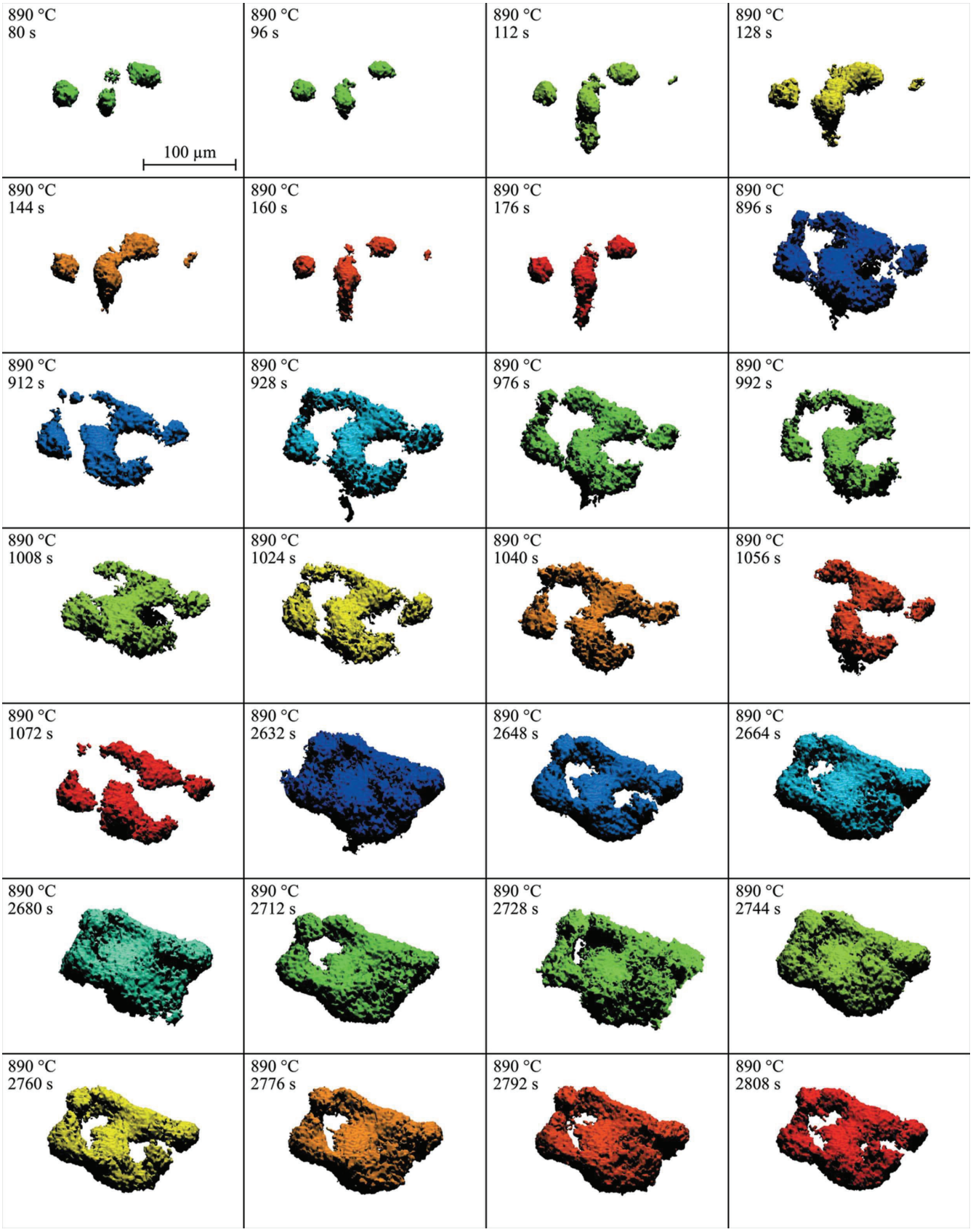


Figure 12
Tracking of the reaction rim surrounding a pyroxene grain in sample BaCarb1. Each caption represents the state of the system at a given time. Conditions are given in the upper left-hand corner of each panel.

electronic reprint

kinetics and microstructures, as well as porosity flows under extreme conditions.

Acknowledgements

We thank G. Hamel, A. Prat and G. Morard for their collaboration on this project. This paper was improved by wise comments and suggestions from two anonymous reviewers.

Funding information

The UToPEc ongoing development programme is supported by DIM OxyMORE Île de France, Synchrotron SOLEIL and a CNRS-MITI grant.

References

Álvarez-Murga, M., Perrillat, J. P., Le Godec, Y., Bergame, F., Philippe, J., King, A., Guignot, N., Mezouar, M. & Hodeau, J. L. (2017). *J. Synchrotron Rad.* **24**, 240–247.

Boulard, E., Denoual, C., Dewaele, A., King, A., Le Godec, Y. & Guignot, N. (2020). *Acta Mater.* **192**, 30–39.

Boulard, E., King, A., Guignot, N., Deslandes, J.-P., Le Godec, Y., Perrillat, J.-P., Clark, A., Morard, G. & Itié, J.-P. (2018). *J. Synchrotron Rad.* **25**, 818–825.

Dobson, D. P., Jones, A. P., Rabe, R., Sekine, T., Kurita, K., Taniguchi, T., Kondo, T., Kato, T., Shimomura, O. & Urakawa, S. (1996). *Earth Planet. Sci. Lett.* **143**, 207–215.

Dobson, K. J., Coban, S. B., McDonald, S. A., Walsh, J. N., Atwood, R. C. & Withers, P. J. (2016.). *Solid Earth*, **7**, 1059–1073.

Godec, Y. L., Martinez-Garcia, D., Mezouar, M., Syfosse, G., Itié, J.-P. & Besson, J.-M. (2000). *High. Press. Res.* **17**, 35–46.

Green, D. & Wallace, M. (1988). *Nature*, **336**, 459–462.

Guignot, N., King, A. & Boulard, E. (2020). *J. Appl. Phys.* **127**, 240901.

Hammouda, T. & Laporte, D. (2000). *Geology*, **28**, 283–285.

Hunter, R. H. & McKenzie, D. (1989). *Earth Planet. Sci. Lett.* **92**, 347–356.

King, A., Guignot, N., Deslandes, J.-P., Pelerin, M., Joosten, I., De Looff, D., Li, J., Bertrand, L., Rosenberg, E., Dewaele, A., Boulard, E., Le Godec, Y., Perrillat, J.-P., Giovenco, E., Morard, G., Weitkamp, T., Scheel, M., Perrin, J., Chevreau, H. & Itié, J.-P. (2019). *Integr. Mater. Manuf. Innov.* **8**, 551–558.

Klotz, S., Hamel, G. & Frelat, J. (2004). *High. Press. Res.* **24**, 219–223.

Kono, Y., Kenney-Benson, C., Hummer, D., Ohfuji, H., Park, C., Shen, G., Wang, Y., Kavner, A. & Manning, C. E. (2014). *Nat. Commun.* **5**, 5091.

Liu, H., Wang, L., Xiao, X., De Carlo, F., Feng, J., Mao, H. & Hemley, R. J. (2008). *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, **105**, 13229–13234.

Maire, E. & Withers, P. J. (2014). *Int. Mater. Rev.* **59**, 1–43.

Mao, W. L., Lin, Y., Liu, Y. & Liu, J. (2019). *Engineering*, **5**, 479–489.

Mirone, A., Brun, E., Gouillart, E., Tafforeau, P. & Kieffer, J. (2014). *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **324**, 41–48.

Paganin, D., Mayo, S. C., Gureyev, T. E., Miller, P. R. & Wilkins, S. W. (2002). *J. Microsc.* **206**, 33–40.

Perrillat, J. P. (2008). *Miner. Mag.* **72**, 683–695.

Philippe, J., Le Godec, Y., Mezouar, M., Berg, M., Bromiley, G., Bergame, F., Perrillat, J. P., Alvarez-Murga, M., Morand, M., Atwood, R., King, A. & Régnier, S. (2016). *High. Press. Res.* **36**, 512–532.

Rasband, W. S. (1997–2018). *ImageJ*. US National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA (https://imagej.nih.gov/ij/).

Renard, F., Cordonnier, B., Dysthe, D. K., Boller, E., Tafforeau, P. & Rack, A. (2016). *J. Synchrotron Rad.* **23**, 1030–1034.

Stevenson, D. J. (1986). *Geophys. Res. Lett.* **13**, 1149–1152.

Turpin, L., Roux, S., Caty, O. & Denneulin, S. (2020). *Fundament. Inf.* **172**, 203–219.

Urakawa, S., Terasaki, H. P., Funakoshi, K., Uesugi, K. & Yamamoto, S. (2010). *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012026.

Wang, Y., Uchida, T., Westferro, F., Rivers, M. L., Nishiyama, N., Gebhardt, J., Lesher, C. E. & Sutton, S. R. (2005). *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 073709.

Washburn, E. W. (1921). *Phys. Rev.* **17**, 273–283.

Watson, E. B., Sneeringer, M. A. & Ross, A. (1982). *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 346–358.

Yu, T., Wang, Y. & Rivers, M. L. (2016). *Prog. Earth Planet. Sci.* **3**, 17.

electronic reprint

Partie 4 : Transport physique des magmas carbonatés

Résumé de la partie

Dans cette partie nous présentons les résultats relatifs à la caractérisation de la migration des magmas carbonatés par tomographie d'absorption des rayons X.

9 expériences (sur 31) issues de 3 temps de faisceau au synchrotron SOLEIL se sont révélées analysables :

i) Les expériences avec la presse UToPEC permettent l'étude en temps réel de la répartition du liquide et par conséquent l'estimation de la vitesse du front d'imprégnation (le cas échéant), la spécification de la distribution spatiale, le calcul de débits volumiques mais aussi la quantification de critères morphologiques (*e.g.* volume, distances de Féret, aplatissement, orientation) au cours du temps,

ii) Les expériences avec la presse RoToPEC apportent quant à elles une première estimation de l'impact de la déformation sur la migration des magmas.

Le suivi des premiers déplacements du liquide et l'étude du volume cumulé selon l'axe vertical Z ont permis la caractérisation de deux mécanismes de migration des liquides :

i) L'imprégnation puis la saturation par capillarité de la matrice polycristalline – après un front de mouillabilité rapide induit par les pores les plus larges, les réseaux plus fins remplissent progressivement la structure poreuse,

ii) La formation et le remplissage conjoints de fractures de part et d'autre de la couche centrale – dans cette situation la déformation focalise l'intégralité du liquide carbonaté perceptible sur nos reconstructions 3D et la géométrie initiale des fractures est conservée au cours de l'expérience.

Ces résultats sont confirmés et complétés par la caractérisation morphologique des poches de liquide (*e.g.* nombre d'entités et volumes croissants pour des critères de formes constants) ou des fractures (*e.g.* réseaux de failles parallèles et d'épaisseur constante avec une orientation $\in [10, 40]$ ° par rapport à la contrainte principale σ_1, parfois conjuguées).

L'expérience pour laquelle une torsion a été appliquée présente des résultats similaires à celles réalisées en conditions statiques de par la génération de fractures globales qui canalisent le liquide.

Sommaire :

4.1. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS 112

4.2. ESTIMATION DU FRONT DE MIGRATION 116

4.3. DISTRIBUTION SPATIALE DU LIQUIDE ET DÉBIT ASSOCIÉ 118

4.4. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DES POCHES DE LIQUIDE 128

4.5. CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE DES FRACTURES 130

4.6. PERSPECTIVES SUR L'IMPACT DE LA DÉFORMATION SUR LA MIGRATION 131

4.1. Présentation des échantillons

Les expériences tomographiques de cette thèse visent à contraindre le(s) mode(s) de transport des magmas carbonatés à l'interface lithosphère/asthénosphère. Dans cet objectif, une fine couche de carbonate (*i.e.* entre 150 et 500 µm) est prise « en sandwich » entre deux couches de silicates et est portée à des conditions P/T au-delà de son point de fusion pour une durée approximative d'une heure. Au cours de l'expérience des tomographies sont acquises (sous forme de cycles avec la presse UToPEC ou avant/après déformation pour la presse RoToPEC). L'alignement des reconstructions obtenues avec la presse UToPEC (partie 3) permet de suivre tomographie après tomographie la répartition du liquide dans les matrices polycristallines silicatées. La torsion applicable à l'échantillon avec la presse RoToPEC permet d'investiguer l'impact de la déformation sur la migration des magmas carbonatés.

Ce chapitre présente brièvement les 9 expériences dont les tomographies se sont révélées être exploitables[1]. A l'exception d'un unique échantillon avec une couche centrale de carbonate de sodium (Na_2CO_3), les expériences présentées sont celles avec du carbonate de baryum ($BaCO_3$).

A titre d'information, l'orientation « haut/bas » des coupes tomographiques 2D et volumes 3D présentés dans cette partie correspond à l'inverse de la réalité (Figure 4.1). Cette caractéristique n'affecte pas l'analyse des données car la mobilité des liquides n'est pas contrôlée par le champ de gravité, et des modes de transport similaires sont observés de part et d'autre de la couche de carbonate.

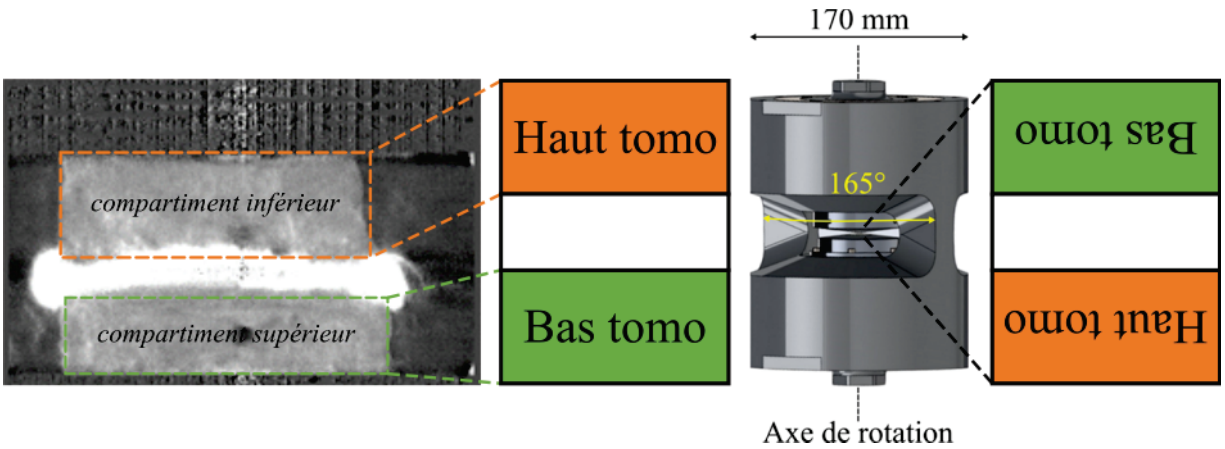


Figure 4.1 – Coupe 2D de l'échantillon BaCarb33 et positionnement des différentes parties de l'assemblage minéralogique par rapport à la presse UToPEC. L'enclume inférieure apparait au sommet des images verticales.

[1] Les autres échantillons présentent des contrastes entre le liquide et la matrice solide insuffisants et/ou une fenêtre d'observation trop petite ou non optimale et/ou une géométrie peu propice à la caractérisation, ou bien l'expérience n'a pas pu aboutir de par des problèmes de chauffage ou une rupture du système transmetteur de pression – Tableau 1.2.

4.1.1. UToPEC 0219 : BaCarb1, BaCarb3, BaCarb4

L'ensemble des expériences avec du carbonate de baryum de la session synchrotron de février 2019 est exploitable :

i) L'échantillon BaCarb1 (Figure 4.2 gauche) correspond à un empilement *Olivine (SC) / $BaCO_3$ / Olivine (SC)* porté à 2.27 GPa / 1060 °C pendant 1 h 02 min – seul le compartiment polycristallin inférieur est caractérisable car le liquide a percolé le long de la capsule d'hBN dans la partie supérieure,

ii) L'échantillon BaCarb3 (Figure 4.2 droite) correspond à un empilement *Olivine (SC) / $BaCO_3$ / Olivine (SC)* porté à 1.5 GPa / 1060-1230-1350 °C pendant 42 min (*n.b.* il s'agit de la seule expérience « UToPEC » où la température a été modifiée après la passage du point de fusion du carbonate) – seul le compartiment polycristallin inférieur est caractérisable car les poches de carbonate de la partie supérieure sont rapidement rattachées à la couche centrale lors des tomographies successives et la fenêtre d'observation se soustrayant à ces effets de bord est restreinte (*e.g.* 80 µm),

iii) L'échantillon BaCarb4 (Figure 4.2 bas) correspond à un empilement *Olivine (SC) / $BaCO_3$ / Olivine (SC)* porté à 1.5 GPa / 1230 °C pendant 6 min – seul le compartiment polycristallin supérieur est caractérisable car aucun élément associé au liquide n'est perceptible dans la partie inférieure.

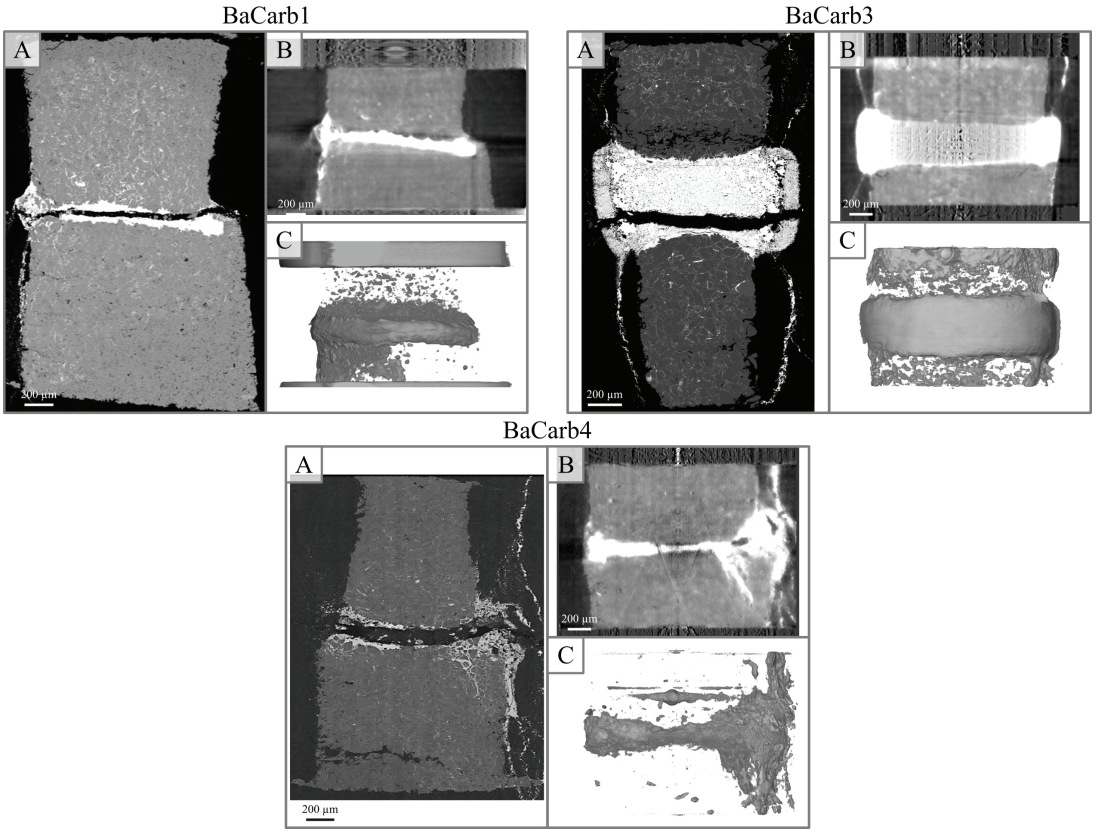


Figure 4.2 – (a) Coupe longitudinale obtenue par microscopie électronique à balayage (le carbonate de baryum et les silicates apparaissent respectivement en blanc et gris). (b) Coupe 2D reconstruite obtenue par tomographie d'absorption des rayons X (le carbonate de baryum et les silicates apparaissent respectivement en blanc et gris). (c) Volume 3D reconstruit représentant les éléments les plus absorbants (e.g. carbonate, oxydes, enclumes).

4.1.2. RoToPEC 0419 : BaCarb10, BaCarb 15

Suite à des aléas expérimentaux (*i.e.* problème de chauffage, rupture des joints transmetteurs de pression, géométrie initiale complexe, fenêtre d'observation non optimale) seules 2 expériences de la session synchrotron d'avril 2019 sont exploitables :

i) L'échantillon BaCarb10 (Figure 4.3 gauche) correspond à un empilement *Clinopyroxène / $BaCO_3$ / Clinopyroxène* porté à 2.45 GPa – 3 tomographies ont été acquises à 3 températures différentes (650, 820, 1040 °C) – la migration du liquide n'est effective et observable que sur la dernière reconstruction – aucune torsion n'a été appliquée – seul le compartiment polycristallin supérieur est caractérisable car la partie inférieure n'est pas inclue dans la fenêtre d'observation,

ii) L'échantillon BaCarb15 (Figure 4.3 droite) correspond à un empilement *Clinopyroxène / $BaCO_3$ / Clinopyroxène* porté à 1.5 GPa – 5 tomographies ont été acquises à 5 températures différentes (600, 710, 820, 920, 1020 °C) – la migration du liquide n'est effective et observable que sur la dernière reconstruction – une torsion a été appliquée par rotation de l'enclume supérieure de 40 ° entre la 4ème et la 5ème tomographie – seul le compartiment polycristallin inférieur est caractérisable car la partie supérieure n'est pas inclue dans la fenêtre d'observation.

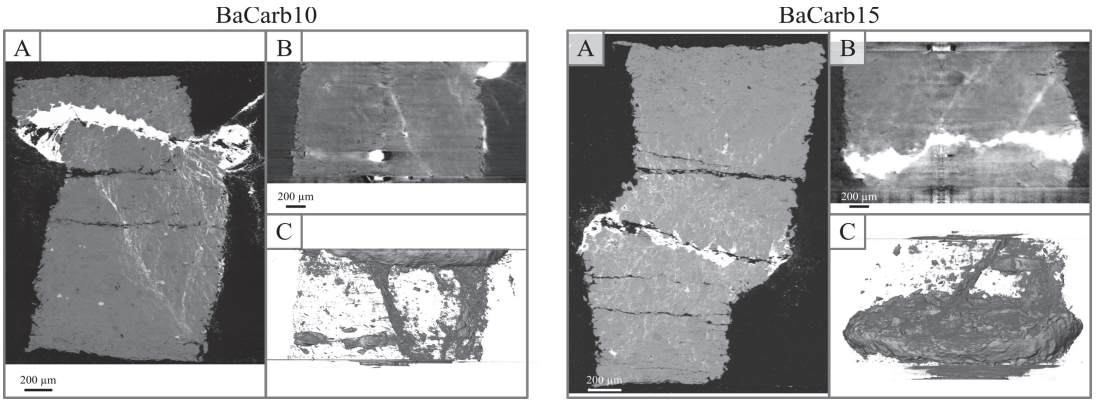


Figure 4.3 – (a) Coupe longitudinale obtenue par microscopie électronique à balayage (le carbonate de baryum et les silicates apparaissent respectivement en blanc et gris). (b) Coupe 2D reconstruite obtenue par tomographie d'absorption des rayons X (le carbonate de baryum et les silicates apparaissent respectivement en blanc et gris). (c) Volume 3D reconstruit représentant les éléments les plus absorbants (e.g. carbonate, oxydes, enclumes).

4.1.3. UToPEC 0321 : BaCarb26, BaCarb30, NaCarb31, BaCarb33

Lors de la seconde session synchrotron dédiée à l'utilisation de la presse UToPEC (*i.e.* mars/avril 2021), le dysfonctionnement de la plateforme rotative et du passage tournant ainsi que les contrastes d'atténuation parfois trop faibles pour distinguer les poches de liquide de la matrice solide ont limité les expériences réussies au nombre de 4 :

i) L'échantillon BaCarb26 (Figure 4.4 haut gauche) correspond à un empilement *Orthopyroxène / $BaCO_3$ / Olivine (SC)* porté à 1.77 GPa / 1170 °C pendant 20 min – seul le compartiment polycristallin inférieur est caractérisable car le liquide a percolé le long de la capsule d'hBN dans la partie supérieure,

ii) L'échantillon BaCarb30 (Figure 4.4 haut droite) correspond à un empilement *Olivine (SC) / $BaCO_3$ / Orthopyroxène* porté à 1.88 GPa / 1100 °C pendant 1 h – seul le compartiment polycristallin inférieur est caractérisable car la partie supérieure n'est pas inclue dans la fenêtre d'observation,

iii) L'échantillon NaCarb31 (Figure 4.4 bas gauche) correspond à un empilement Fa_{30} / Na_2CO_3 / Fa_{80} porté à 1.93 GPa / 1110 °C pendant 1 h – seul le compartiment polycristallin supérieur est caractérisable car le contraste entre le carbonate et les silicates est trop faible pour distinguer les entités associées au liquide dans la partie inférieure,

iv) L'échantillon BaCarb33 (Figure 4.4 bas droite) correspond à un empilement *Orthopyroxène / $BaCO_3$ / Olivine (SC)* porté à 1.94 GPa / 1060 °C pendant 1 h – les deux compartiments sont caractérisables.

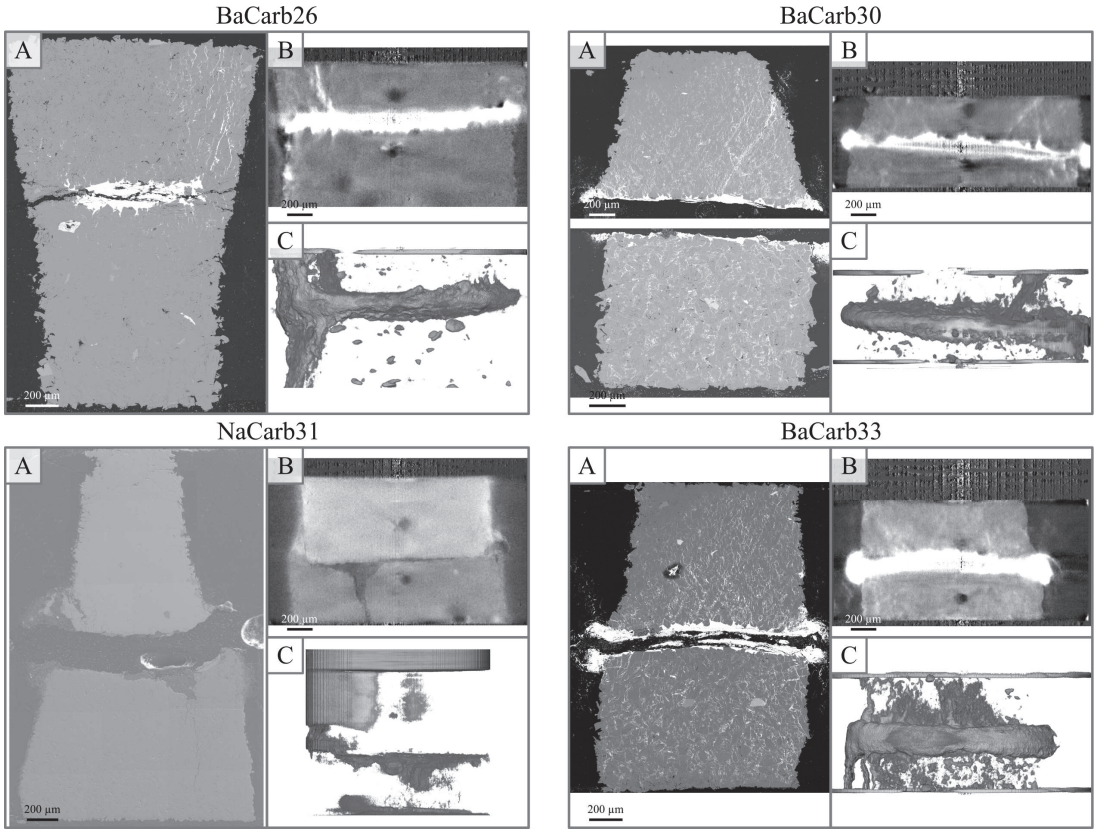


Figure 4.4 – (a) Coupe longitudinale obtenue par microscopie électronique à balayage (le carbonate de sodium et les olivines synthétiques Fa_{30} et Fa_{80} apparaissent respectivement en gris foncé, gris et gris clair). (b) Coupe 2D reconstruite obtenue par tomographie d'absorption des rayons X (le carbonate de sodium et les olivines synthétiques Fa_{30} et Fa_{80} apparaissent respectivement en gris foncé, gris et gris clair). (c) Volume 3D reconstruit représentant les éléments les plus absorbants (e.g. carbonate, oxydes, enclumes). Pour l'échantillon NaCarb31, le cœur de ce dernier a été isolé, puis les nuances de gris inversées afin que les valeurs correspondant au carbonate de sodium soient les plus élevées et que le seuillage par hystérésis soit possible.

4.2. Estimation du front de migration

Lorsque les tomographies d'un cycle sont immédiatement consécutives à la fusion de la nanopoudre de carbonate, elles enregistrent les premiers déplacements selon l'axe vertical Z du liquide. En identifiant le voxel le plus éloigné de la source de carbonate pour chaque tomographie (*i.e.* la distance maximale atteinte par le liquide à $t=t_{tomo}$), il est alors possible d'estimer la vitesse du front vertical de migration.

4.2.1. Cas 1 : percolation

Pour l'échantillon BaCarb1, la progression verticale du liquide carbonaté est quantifiable sur les tomographies enregistrées 48, 80, 96 et 112 s après l'initiation de la fusion de la nanopoudre (Figure 4.5). En 64 s le carbonate parcourt à minima 115 µm (*i.e.* le sommet de la ROI est atteint et éventuellement dépassé) à une vitesse estimée par régression linéaire à 5.75 mm/h.

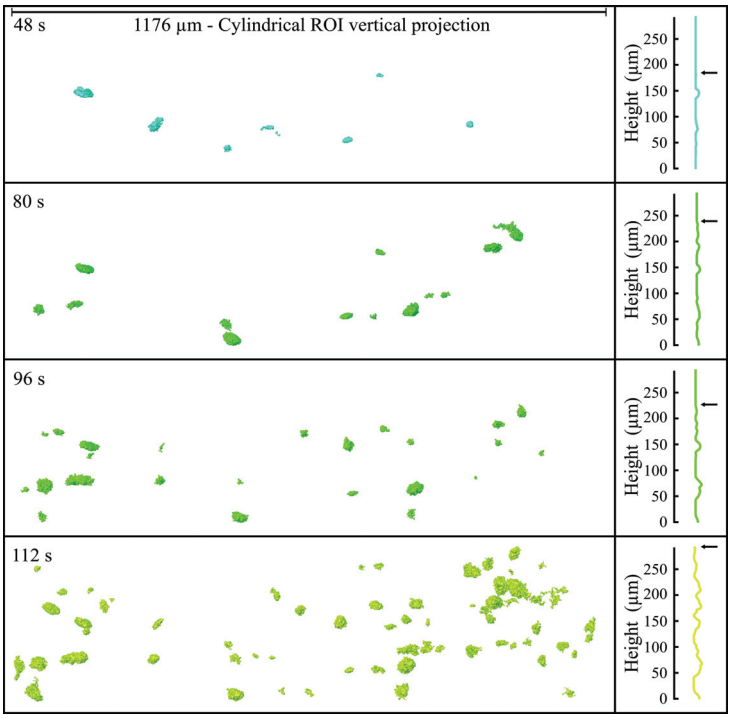


Figure 4.5 – Visualisation du front d'imprégnation de l'échantillon BaCarb1. Les projections verticales de 4 tomographies sont présentées. La source de carbonate se situe à la base de chaque image. Avec le temps les poches de carbonate sont de plus en plus nombreuses et éloignées de la couche initiale. Les encarts sur la droite montrent la distribution des voxels associés au carbonate selon la hauteur de la région d'intérêt cylindrique (à 48, 80, 96 et 112 s, h_{max} ⇔186.69, 245.49, 233.73, 302.82 µm).

L'imprégnation verticale observée est par conséquent deux ordres de grandeurs plus rapide que celle estimée pour les liquides silicatés ; la vitesse d'infiltration d'un liquide basaltique dans des conditions P/T similaires étant évaluée à 0.05 mm/h (Watson et al. (1982)). Ces résultats confirment l'importante mobilité des liquides carbonatés précédemment observée par les expériences de trempe. En effet, Hammouda & Laporte (2000) rapportent, sur la base d'expériences en presse multi-enclumes (1 GPa, 1300 °C), des vitesses d'infiltration d'un carbonate de sodium au travers d'une dunite synthétique de 2.5 mm/h. Toutefois, contrairement aux vitesses moyennées sur la durée des expériences de trempe, la résolution temporelle de notre approche *in-situ* permet une appréciation plus précise du front initial rapide.

4.2.2. Cas 2 : fracture

L'unique série tomographique de l'échantillon BaCarb4 (Figure 4.6 haut) a capturé l'ouverture/le remplissage d'une fracture. Comme celle-ci croit de manière inhomogène (Figure 4.6A), la progression verticale du liquide carbonaté selon trois plans (Figure 4.6B) a été investiguée. La Figure 4.6C reporte les hauteurs des voxels les plus éloignés de la source de carbonate des 9 tomographies pour lesquelles les incertitudes liées à la segmentation ne se chevauchent pas (Figure 4.10C). Quelle que soit la position latérale du front dans la fracture, trois phases de croissance sont identifiables : i) tout d'abord entre 0 et 86 s (ou 120 s), la vitesse d'ouverture/remplissage est comprise entre 0.5 et 2 mm/h ; ii) puis cette dernière augmente drastiquement, 5 à 13 mm/h, jusqu'à t = 137 ou 172 s ; iii) enfin la hauteur des extrémités latérales de la fracture se stabilise et seule la partie centrale croit avec une vitesse de 2 mm/h.

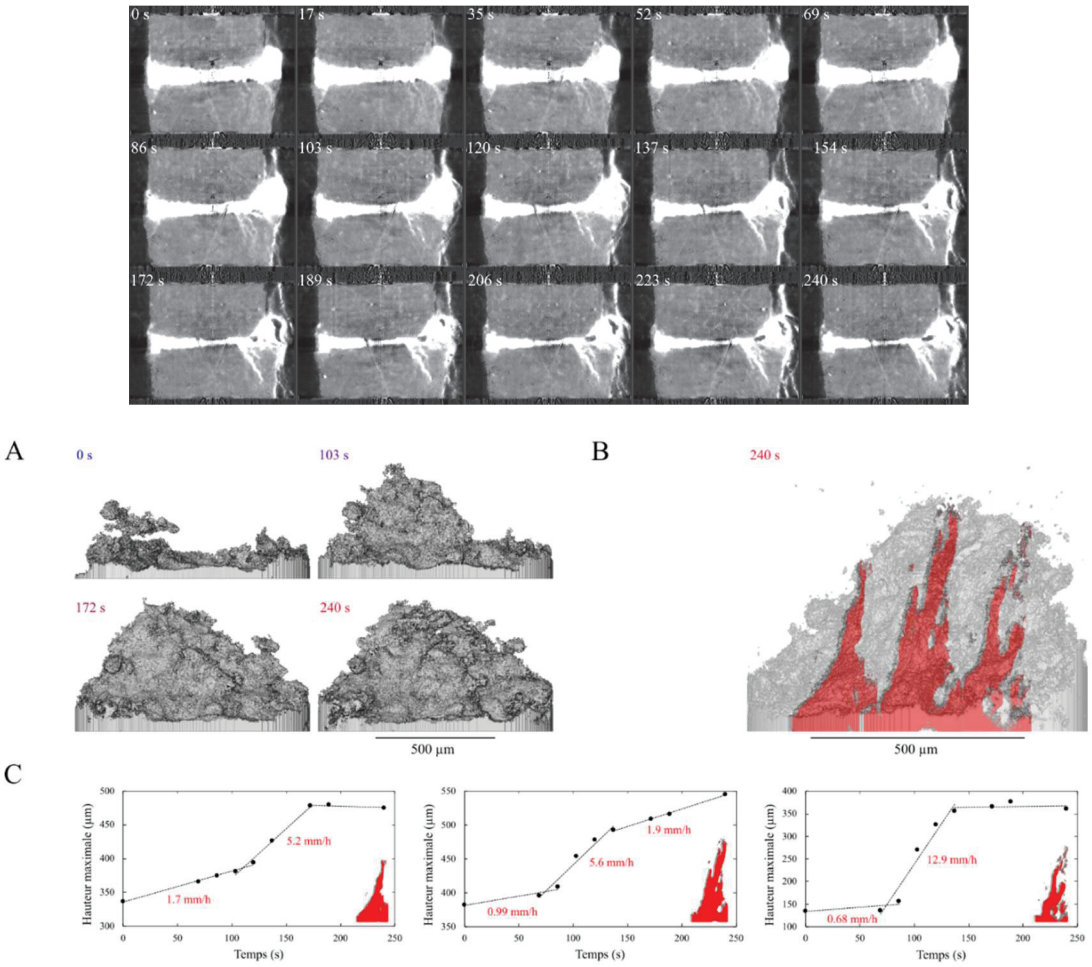


Figure 4.6 – Quantification de la dynamique de remplissage de la fracture de l'échantillon BaCarb4 enregistrée par une série de 12 tomographies sur 240 s. (a) Vue « de face » de la fracture. (b) Visualisation de la morphologie de la fracture grâce à des coupes longitudinales (la base est plus large que l'extrémité). (c) Hauteur du voxel le plus éloigné de la source de carbonate en fonction du temps pour les 3 coupes. L'incertitude sur la position verticale est < 3 µm ou < 6 µm.

Ces observations soulignent une nouvelle fois l'apport des résolutions temporelles de notre approche *in-situ*, qui permet de caractériser finement des dynamiques de fracturation se produisant sur des lapses de temps courts (*e.g.* 240 s). Il est ainsi envisageable d'étudier des processus d'hydro-fracturation ou d'ouverture de dyke par tomographie sous conditions extrêmes.

4.3. Distribution spatiale du liquide et débit associé

Pour une description plus détaillée du processus de migration, nous avons choisi de sommer les voxels de carbonate présents sur chaque tranche 2D selon l'axe vertical Z (*i.e.* direction perpendiculaire à la couche centrale). La courbe ainsi obtenue correspond au volume cumulé de liquide et renseigne sur la contribution de chaque hauteur (*i.e.* chaque tranche) à la quantité totale de liquide dans la région d'intérêt. Lorsque plusieurs tomographies sont enregistrées pour un même échantillon, la comparaison de ces courbes met en lumière l'évolution de la distribution spatiale du liquide au cours du temps.

D'un point de vue quantitatif, une reconstruction 3D peut être modélisée par un empilement de tranches 2D traversées par un écoulement uniaxial vertical de voxels de carbonate et le débit volumique Q_V (*i.e.* le volume de liquide qui traverse une tranche définie par unité de temps) peut être obtenu entre deux tomographies en déterminant le bilan de masse suivant :

$$Q_v = \frac{1}{dt}((S_{t+dt} - S_t)dl + (V_{t+dt} - V_t))$$

où dt est l'intervalle de temps entre les tomographies, $(S_{t+dt} - S_t)dl$ le volume cumulé de carbonate accumulé dans la tranche d'étude[2] et $(V_{t+dt} - V_t)$ le volume de carbonate qui est passé à travers cette dernière.

Plusieurs modes de transport ont été mis en évidence et sont discutés ci-après.

4.3.1. Cas 1 : percolation

Dans 3 échantillons ; BaCarb1, BaCarb3 et BaCarb33 ; le liquide a imprégné progressivement la matrice polycristalline (exclusivement composée d'olivines). Ce phénomène de percolation a été caractérisé intensivement à l'aide des échantillons BaCarb1 (où la température a été maintenue constante au cours de l'expérience) et BaCarb3 (où cette dernière a été augmentée entre l'acquisition des cycles de tomographies). L'échantillon BaCarb33 confirme malgré la hauteur réduite de sa ROI (*e.g.* 161.7 µm contre 294 et 365.5 µm) les résultats des échantillons précédents obtenus lors des premières expériences de cette thèse avec la presse UToPEC.

Plus en détail, les courbes correspondant aux volumes cumulés de carbonate sont assimilables à des droites (coefficients de détermination (r^2) supérieurs à 0.98, 0.93 et 0.98 – Figure 4.7A, Figure 4.8A et Figure 4.14F). Cette relation linéaire indique que chaque hauteur contribue de manière identique à l'apport de liquide, et permet une estimation des quantités mises en jeu (en $\mu m^2/s$) à partir du coefficient directeur de la droite. La verticalisation des droites au cours du temps et/ou avec l'augmentation de la température indique que de plus en plus de pixels sont attribués au carbonate liquide à chaque hauteur. Ces observations décrivent donc un agrégat dont les joints de grains se remplissent progressivement après l'imprégnation rapide associée au front de migration, précédemment discutée (paragraphe 4.2.1).

[2] Les valeurs numériques présentées dans cette thèse correspondent aux débits volumiques obtenus sur la base de ROI.

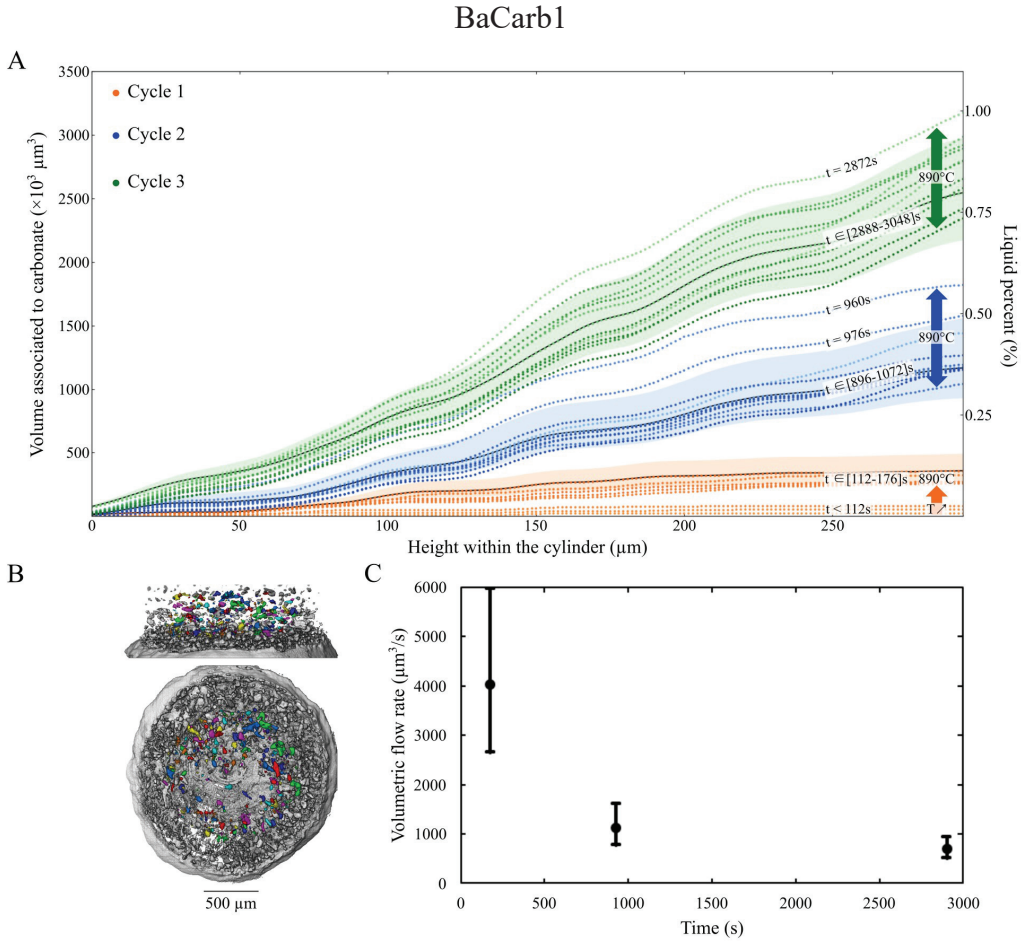


Figure 4.7 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience et du débit volumique entre tomographies d'intérêt. (a) 3 cycles de 12 tomographies ont été enregistrés sur 62 min. Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance linéaires des deux derniers cycles est supérieur à 0.98 : l'apport de chaque hauteur est identique pour une même tomographie. La verticalisation des droites au cours du temps indique que de plus en plus de pixels sont attribués à chaque hauteur au carbonate. (b) Pour l'échantillon BaCarb1, une ROI cylindrique a été obtenue à partir des barycentres des entités segmentées (hauteur = 294 µm – rayon = 558 µm). (c) Les calculs des débits ont été réalisés entre les différents cycles. Leur diminution au cours du temps témoigne d'une imprégnation de la matrice cristalline par le liquide de moins en moins effective.

En réalisant le bilan de masse sur la base des sous-volumes et entre des tomographies spécifiques, il est possible de déterminer l'évolution du débit volumique avec le temps et la température. Concernant, l'expérience où les conditions de pression et température étaient constantes, le calcul des débits a été réalisé entre les différents cycles (*i.e.* entre les tomographies les plus représentatives de chaque cycle). La diminution du débit volumique au cours du temps (Figure 4.7C) révèle que l'imprégnation de la matrice cristalline par le liquide devient moins effective avec le temps[3]. Lorsque la température a été augmentée au cours de l'expérience, le débit volumique a été calculé entre la première et la dernière tomographie de chaque cycle. Comme attendu, le débit volumique augmente avec la température (Figure 4.8C), mais pas de manière linéaire puisque le volume associé au liquide aux joints de grains augmente entre les cycles. Ces deux tendances sont caractéristiques d'un écoulement d'un fluide par capillarité au sein de structures poreuses.

[3] Aucun débit n'a été calculé pour le compartiment supérieur de l'échantillon BaCarb33 car bien que la verticalisation des courbes au cours du temps soit perceptible (Figure 4.14F), les incertitudes ne distinguent que deux tomographies, ce qui résulte en une unique valeur de débit qui serait peu fructueuse.

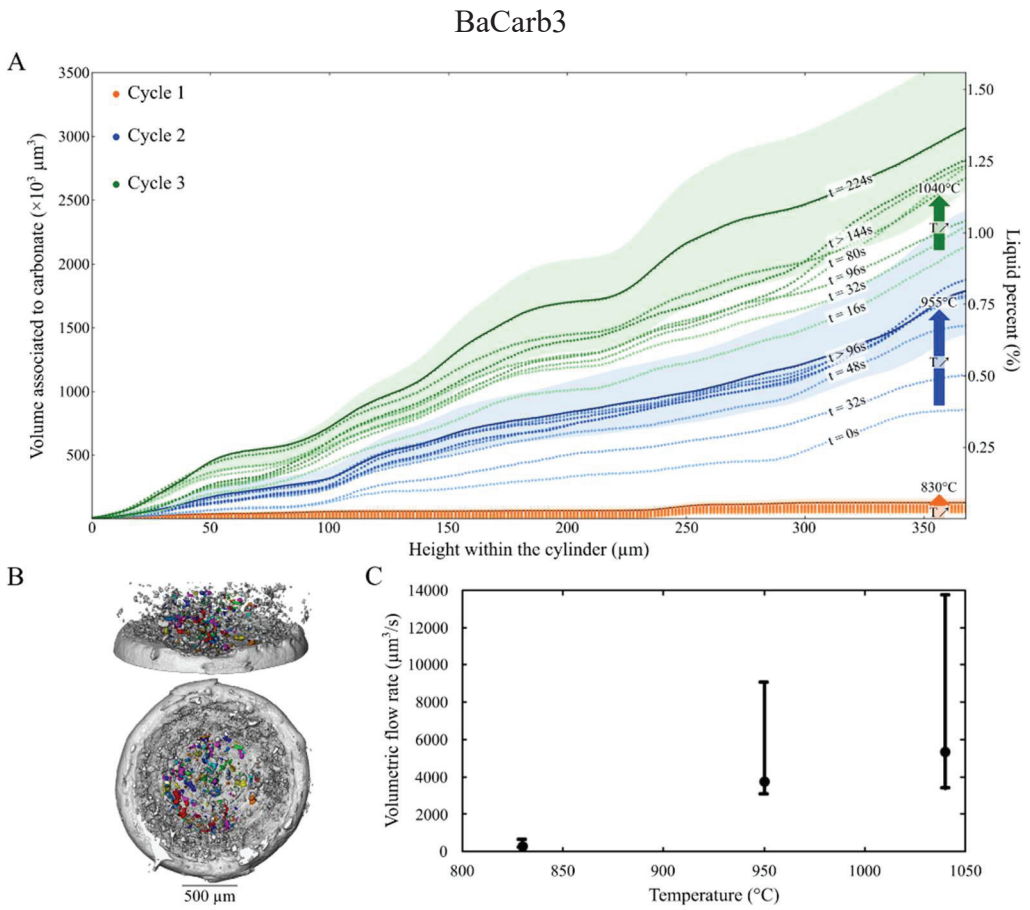


Figure 4.8 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience et du débit volumique entre tomographies d'intérêt. (a) 3 cycles de 15 tomographies ont été enregistrés sur 42 min. Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance linéaires des deux derniers cycles est supérieur à 0.93 : l'apport de chaque hauteur est identique pour une même tomographie. La verticalisation des droites au cours du temps indique que de plus en plus de pixels sont attribués à chaque hauteur au carbonate. (b) Pour l'échantillon BaCarb3, une ROI cylindrique a été obtenue à partir des barycentres des entités segmentées (hauteur = 365.5 µm – rayon = 441 µm). (c) Les calculs des débits ont été réalisés entre la première et la dernière tomographie de chaque cycle. Comme attendu, le débit volumique augmente avec la température, mais pas linéairement car la porosité se remplie entre les cycles.

Ces observations (*i.e.* imprégnation rapide puis remplissage progressif de la porosité) peuvent être modélisées à l'aide d'un réseau de tubes capillaires régis par la loi de Washburn (Washburn (1921)). En effet, l'interface entre deux grains est équivalent à un tube de diamètre 2r (Figure 4.9 – encart droit) et une succession de joints semblables est assimilable à un faisceau de capillaires tortueux (Figure 4.9 – encart gauche). Lorsque l'effet de la gravité sur la migration du liquide est négligeable, la loi de Washburn généralisée lie la hauteur de migration par capillarité dans le faisceau (h) au temps (t) comme suit :

$$h(t) = \sqrt{\left(\frac{c.\bar{r}}{2}\right).\frac{\gamma.\cos(\theta)}{\eta}.t}$$

où $\left(\frac{c.\bar{r}}{2}\right)$ est une constante qui caractérise la géométrie du faisceau de rayon moyen $\bar{r}$, et γ, θ et η sont respectivement la tension superficielle, l'angle de contact et la viscosité du liquide.

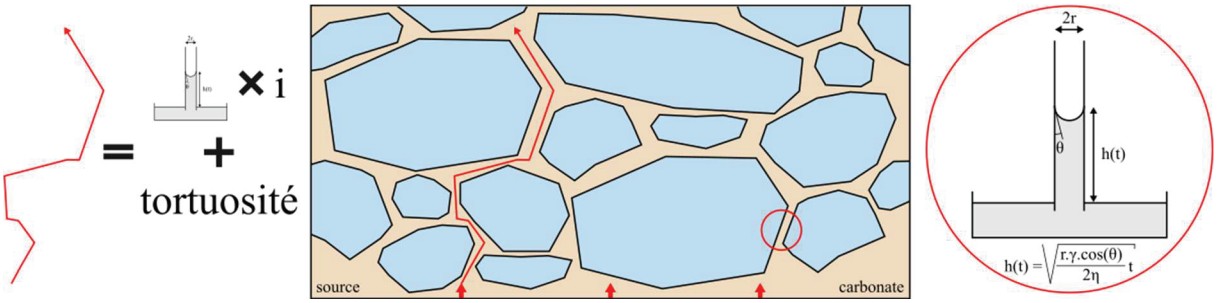


Figure 4.9 – Modélisation de la porosité induite par la matrice polycristalline silicatée (non à l'échelle) par des faisceaux de capillaires dont le remplissage est contrôlé par les lois de Jurin et Washburn.

La hauteur h(t) est comprise entre le sommet de la couche de carbonate (h = 0) et h_{max} déterminée par la loi de Jurin (Jurin (1717)) tel que :

$$h_{max} = \frac{2.\gamma.\cos(\theta)}{r.\eta.g}$$

Par conséquent, un liquide atteindra plus rapidement sa hauteur d'équilibre dans un faisceau de diamètre moyen plus important (h_{max} plus faible car proportionnel à l'inverse de r et h(t) proportionnel à $r^{1/2}$). En supposant que les hauteurs maximales possiblement atteintes par nos réseaux tubulaires soient strictement supérieures aux hauteurs des ROIs, les écarts de vitesse d'imprégnation induits par capillarité peuvent expliquer la dynamique temporelle de nos expériences.

En effet, les grains de la matrice polycristalline sont de tailles variées inférieures à 100 µm et « orientés » suite à la compression à froid de l'échantillon. Cette microstructure résulte en un réseau de porosité hétérogène. La distribution des tailles de pore, estimée sur les images MEB des échantillons trempés, montre en effet de nombreux pores de diamètre 2r ≤ 1 µm. De fait, ceux-ci sont inférieurs à la résolution spatiale de nos tomographies (voxel de 1.47 µm ⇔ dimension minimale d'un objet considéré de 4-5 µm par direction x-y-z ⇔ volume minimal requis 125 μm^3) et seuls les pores conséquents (> 125 μm^3 correspondant majoritairement aux joints triples) sont perceptibles sur les reconstructions. Ainsi, en conceptualisant un réseau poreux où la porosité visible par tomographie est alimentée par des faisceaux de diamètre différent, l'imprégnation rapide associée au front de mouillabilité serait induite par les capillaires les plus larges et le remplissage consécutif à ce premier apport en liquide serait pourvu par les faisceaux plus fins. Par la suite, le réseau poreux étant saturé par le liquide carbonaté, il n'existe plus de contraste d'absorption X visible permettant de caractériser les éventuels déplacement du liquide. Cette dépendance temporelle à l'écoulement des fluides a été rapportée dans divers matériaux poreux hétérogènes, dont des fibres de papier (Cummins et al. (2017)), où un gradient de saturation à l'arrière du front de mouillabilité a pu être observé expérimentalement et modélisé.

La tomographie d'absorption des rayons X permet donc de caractériser le remplissage et la dynamique de saturation des pores, mais ne permet pas d'étudier l'écoulement à saturation et par conséquent la quantification de débits par la loi de Darcy.

4.3.2. Cas 2 : fracture(s)

Dans les échantillons BaCarb4, BaCarb26, BaCarb30, NaCarb31 et BaCarb33, le liquide a été majoritairement concentré dans des fractures (*cf.* images MEB Figure 4.2, Figure 4.3 et Figure 4.4) qui couvrent l'intégralité de la fenêtre d'observation (389.55 µm, 191.1 µm, 469.05 µm, 176.4 µm et 264.6 µm de hauteur respectivement). Les matrices polycristallines associées présentent une minéralogie variée et sont composées d'olivines (SC), d'olivines Fa_{30}, ou d'orthopyroxènes. La propagation de la fracture depuis la source de carbonate n'apparaît pas reliée à la position de l'échantillon dans la presse. En effet, 3 échantillons ont développé des fractures dans le compartiment supérieur et 2 dans le compartiment inférieur.

L'allure des courbes de tendance ajustées aux volumes cumulés dépend de la forme des fractures. Deux géométries ont été observées : i) des fractures dont l'épaisseur, à $t = t_{tomo}$, est constante quelle que soit la distance à la source de carbonate et pour lesquelles les quantités cumulées de carbonate peuvent être associées à des droites ($r^2 > 0.989$ et 0.991 – Figure 4.11C et Figure 4.12B) ; ii) des fractures plus larges à leur base (*i.e.* proche de la couche centrale) dont les volumes cumulés peuvent être approximés par des courbes polynomiales de degré 2 ($r^2 > 0.994$, 0.999, 0.999 – Figure 4.10C, Figure 4.13B et Figure 4.14C). De la même manière que pour la migration par capillarité, les calculs de débits permettent d'explorer la dynamique temporelle d'ouverture et de remplissage de ces fractures.

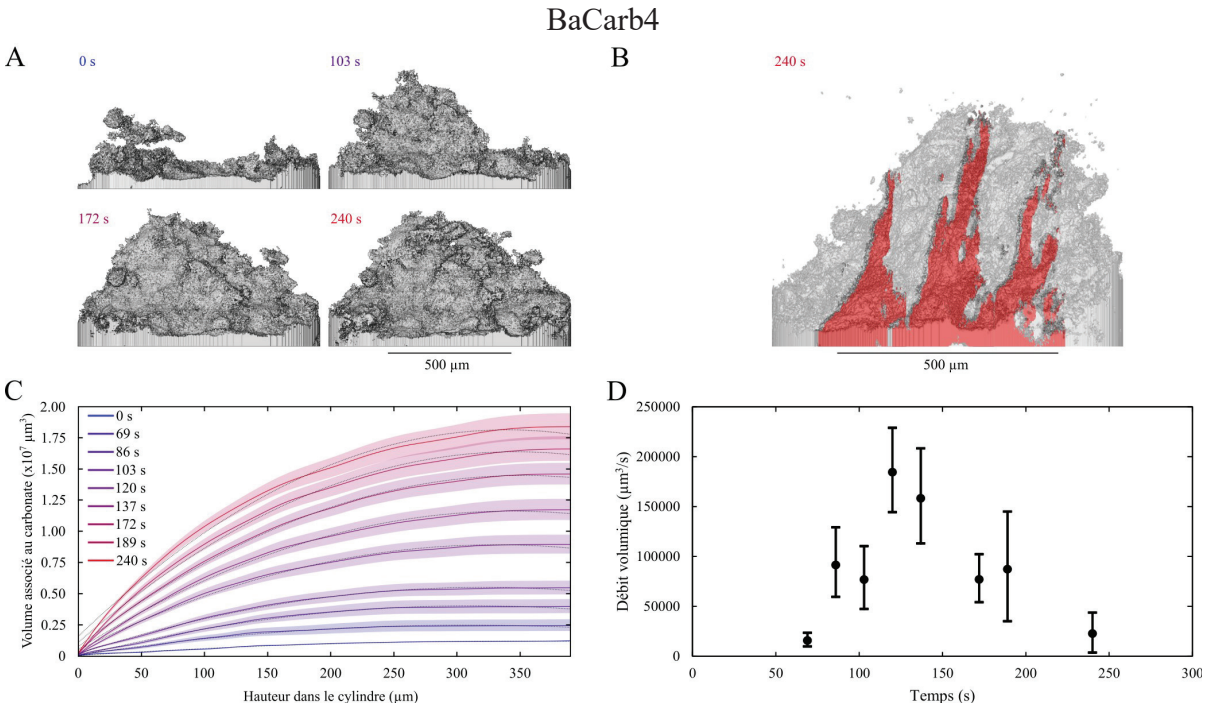


Figure 4.10 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience et du débit volumique entre tomographies d'intérêt. (a) Vue « de face » de la fracture dont le remplissage a été enregistré sur 240 s. Pour l'échantillon BaCarb4, la fracture est isolée des bords de l'échantillon par une ROI cylindrique elliptique obtenue avec ImageJ. (b) Visualisation de la morphologie de la fracture grâce à des coupes longitudinales (la base est plus large que l'extrémité). (c) 1 cycle de 15 tomographies a été enregistré sur 240 s. L'ensemble des tomographies est exploitable, toutefois seules les reconstructions dont les incertitudes ne se chevauchent pas sont représentées (la 1ère tomographie comprend les tomographies #2#3#4, la 9ème tomographie comprend la tomographie #10 et la 12ème tomographie comprend les tomographies #13#14). Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance polynomiales de degré 2 est supérieur à 0.994. (d) Les calculs des débits ont été réalisés entre les tomographies précédemment sélectionnées et témoignent : i) de l'initiation de la migration du carbonate ; ii) du remplissage rapide de la fracture (~ 1 min) ; iii) de la saturation de cette dernière.

BaCarb26

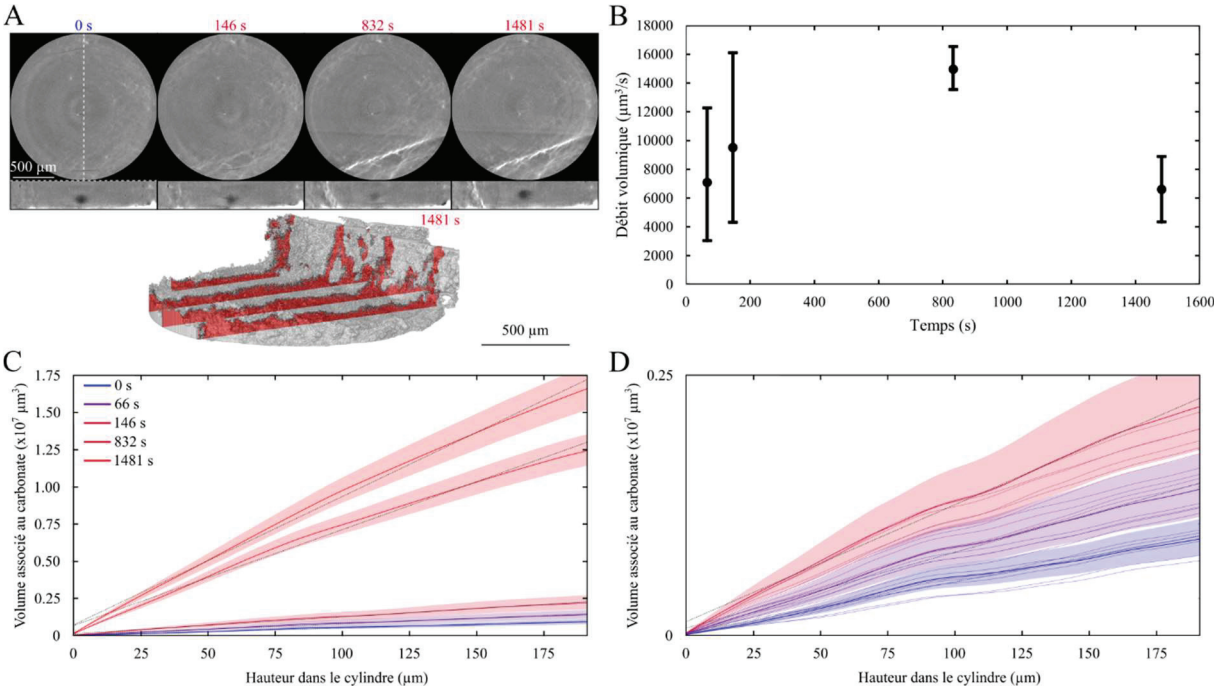


Figure 4.11 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience et du débit volumique entre tomographies d'intérêt. (a) Vues des plans XY et XZ de l'échantillon dont le remplissage a été enregistré sur 20 min (la tomographie à 1481 s correspond à celle enregistrée 5 min après la trempe) et visualisation de la morphologie de la fracture principale grâce à des coupes longitudinales. Pour l'échantillon BaCarb26, une ROI cylindrique a été obtenue avec ImageJ. (b) Les calculs des débits ont été réalisés entre les tomographies dont les incertitudes ne se chevauchent pas. (c) 2 cycles de 23 et 3 tomographies, et une tomographie de trempe ont été enregistrés. Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance linéaires est supérieur à 0.989. L'épaisseur de la fracture principale (qui contrôle la distribution de la majorité du carbonate) est donc constante selon l'axe vertical Z. (d) Zoom sur les droites des 23 premières tomographies dont les volumes cumulés se verticalisent au cours du cycle (146 s).

BaCarb30

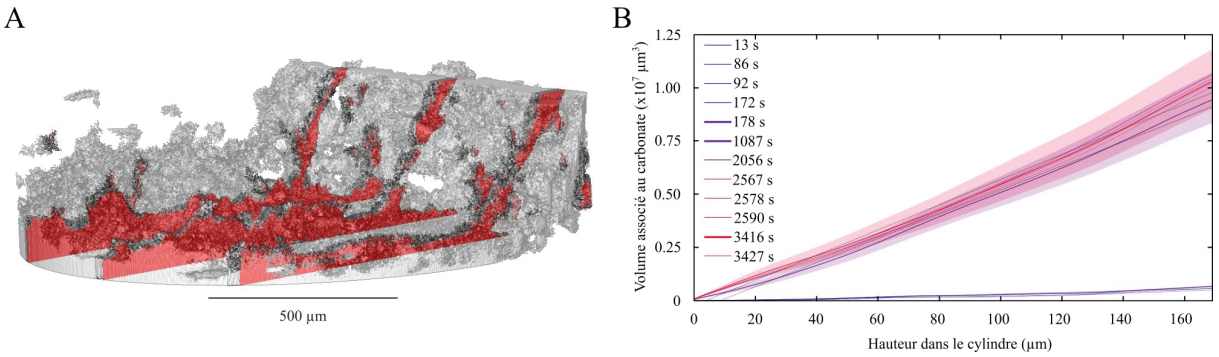


Figure 4.12 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience. (a) Visualisation de la morphologie des fractures principales grâce à des coupes longitudinales. Pour l'échantillon BaCarb30, une ROI cylindrique a été obtenue avec ImageJ. (b) 5 cycles de 29 puis 3 tomographies ont été enregistrés. Les volumes cumulés se superposent dès le second cycle : le système est donc à l'équilibre 18 min après la fusion du carbonate. Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance linéaires est supérieur à 0.94 pour le premier cycle puis supérieur à 0.99. L'épaisseur des fractures principales (qui contrôle la distribution de la majorité du carbonate) est donc constante selon l'axe vertical Z.

NaCarb31

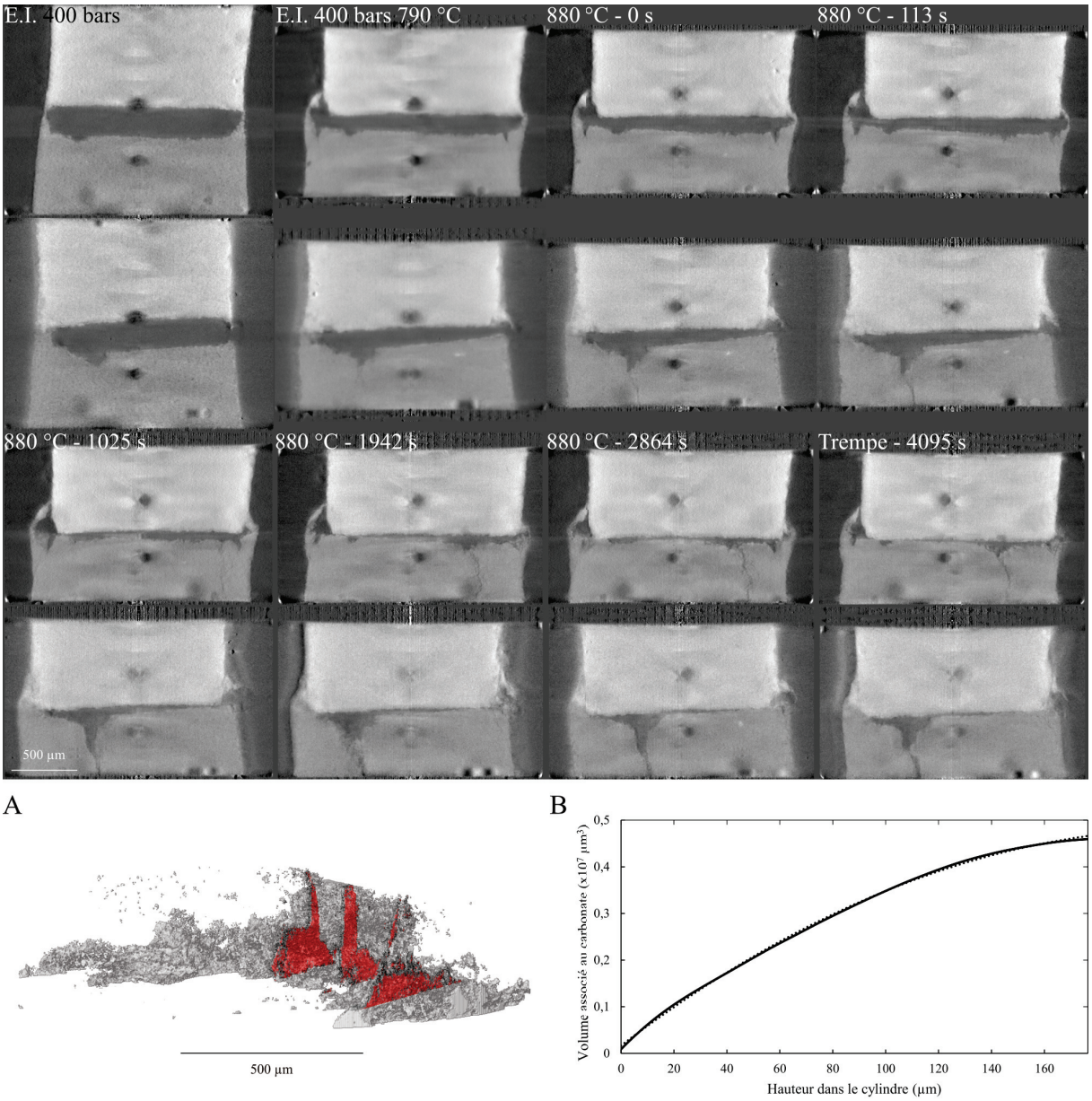


Figure 4.13 – (haut) Visualisation de la morphologie de la fracture principale grâce à des coupes longitudinales (XZ & YZ). Pour l'échantillon NaCarb31, le cœur de ce dernier a été isolé, puis les nuances de gris inversées afin que les valeurs correspondant au carbonate de sodium soient les plus élevées et que le seuillage par hystérésis soit possible. (bas) L'absence de point de repère et les modifications drastiques de la couche centrale à haute pression et température n'a pas permis l'alignement spatial des tomographies successives. Par conséquent, seuls les résultats de la tomographie de trempe sont présentés. (a) Visualisation de la morphologie de la fracture principale grâce à des coupes longitudinales. (b) Volume cumulé associé. Le coefficient de détermination (r^2) de la courbe de tendance polynomiale de degré 2 est supérieur à 0.999.

BaCarb33

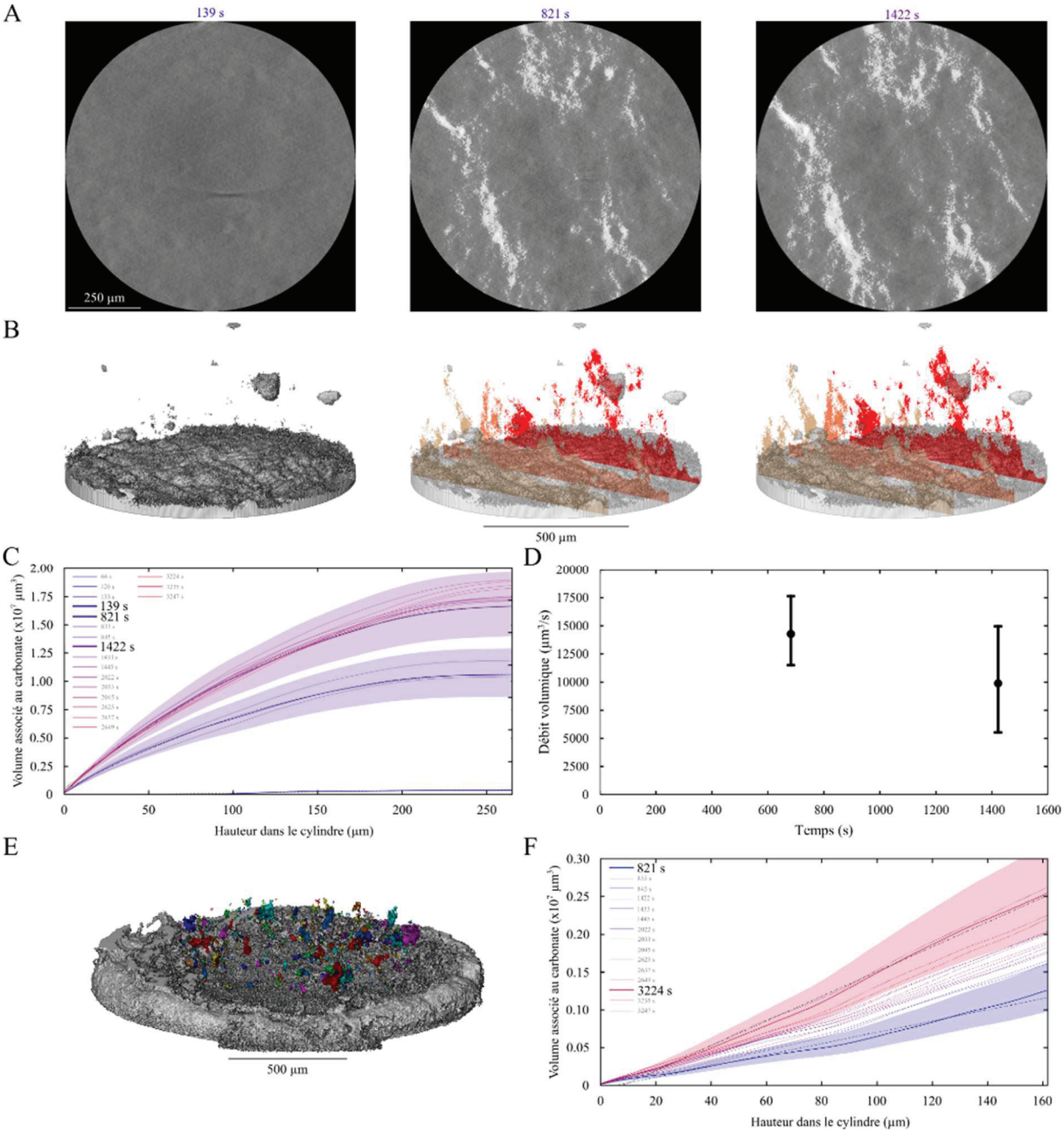


Figure 4.14 – Évolution du volume cumulé associé au carbonate au cours de l'expérience et du débit volumique entre tomographies d'intérêt. (a) Vues dans le plan XY de la partie inférieure de l'échantillon dont le remplissage a été enregistré sur 24 min. (b) Visualisation de la morphologie du réseau de fractures grâce à des coupes longitudinales projetées sur la tomographie acquise 139 s après la fusion du carbonate. Pour l'échantillon BaCarb33, des ROIs cylindriques ont été obtenues avec ImageJ. (c) 7 cycles de 22 puis 3 tomographies ont été enregistrés. Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance polynomiales de degré 2 est supérieur à 0.90 pour le premier cycle puis supérieur à 0.999. (d) Les calculs des débits ont été réalisés entre les tomographies dont les incertitudes ne se chevauchent pas. (e) Visualisation de la partie supérieure. (f) Le coefficient de détermination (r^2) des courbes de tendance linéaires est supérieur à 0.98 : l'apport de chaque hauteur est identique pour une même tomographie. La verticalisation des droites au cours du temps indique que de plus en plus de pixels sont attribués à chaque hauteur au carbonate.

Pour les deux géométries de fracture, l'allure des courbes cumulées est conservée au cours du temps (*i.e.* tomographie après tomographie). Ceci témoigne de la préservation de la géométrie de la fracture au cours de l'expérience. En effet, le remplissage différentiel ou la génération d'une nouvelle fracture changerai(en)t drastiquement le coefficient directeur des droites et générerai(en)t des points d'inflexion sur les portions de la ROI concernée. L'augmentation des débits est par conséquent exclusivement induit par la propagation verticale et/ou l'ouverture uniformes des fractures préexistantes.

Pour les fractures rectilignes des échantillons BaCarb26 et BaCarb30, la verticalisation des droites avec le temps enregistre l'augmentation de l'épaisseur de carbonate, matérialisant l'ouverture et le remplissage simultanés des fractures par le liquide. En effet, lorsque des points de repère se situent de par et d'autre de la fracture, il a été possible d'estimer l'écartement associé à l'ouverture. Pour l'échantillon BaCarb26, l'écart entre le centre de l'échantillon et le barycentre d'une impureté a augmenté de 32.2 µm entre le cycle de tomographies 0-146 s après la fusion du carbonate et les cycles + tomographie de trempe à t > 832 s (Figure 4.15). Cette distance est équivalente en ordre de grandeur à la largeur de la fracture mesurable grâce à ImageJ et une longueur de fracture de 1300 µm expliquerait la majorité des voxels compatibilisés dans le volume cummulé.

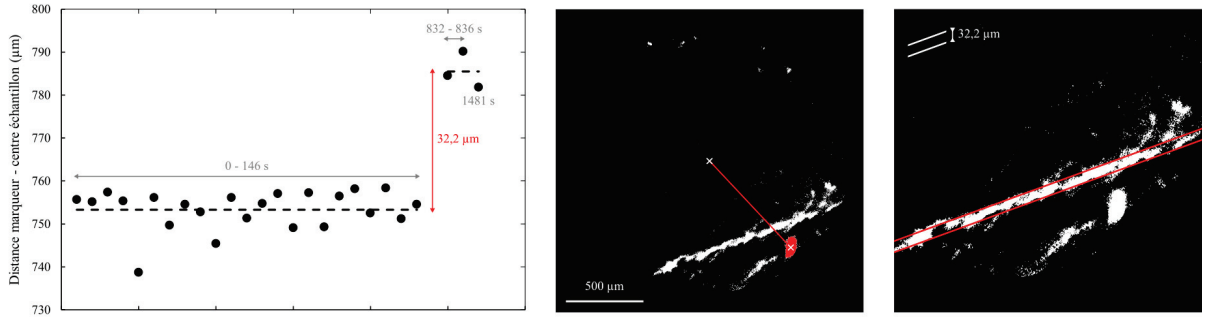


Figure 4.15 – Distance entre le barycentre d'une impureté (en rouge) et le centre de l'échantillon BaCarb26. Les courbes en pointillés représentent les moyennes pour chaque groupe de tomographies. A droite, l'écart estimé est reporté sur la tranche 2D. Bien que la droite passant par ces points de repère ne soit pas orthogonale à la direction de la fracture les ordres de grandeur sont comparables et nous pouvons conclure en première approximation que l'ouverture et le remplissage de la fracture sont simultanés.

Pour les expériences où la largeur de la fracture est variable selon l'axe vertical Z (*i.e.* BaCarb4, NaCarb31 et BaCarb33), l'ouverture et le remplissage uniformes de la fracture ou du réseau peuvent être vérifiés en comparant les coefficients a, b et c des courbes de tendance polynomiales de degré 2 ajustées aux volumes cumulés de carbonate. En effet, si les ratios a_{tomo+1}/a_{tomo}, b_{tomo+1}/b_{tomo} et c_{tomo+1}/c_{tomo} sont égaux alors il existe un facteur multiplicatif, tel que $f(x)_{tomo+1} = \lambda\ f(x)_{tomo}$, qui correspond à la proportion de voxels accumulés entre les tomographies. A l'exception de quelques ratios c_{tomo+1}/c_{tomo} discordants[4], l'ensemble des tomographies de l'échantillon BaCarb4 sont « proportionnelles » (Figure 4.16 gauche). Concernant l'échantillon BaCarb33, l'absence de migration du liquide sur les premières tomographies (Figure 4.14A) rend la comparaison des coefficients des deux premiers cycles (*e.g.* 139 et 821 s) illusoire. En revanche, l'allure des courbes cumulées des reconstructions à

[4] L'ordonnée à l'origine (c) est le coefficient le plus susceptible de varier significativement à la vue de l'ouverture des paraboles (a) et des quantités de voxels mis en jeu ($x10^7$).

821 et 1422 s sont comparables (Figure 4.16 droite) et attestent de la même dynamique de remplissage (*i.e.* « élargissement »/croissance du réseau préexistant).

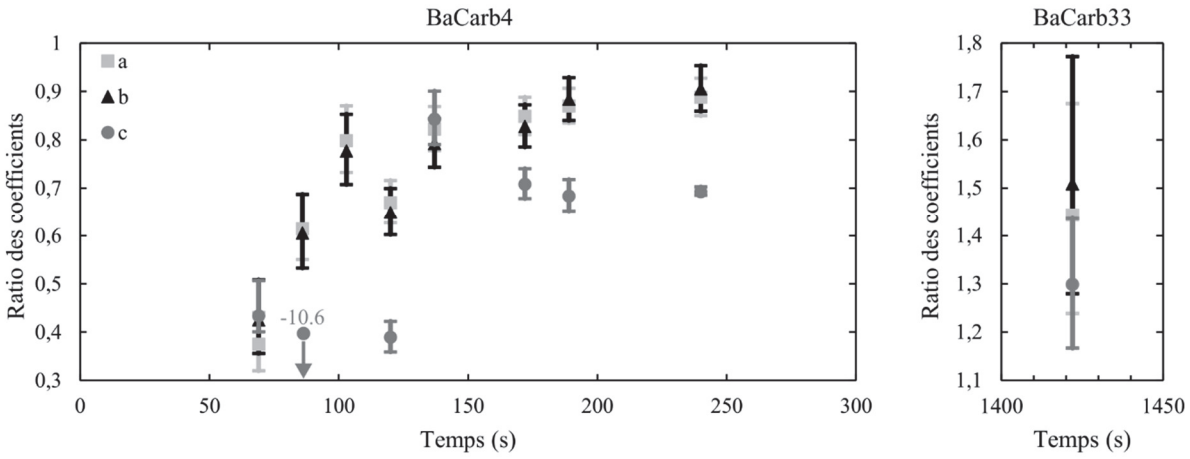


Figure 4.16 – Comparaison des coefficients a, b et c des courbes de tendance polynomiales de degré 2 ajustées aux volumes cumulés des échantillons BaCarb4 et BaCarb33 entre deux tomographies successives. Si il existe une constante λ telle que $f(x)_{tomo+1} = \lambda ax^2+\lambda bx+\lambda c = \lambda(ax^2+bx+c) = \lambda\, f(x)_{tomo}$ *et par conséquent* $f'(x)_{tomo+1} = \lambda\, f'(x)_{tomo}$ *alors λ fois plus de voxels est associé au carbonate. En vérifiant que les ratios* a_{tomo+1}/a_{tomo}, b_{tomo+1}/b_{tomo} *et* c_{tomo+1}/c_{tomo} *sont égaux, nous vérifions cette condition.*

La tomographie X *in-situ* résolue en temps permet donc de quantifier la dynamique d'ouverture et de remplissage des fractures, qui contrôlent la distribution principale du liquide. Ce suivi temporel prend fin, là encore, à saturation, *i.e.* lorsque l'écoulement au niveau de la fracture a atteint un état stationnaire.

Les similitudes de mode de migration entre les expériences BaCarb4 et NaCarb31 (*i.e.* remplissage rapide lors des premiers cycles de tomographies d'une fracture plus large à sa base) semblent démontrer que la nature du carbonate, $BaCO_3$ ou Na_2CO_3, n'a pas d'influence significative sur son déplacement physique. Comme les liquides carbonatés ont des viscosités et angles de mouillabilité relativement proches, le transport est *in fine* majoritairement contrôlé par les conditions imposées par la matrice encaissante, poreuse ou fracturée.

4.4. Caractérisation morphologique des poches de liquide

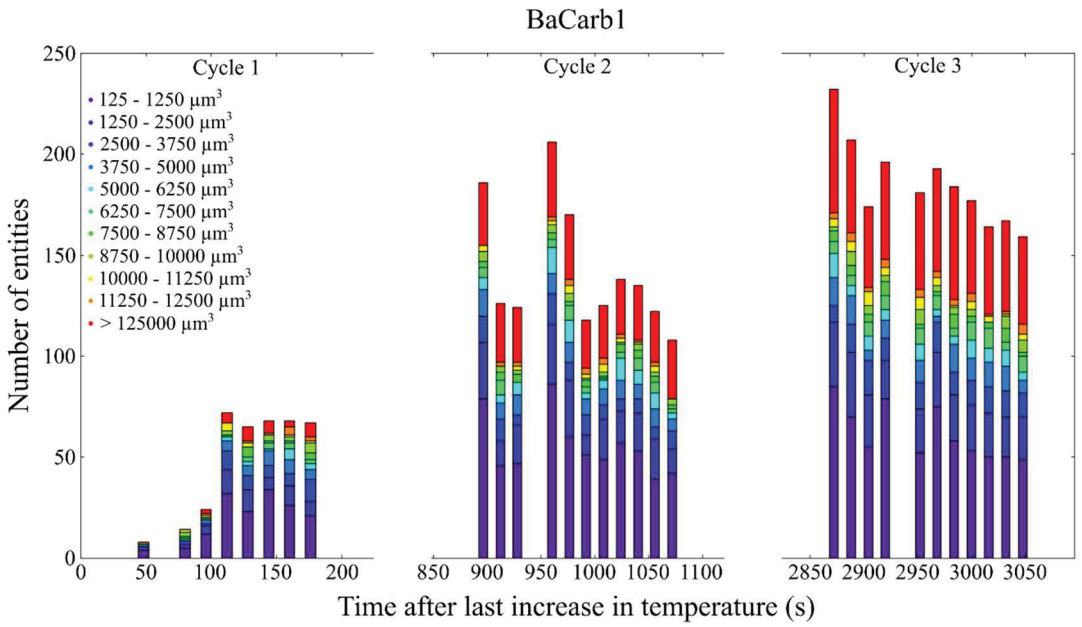
Une fois l'étude de la distribution globale des voxels associés au carbonate effectuée, la caractérisation géométrique de l'écoulement peut être poursuivie en étudiant les propriétés morphologiques des entités précédemment segmentées puis labelisées. En effet, pour chaque poche de liquide, nous disposons de la position de son barycentre, son volume et ses diamètres de Féret (*i.e.* distance entre deux tangentes à la surface) minimal et maximal ainsi que leur orientation. Ces derniers paramètres permettent de déterminer des critères supplémentaires tels que le rapport de forme d'aplatissement ou encore l'inclinaison des poches allongées.

4.4.1. Évolution du volume des poches au cours des expériences

La Figure 4.17 représente la répartition des tailles des poches de carbonate dans des classes de volumes comprises entre 10^0-10^1 fois 125 µm^3 (*i.e.* volume minimal considéré pour nos tomographies) et 10^3 fois 125 µm^3. L'histogramme de distribution montre une augmentation du nombre d'entités et donc de poches de magmas identifiées (*i.e.* segmentées) au fil des tomographies (*e.g.* de quelques dizaines à quelques centaines). Plus en détail, le degré de couleur indique que contrairement aux classes représentatives des plus petits volumes, la catégorie > 125 000 µm^3 (en rouge) augmente au cours de l'expérience.

Les sauts de classes et la génération de « nouvelles » petites poches (*i.e.* 10^0-10^1 fois 125 µm^3) précédemment sous le seuil de détection, témoignent d'une dynamique de remplissage progressif : les poches de liquide grandissent uniformément.

Les statistiques sur les critères de forme corroborent ces observations. En effet, les distances de Féret augmentent progressivement et leur ratio conserve une distribution gaussienne centrée à 0.5 (*i.e.* en moyenne l'épaisseur des poches est 2x plus courte que leur longueur) : la forme de ces entités (*e.g.* aplatissement) reste donc relativement similaire au cours du temps.



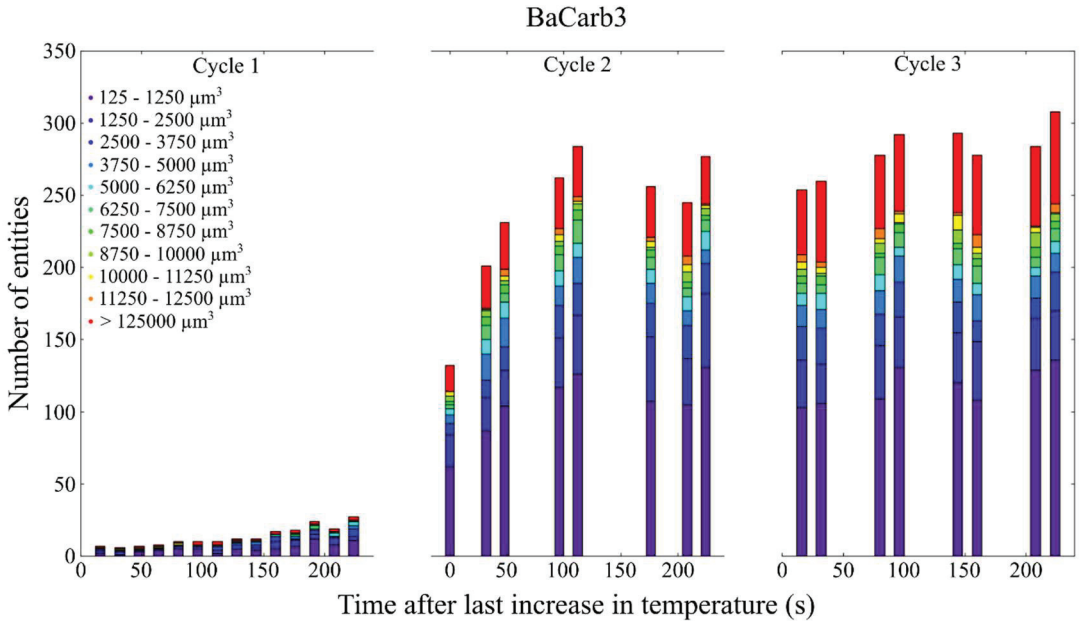


Figure 4.17 – Répartition cumulée des poches de carbonate selon des classes de volumes. Les volumes compris dans les différents groupements augmentent selon le code couleur violet → rouge.

4.4.2. Inclinaison des poches

L'orientation des poches de liquide est obtenue à partir de celle des distances de Féret estimée avec une précision de 1 °. La majorité (*i.e.* 90 %) des entités a une inclinaison inférieure à 50 ° par rapport au plan horizontal XY (Figure 4.18). Cette observation caractérise le réseau de porosité et résulte de la compaction à froid en début d'expérience. En effet, la composante uniaxiale de la déformation génère une orientation des pores proche de l'horizontale.

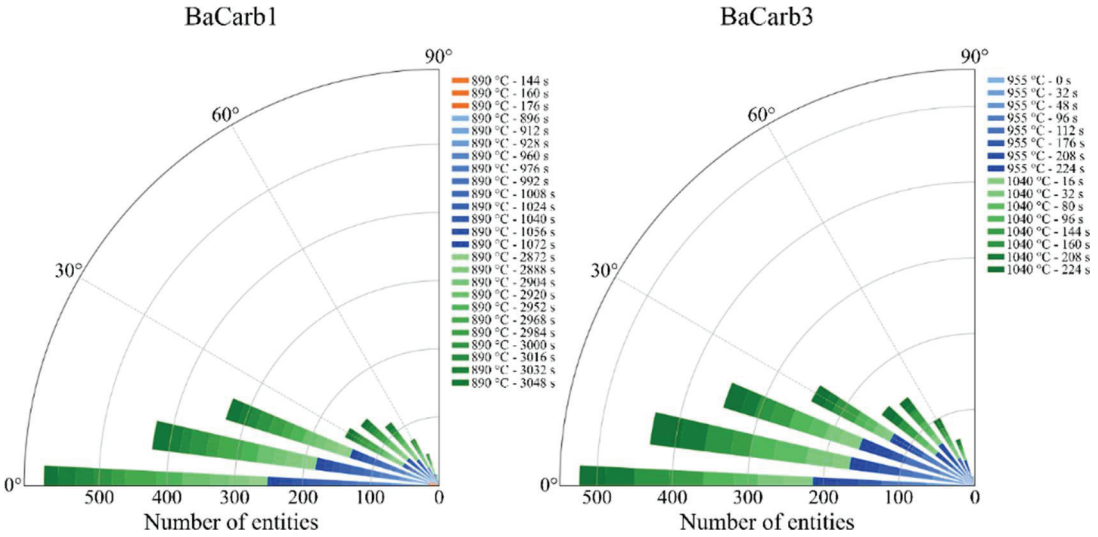


Figure 4.18 – Diagrammes en rose représentant l'évolution cumulée de l'angle d'inclinaison par rapport au plan XY des poches de carbonate des expériences BaCarb1 et BaCarb3. 90 % des entités ont une valeur d'orientation respectivement inférieure à 48 ° et 51 °.

Tout comme l'aplatissement, l'orientation des poches de liquide est constante au cours des tomographies : la morphologie générale des premières poches remplies par le front de mouillabilité est donc conservée. Ces observations confirment donc le modèle de saturation de la porosité précédemment avancé dans le paragraphe 4.3.1.

4.5. Caractérisation morphologique des fractures

Les reconstructions nous permettent également d'estimer facilement les angles des fractures (*i.e.* sans avoir recours à une série de coupes transversales associées à des images MEB). En réalisant une quinzaine de lectures graphiques à l'aide du logiciel ImageJ, nous avons pu déterminer sur les dernières tomographies des expériences avec des fractures planaires, l'orientation des fractures par rapport à la contrainte principale (σ_1) lors de la compression initiale et l'angle qui sépare les réseaux conjugués (Figure 4.19).

L'échantillon BaCarb26 présente deux failles parallèles (15.9 ° (écart type σ=5.0) et 11.4 ° (σ=3.0) par rapport à l'axe vertical Z) et une faille conjuguée à la première (29.5 ° (σ=1.0)). L'échantillon BaCarb30 possède quant à lui un unique couple de fractures conjuguées (angle entre f_1 et σ_1 égal à 38.0 ° (σ=2.1) et angle entre f_1 et f_2 égal à 54.6 ° (σ=2.3) ou 46.3 ° (σ=2.5).

Les valeurs de θ obtenues sont bien inférieures à l'angle limite de 45 ° pour un matériau compact et homogène. Toutefois la valeur de l'angle entre les fractures conjuguées est uniquement égale à 2θ pour l'échantillon BaCarb26. En effet, l'angle entre f_1 et f_2 est inférieur à l'estimation 2θ théorique dans le second échantillon. L'écart avec nos mesures pourrait être expliqué par la constitution de notre échantillon qui se rapproche plus d'un milieu granulaire que d'un échantillon compact.

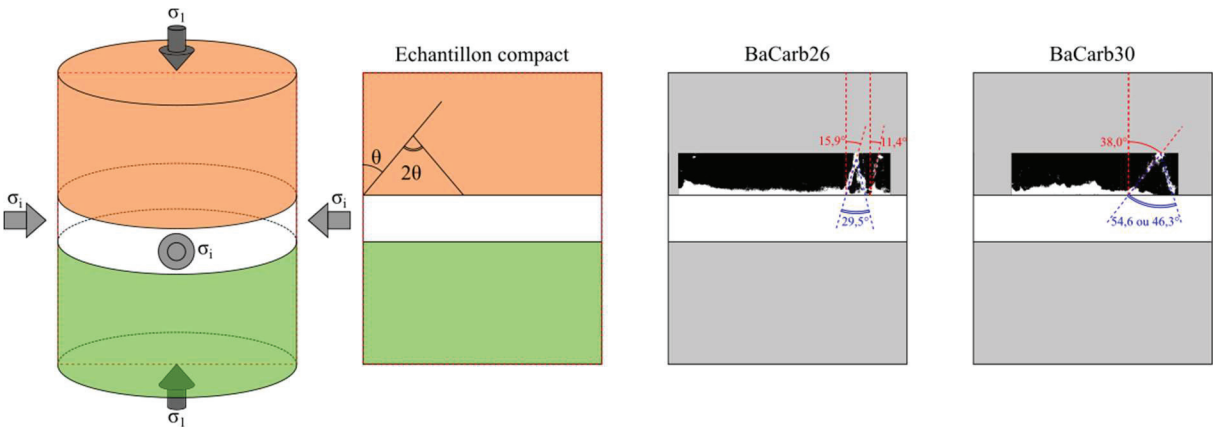


Figure 4.19 – Estimation des angles que font les fractures avec σ_1 et entre les fractures conjuguées (15 lectures par angle grâce à ImageJ par échantillon). Les figures de gauche représentent les modalités de rupture d'un échantillon homogène compact et cylindrique. Les figures de droite (non à l'échelle) présentent une coupe longitudinale binaire des fractures BaCarb26 et BaCarb30. Les parties grisées ne sont pas comprises dans les ROIs cylindriques.

4.6. Perspectives sur l'impact de la déformation sur la migration

Nous rappelions en introduction (paragraphe 1.5.4) que la déformation, induite par l'activité interne de la Terre, pouvait jouer un rôle important sur l'extraction des magmas. Afin d'évaluer l'impact d'un cisaillement sur la migration de nos carbonates, nous présentons dans ce chapitre des résultats préliminaires avec l'analyse des expériences BaCarb10 et BaCarb15 réalisées avec la presse RoToPEC.

Avant d'aborder la caractérisation du déplacement du liquide carbonaté, il est important de s'assurer que l'acquisition des tomographies, qui se fait par rotation conjointe des enclumes inférieure et supérieure, n'induit aucune déformation dans l'échantillon. Pour ce faire, l'échantillon BaCarb10 n'a été soumis à aucune déformation par torsion mais simplement à des acquisitions de tomographie. La position des marqueurs – 2 billes de WC – positionnés dans la partie supérieure de l'échantillon montre que l'angle entre les deux vecteurs *centre de l'échantillon → marqueur* et leur norme restent constants malgré l'augmentation de la température et l'acquisition de plusieurs tomographies. De même la distance entre les marqueurs reste inchangée. Ce résultat confirme que les deux enclumes tournent effectivement à une vitesse similaire et continue, n'impliquant aucune déformation interne de l'échantillon.

Dans l'expérience BaCarb15, un cisaillement a été appliqué à l'échantillon, à haute température (1020 °C), par rotation de l'enclume supérieure de 40 ° (à une vitesse de 0.05 °/s) en maintenant l'enclume inférieure fixe. La position des marqueurs, de part et d'autre de la couche centrale indique un angle de rotation de 38.9 °. Bien que cet angle ait pu être affecté par l'ouverture d'une fracture au sein de l'échantillon, il est relativement proche de la rotation imposée par l'enclume. Cette observation indique que la déformation est complétement transmise à l'échantillon par le joint de bore-époxy, et que la couche centrale (à priori plus plastique) n'induit pas de découplage entre les deux compartiments. L'évolution de la position des marqueurs au cours de la torsion permet donc de quantifier l'intensité du cisaillement. Pour s'assurer d'une déformation homogène, il serait pertinent d'incorporer plus de marqueurs, ou un marqueur continu sous forme de fil, dans de futures expériences.

Les deux expériences BaCarb10 et BaCarb15 montrent le développement de fractures, indépendamment de leur condition statique ou de déformation. La Figure 4.20A présente la caractérisation de la fracture de l'échantillon BaCarb10. Tout comme les échantillons BaCarb26 et BaCarb30, la fracture qui canalise la migration du liquide possède une épaisseur constante selon Z et une orientation par rapport à la contrainte principale inférieure à 45 °. Les expériences statiques avec la presse RoToPEC sont donc semblables à celles réalisées avec l'UToPEC.

Dans l'échantillon BaCarb15, la distribution du liquide quantifiable par tomographie d'absorption des rayons X est de nouveau exclusivement concentrée dans des fractures (Figure 4.20B). Bien que le volume cumulé associé au carbonate selon l'axe vertical Z n'ai pas pu être estimé convenablement de par la présence d'une bille de WC fortement absorbante à proximité des fractures, les coupes longitudinales binaires les représentants démontrent également des épaisseurs constantes et des angles $\sigma_1 \rightarrow f_l < 45$ °. Ainsi, dans le cas de ces échantillons fracturés, la déformation ne semble pas avoir induit de microstructures particulières, tout au

moins pour un angle de rotation de 40 °. Des expériences avec des angles de rotation (*i.e.* taux de cisaillement) plus importants, et dans l'idéal sans fracturation, seront nécessaires pour explorer l'impact de la déformation sur la migration des liquides.

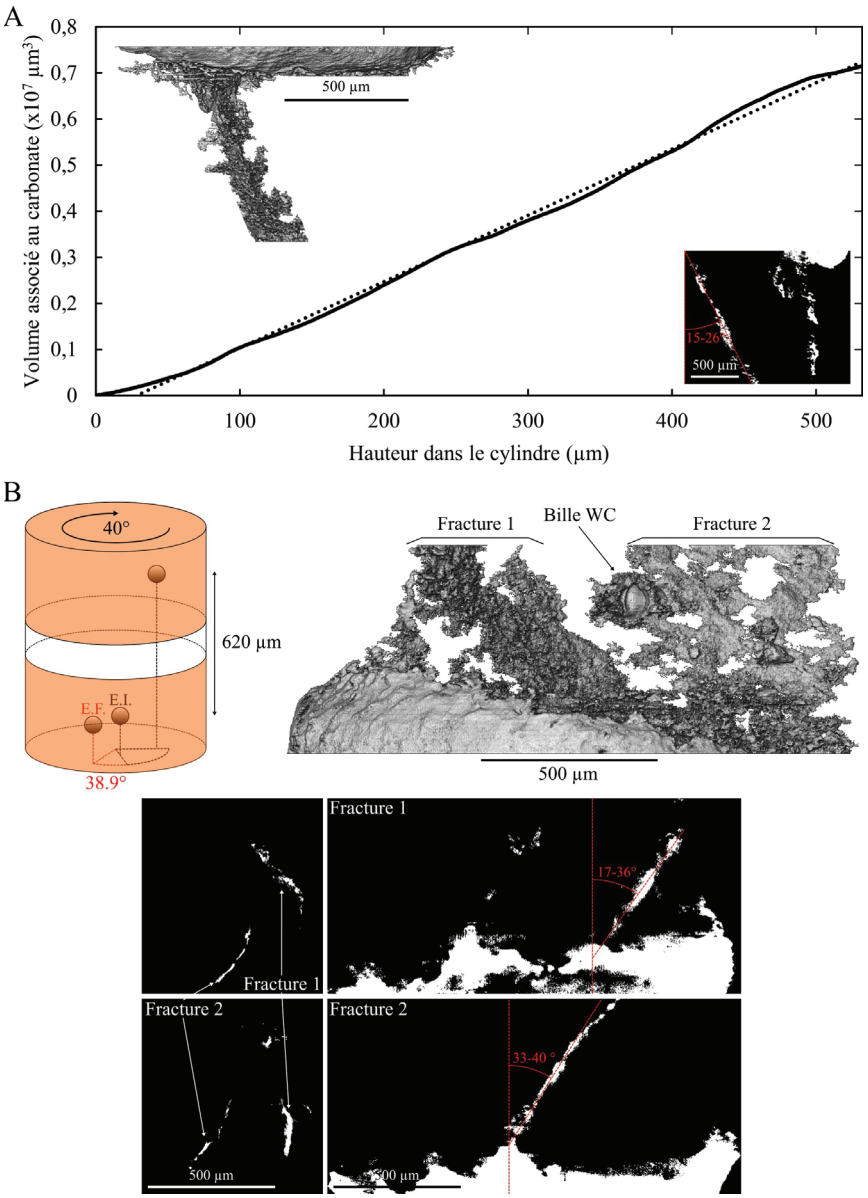


Figure 4.20 – Caractérisation des expériences réalisées avec la presse RoToPEC. (a) L'échantillon BaCarb10 n'a pas été déformé et présente une fracture d'épaisseur constante formant un angle de 15 à 26 ° avec σ_1. (b) Bien que déformé (rotation de l'enclume supérieure égale à 40 °) l'échantillon BaCarb15 présente également le même type de fractures (épaisseurs constantes et avec $\sigma_1 \in [15\text{-}40]$ °).

En effet, Kohlstedt & Holtzmann (2009) ont observé que le cisaillement favorise la migration de liquides silicatés par une diminution des angles de mouillabilité aux interfaces solide/liquide des joints triples (*i.e.* observation des poches dissymétriques). Pour nos liquides purement carbonatés, caractérisés par une forte capacité de mouillage (angles de contact < 30 ° – paragraphe 1.4.3), nous pouvons supposer que ce processus n'affecterait que légèrement la dynamique des magmas ; en revanche ces effets s'avéreraient cruciaux pour la mobilité des compositions plus riches en silice (*e.g.* enrichies en Si et Al par *fénitisation*) ou des liquides silicatés alcalins associés.

Partie 5 : Réactivité des magmas carbonatés

Résumé de la partie

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'identification et la caractérisation temporelle des réactions chimiques entre les magmas carbonatés et les minéraux péridotitiques de l'encaissant.

Six synthèses *San Carlos brut / $CaCO_3$ / Orthopyroxène (SC)* à 1.74 GPa et 1030 °C ont été réalisées pendant des intervalles de temps compris entre 15 minutes et 4 heures et leurs produits réactionnels caractérisés par imagerie électronique, spectroscopie à dispersion d'énergie et de longueur d'onde, et spectroscopie Raman.

Cette série temporelle met en évidence la réactivité immédiate des liquides carbonatés avec les orthopyroxènes selon les réactions de *wherlitisation* suivantes :

$$3CaCO_{3(liq)} + 5MgSiO_{3(s)} \rightarrow Mg_2SiO_{4(s)} + 2CaMgSi_2O_{6(s)} + CaMg(CO_3)_{2(liq)} + CO_{2(g)}$$

calciocarbonatite + enstatite → forstérite + diopside + magnésiocarbonatite + CO_2

$$CaMg(CO_3)_{2(liq)} + 4MgSiO_{3(s)} \rightarrow 2Mg_2SiO_{4(s)} + CaMgSi_2O_{6(s)} + 2CO_{2(g)}$$

magnésiocarbonatite + enstatite → forstérite + diopside + CO_2

En effet, dès les premières expériences (*i.e.* moins de 15 minutes après la fusion de la nanopoudre de carbonate) des auréoles réactionnelles, constituées d'olivines et clinopyroxènes secondaires, sont observées autour des orthopyroxènes des deux compartiments. Conjointement, le liquide originel s'enrichie en magnésium (Ca# = 100 à 61) et exsolve un liquide riche en silice. Par la suite, les deux compositions résultantes s'enrichissent en SiO_2 au cours du temps (respectivement de 0 à 12.5 et 9 à 28 wt.%) et la couche centrale est remplacée intégralement par des minéraux secondaires ol^{II}+ cpx^{II}.

Cette réactivité très rapide révèle qu'un transport des liquides carbonatés par percolation aux joints de grains est peu probable aux échelles de temps et distances géologiques et induit des modifications de leur composition vers des liquides calcio-magnésiocarbonatés ou silicocarbonatés.

Ainsi l'hypothèse d'un transport par chenalisation, où la surface d'interaction entre le liquide et les minéraux mantelliques est restreinte et la réaction rapidement limitée à cause du tapissage des conduits par des matériaux inertes (*e.g. merwinite*, ol^{II}+ cpx^{II}), est à privilégier pour l'extraction des magmas carbonatés.

Sommaire :

5.1. LES RÉACTIONS DE *WHERLITISATION* 136

5.2. PRÉSENTATION DES ÉCHANTILLONS 138

5.3. RÉACTIVITE DES SILICATES 139

5.4. ÉVOLUTION DE LA COMPOSITION DU LIQUIDE CARBONATÉ 149

5.5. ÉVOLUTION DU LIQUIDE CARBONATÉ ET CONDITIONS DE TRANSPORT DE CES MAGMAS 153

5.1. Les réactions de *wherlitisation*

Les paragraphes 1.3.1 et 1.4.5 ont défini les réactions de décarbonation/*wherlitisation*, contraintes expérimentalement (Dalton & Wood (1993)) et observées dans des échantillons naturels de contexte géologique et âge différents (*e.g.* province volcanique quaternaire de West Eifel (Allemagne) – Lloyd et al. (1991), île volcanique paléogène des Canaries (Espagne) – Kogarko et al. (1995), province volcanique dévonienne de la péninsule de Kola (Russie) – Beard et al. (2007)). Ces transformations, qui conduisent à l'obtention d'assemblages de type *wherlite* depuis des compositions *harzburgite* et *lherzolite* par dissolution des orthopyroxènes et cristallisation d'olivines et clinopyroxènes secondaires à l'interface lithosphère/asthénosphère (*i.e.* ~ 2 GPa), modifient également la composition des magmas initialement dolomitiques (*e.g.* leur teneur en calcium augmente) et peuvent conduire à leur consommation intégrale.

Nos précédentes expériences caractérisées *in-situ* diffèrent notablement de ces réactions par l'utilisation d'un carbonate de baryum. Toutefois, celui-ci induit un fort déséquilibre chimique, entre le liquide et la matrice solide, pouvant conduire à des échanges cationiques entre ces derniers.

Une réactivité chimique, sous forme de couronnes associées à des voxels de nuances de gris claires, a été observée sur les reconstructions tomographiques et suivie au cours du temps (Figure 5.1 gauche). Par comparaison aux images MEB sur les tranches longitudinales des échantillons trempés (Figure 5.1 droite), il vient que ces auréoles réactionnelles (5 à 10 par ROI) se forment autour de pyroxènes présents en impuretés dans les assemblages polycristallins d'olivines. L'importante résolution temporelle des expériences UToPEC révèle que la cinétique de ces réactions s'échelonne sur des ordres de grandeur similaires à ceux de l'écoulement : des accumulations de produits réactionnels aux joints triples de pyroxènes sont par exemple détectées 80 à 176 s après la fusion, les auréoles se développent ensuite dès 896 – 1072 s, et leur croissance est observable sur les reconstructions entre 2632 et 2808 s.

Le second volet de cette thèse s'attèle à caractériser cette réactivité chimique et a pour objectif l'identification des réactions entre minéraux et magmas mises en jeu ainsi que la quantification des échanges chimiques associés et leurs cinétiques. Pour cela, des expériences de « cuisson/trempe » ont été réalisées sur des échelles de temps de quelques minutes à quelques heures et leurs produits ont été analysés par microanalyses *ex-situ* (*i.e.* microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et de longueur d'onde (WDS-microsonde), spectroscopie Raman – chapitre 2.3).

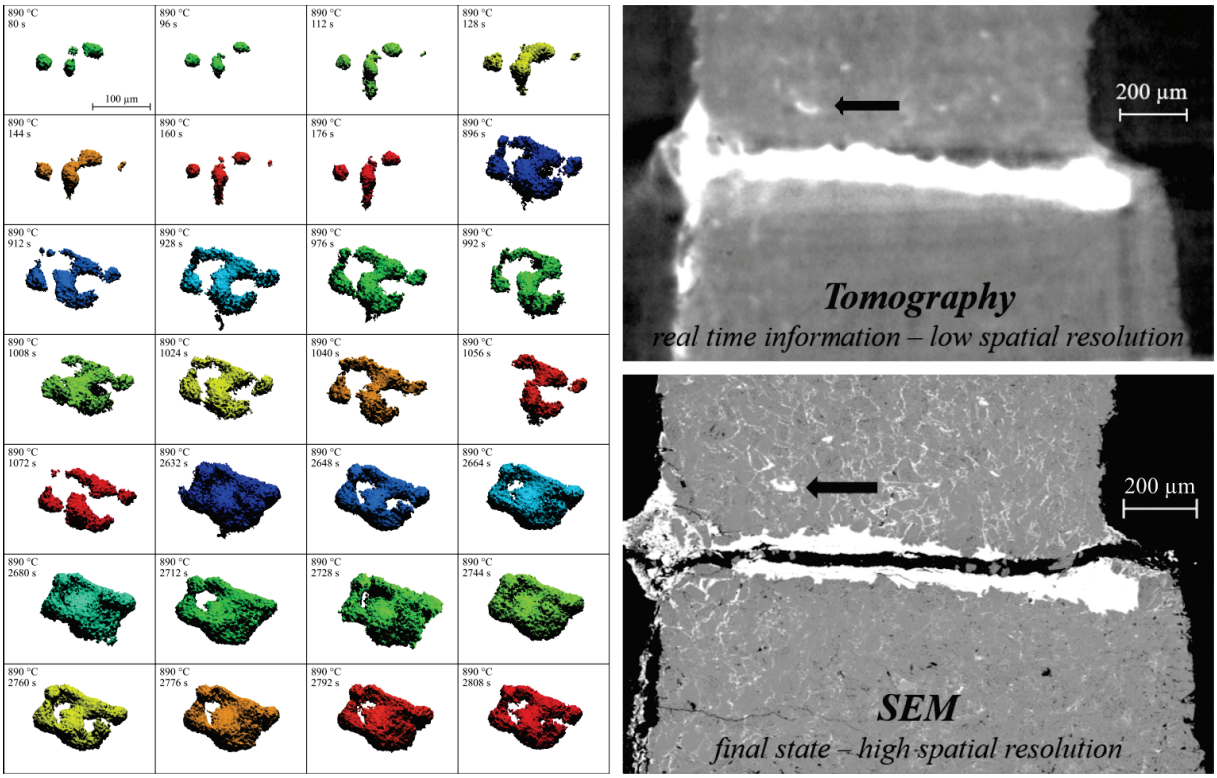


Figure 5.1 – (gauche) Suivi d'une accumulation d'éléments lourds au pourtour d'un grain de pyroxène de l'échantillon BaCarb1. Chaque encart représente l'état du système à une température et un temps donnés. (droite) Comparaison des informations perceptibles par tomographie d'absorption des rayons X et par microscopie électronique à balayage. La tomographie résolue en temps caractérise en temps réel l'écoulement et la réactivité chimique avec des dimensions minimales d'objet considéré comprises entre 4 et 5 µm. Les techniques de microanalyses rendent compte de l'état final du système avec des résolutions micrométriques.

5.2. Présentation des échantillons

Afin de reproduire les conditions des précédentes expériences, la gamme P/T et la géométrie de l'assemblage ont été conservés identiques (*i.e.* une fine couche de carbonate est prise « en sandwich » entre deux couches de silicates). Toutefois, comme ces expériences de synthèse sont moins contraignantes (*i.e.* contraste d'absorption entre le carbonate et les silicates non nécessaire), nous avons pu étudier les réactions associées aux produits de fusion d'une nanopoudre de $CaCO_3$, de composition plus représentative des carbonatites naturelles.

Le chapitre précédent rappelle le processus de *wherlitisation* à l'interface lithosphère/asthénosphère associé à l'interaction préférentielle, des liquides carbonatés avec les orthopyroxènes mantelliques. Ainsi, pour caractériser spécifiquement l'influence de ces minéraux sur le transport et l'évolution chimique de nos magmas, un compartiment exclusivement composé d'orthopyroxènes de type *enstatite* (triés à partir d'une péridotite San Carlos) est mis en regard d'une matrice polycristalline constituée de grains non triés de cette même péridotite (*i.e.* agrégat d'olivines, orthopyroxènes, clinopyroxènes et oxydes).

Six synthèses à 1.74 GPa et 1030 °C ont été réalisées en presse Paris-Edimbourg (*cf.* chapitre 2.1) pendant des intervalles de temps compris entre 15 minutes et 4 heures. Les images MEB des coupes longitudinales des échantillons associés sont présentées sur la Figure 5.2. Sur ces tranches, il vient en première estimation que la couche centrale de carbonate, source du liquide, représente 5 à 8 % du volume total de l'assemblage.

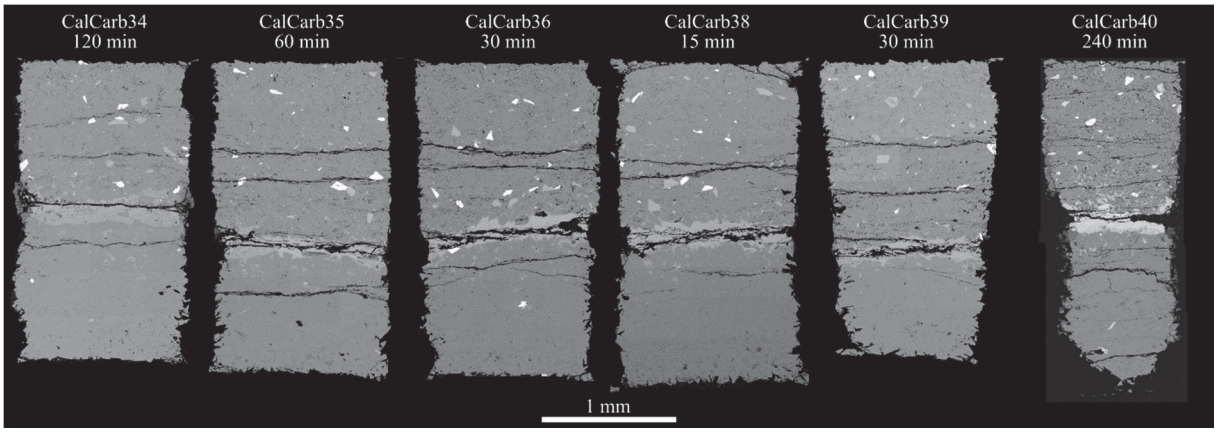


Figure 5.2 – Reconstructions à partir d'images MEB des coupes longitudinales des 6 échantillons destinés à la caractérisation de la réactivité chimique des phases en présence. Le compartiment supérieur est constitué de grains d'une péridotite San Carlos non triée et la partie inférieure correspond à des grains d'orthopyroxènes triés à partir de cette dernière. La taille des grains de ces expériences est similaire à celles des assemblages étudiés par tomographie d'absorption des rayons X (i.e. < 100 μm).

L'imprégnation de la matrice polycristalline par le $CaCO_3$ liquide est effective très rapidement après la fusion de la nanopoudre de carbonate. En effet, des phases carbonatées sont observées par cartographie EDS aux joints de grains à l'extrémité du compartiment « San Carlos brut », soit à 1.3 mm de la couche centrale, dès la synthèse la plus courte (CalCarb38 (15 min)). Nous pouvons donc considérer que la mobilité du carbonate de calcium est au premier ordre similaire à celle rapportée pour le carbonate de baryum (chapitre 4.2).

5.3. Réactivité des silicates

L'observation la plus évidente est la formation de couronnes autour de minéraux spécifiques dans la partie « San Carlos brut » (Figure 5.3) et de « taches » réactionnelles dans le compartiment « 100 % Orthopyroxènes » (Figure 5.4).

Les techniques de microanalyse MEB et EDS (Figure 5.3 et Figure 5.4 haut) révèlent que les minéraux auréolés sont des orthopyroxènes primaires magnésiens (*i.e. enstatite*) et que les nuances de gris plus claires de l'ensemble des produits réactionnels précédemment évoqués résultent de l'incorporation d'élément lourd tel que le calcium.

La minéralogie de ces derniers est apportée par la spectroscopie Raman (Figure 5.3 et Figure 5.4 bas). Dans la partie « San Carlos brut », les couronnes sont composées d'olivines et clinopyroxènes secondaires (respectivement en vert et rouge sur les cartographies Raman) de taille similaire, ≤ 1 µm², et enchevêtrés. A l'inverse dans le compartiment « 100 % Orthopyroxènes », la proportion et la taille des grains d'olivine sont plus faibles que celles des clinopyroxènes (≤ 1 µm² vs ≤ 100 µm²). Celles-ci sont même absentes sur les cartographies de la synthèse de 4 heures.

Il est également intéressant de noter que très peu de phases carbonatées sont observées en dehors de la couche centrale. En effet, les tailles caractéristiques de détection micrométriques et la faible proportion de liquide dans les compartiments polycristallins (de par leur transformation et consommation) limitent ces phases carbonatées à quelques grains fins de calcite et dolomite, en association avec les olivines et clinopyroxènes secondaires, interprétés comme des produits de trempe du liquide carbonaté.

Enfin, aucune dissolution autour des clinopyroxènes ou des olivines primaires n'est rapportée.

Ces observations sont cohérentes avec les réactions de *wherlitisation*. En adaptant ces dernières à une composition de liquide calciocarbonaté et des minéraux de composition « pôles purs » (*e.g. enstatite, forstérite*), la réaction décrite par nos expériences serait la suivante :

$$3CaCO_{3(liq)} + 5MgSiO_{3(s)} \rightarrow Mg_2SiO_{4(s)} + 2CaMgSi_2O_{6(s)} + CaMg(CO_3)_{2(liq)} + CO_{2(g)}$$

calciocarbonatite + enstatite → forstérite + diopside + magnésiocarbonatite + CO_2

Les différences de texture et d'abondance des minéraux d'olivine et de clinopyroxène secondaires entre les compartiments « San Carlos brut » et « 100 % Orthopyroxènes » pourraient résulter d'une différence de composition du liquide carbonaté. En effet, initialement calcique, celui-ci peut s'enrichir progressivement en magnésium et en silice avec l'avancement des réactions métasomatiques. Ainsi, des variations de teneurs en Ca, Mg et Si du liquide percolant pourraient expliquer des variations modales d'olivines/clinopyroxènes.

Contrairement aux produits réactionnels plus complexes décrits dans la littérature, les phases secondaires d'olivine et de pyroxène sont les seules phases secondaires observées dans nos échantillons. Sharygin et al. (2018) rapportent par exemple la formation de *merwinite*, un silicate calcique de formule $Ca_3MgSi_2O_8$, au contact de l'olivine lors d'expériences

d'infiltration d'un liquide carbonaté (Na:K:Ca ; 1:1:2) à 3.1 GPa – 1200 °C. Toutefois, cette phase est décrite comme métastable et se transformant progressivement en un assemblage d'olivines et clinopyroxène. Enfin, pour des profondeurs modérément supérieures à celle de nos expériences, Gervasoni et al. (2017) observent la présence de grenats calciques, se formant au dépend des clinopyroxènes au-delà de 2.5 GPa.

Une topologie des grains des minéraux secondaires différente est observée à l'interface silicate/carbonate (Figure 5.5 et Figure 5.6) et sera discutée dans le chapitre 5.5.

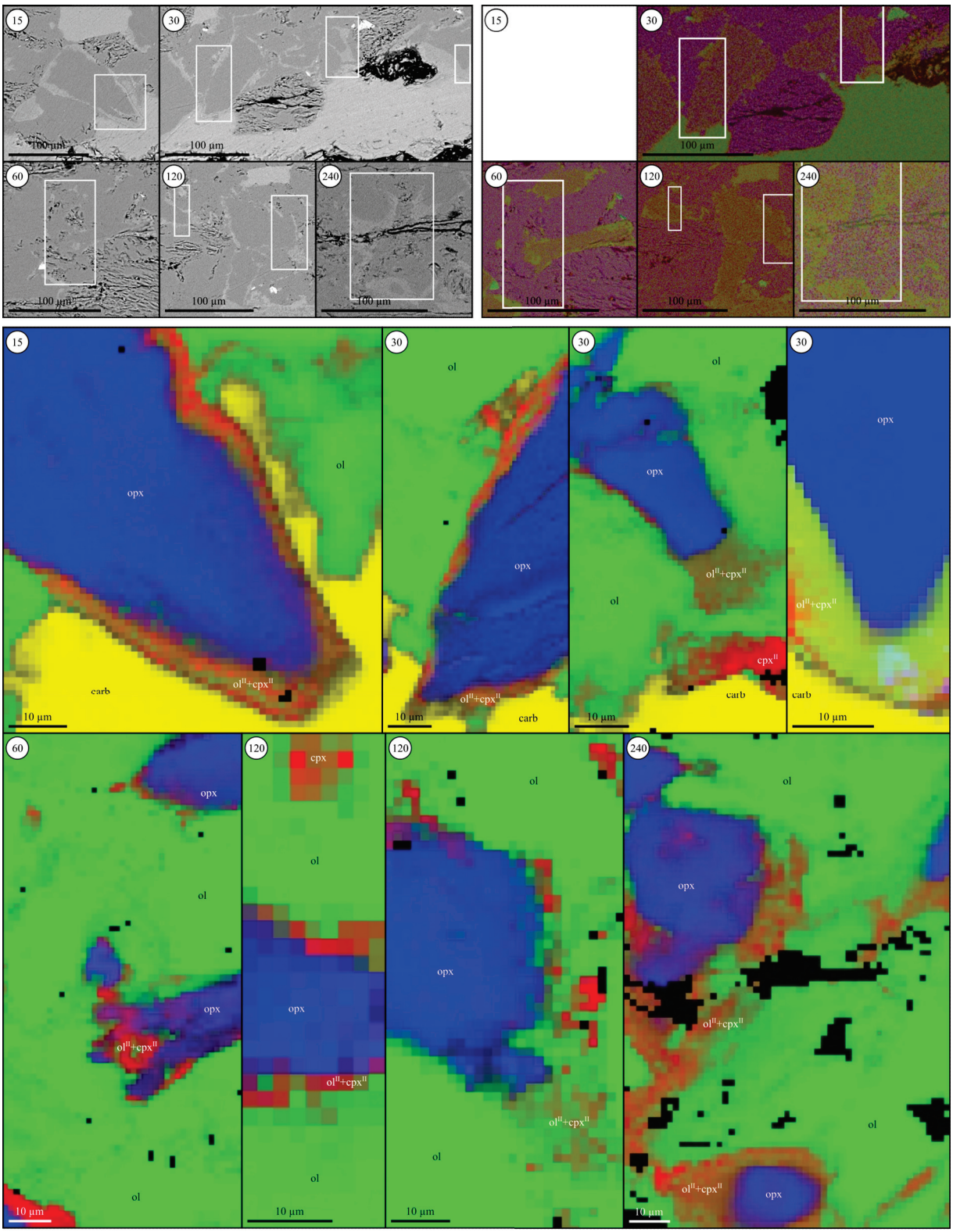
Les légendes suivantes correspondent aux planches d'images et cartographies des pages 141, 142, 143 et 144 respectivement.

Figure 5.3 – Caractérisation de la réactivité des silicates avec le magma carbonaté dans le compartiment « San Carlos brut » par imagerie MEB (sous-figures en haut à gauche), spectroscopies EDS (sous-figures en haut à droite) et Raman (sous-figures en bas). Les nuances de gris claires et sombres sont respectivement associées aux éléments lourds (e.g. Ca) et légers (e.g. Mg). Le calcium et le magnésium apparaissent respectivement en vert et violet sur les cartographies EDS. Sur les cartographies Raman, les couleurs jaune, verte, rouge et bleue représentent respectivement le carbonate, les olivines, les clinopyroxènes, et les orthopyroxènes. Les dimensions, temps d'acquisition et nombre d'accumulations des cartographies sont de gauche à droite et de haut en bas : (59x64 pixels – 1.1x1.1 µm – 10s x2), (43x94 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (40x75 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (20x50 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (43x90 pixels – 1.3x1.3 µm – 10s x2), (29x9 pixels – 1.875x2 µm – 10s x2), (27x57 pixels – 1.5x1.5 µm – 10s x2), et (53x80 pixels – 1.5x1.5 µm – 10s x2).

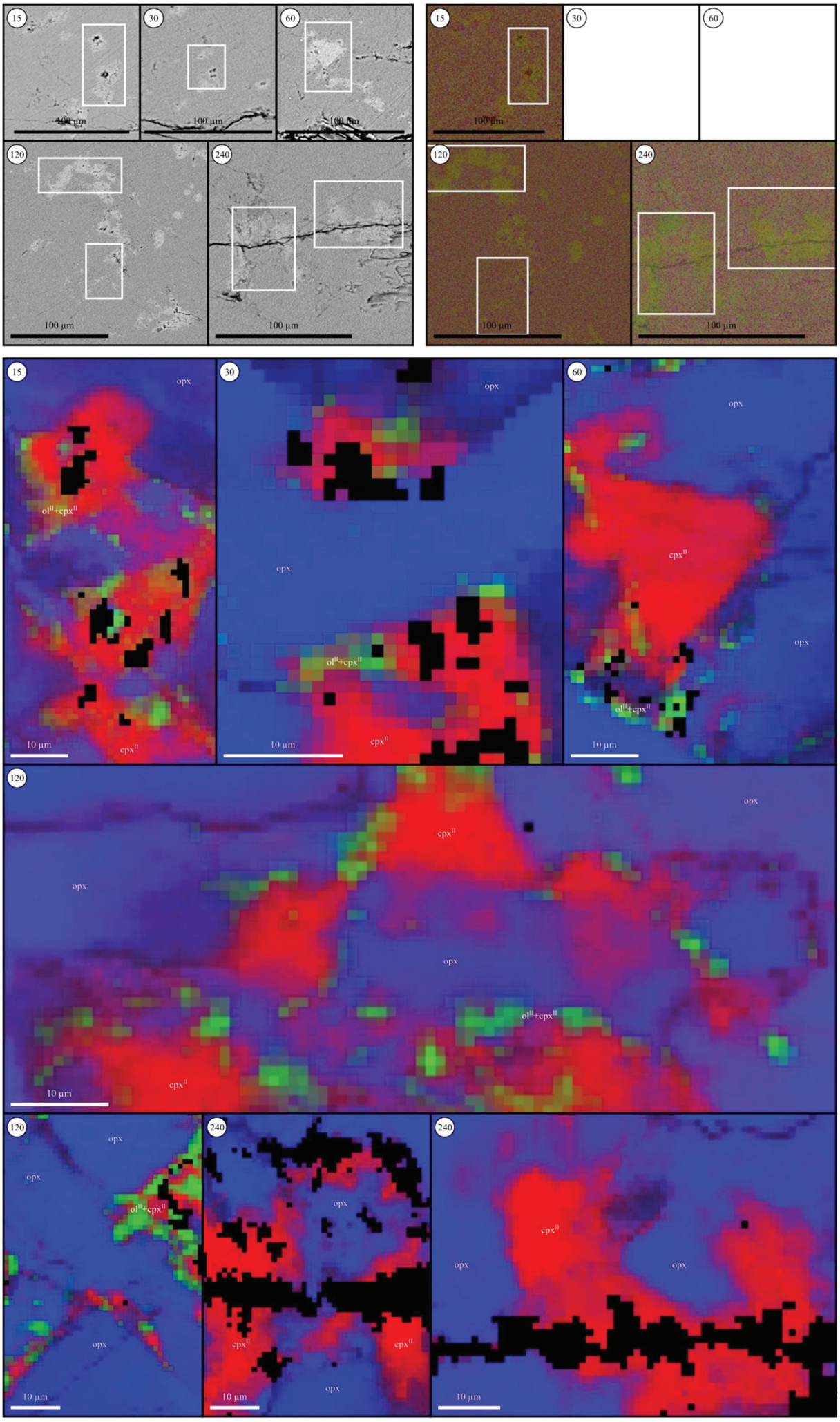
Figure 5.4 – Caractérisation de la réactivité des silicates avec le magma carbonaté dans le compartiment « 100 % Orthopyroxènes » par imagerie MEB (sous-figures en haut à gauche), spectroscopies EDS (sous-figures en haut à droite) et Raman (sous-figures en bas). Les nuances de gris claires et sombres sont respectivement associées aux éléments lourds (e.g. Ca) et légers (e.g. Mg). Le calcium et le magnésium apparaissent respectivement en vert et violet sur les cartographies EDS. Sur les cartographies Raman, les couleurs jaune, verte, rouge et bleue représentent respectivement le carbonate, les olivines, les clinopyroxènes, et les orthopyroxènes Les dimensions, temps d'acquisition et nombre d'accumulations des cartographies sont de gauche à droite et de haut en bas : (37x71 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (29x34 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (40x60 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (85x36 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (40x40 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (46x61 pixels – 1x1 µm – 15s x2), et (60x45 pixels – 1x1 µm – 15s x2).

Figure 5.5 – Caractérisation de la réactivité des silicates avec le magma carbonaté à l'interface « Carbonate/100 % Orthopyroxènes » par imagerie MEB (sous-figures en haut à gauche), spectroscopies EDS (sous-figures en haut à droite) et Raman (sous-figures en bas). Les nuances de gris claires et sombres sont respectivement associées aux éléments lourds (e.g. Ca) et légers (e.g. Mg). Le calcium et le magnésium apparaissent respectivement en vert et violet sur les cartographies EDS. Sur les cartographies Raman, les couleurs jaune, verte, rouge et bleue représentent respectivement le carbonate, les olivines, les clinopyroxènes, et les orthopyroxènes Les dimensions, temps d'acquisition et nombre d'accumulations des cartographies sont de gauche à droite et de haut en bas : (131x39 pixels – 1.3x1.3 µm – 9s x2), (70x60 pixels – 1.5x1.5 µm – 10s x2), (75x37 pixels + 31x37 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (70x44 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (75x20 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (61x69 pixels – 1x1 µm – 10s x2), et (46x80 pixels – 1x1 µm – 10s x2).

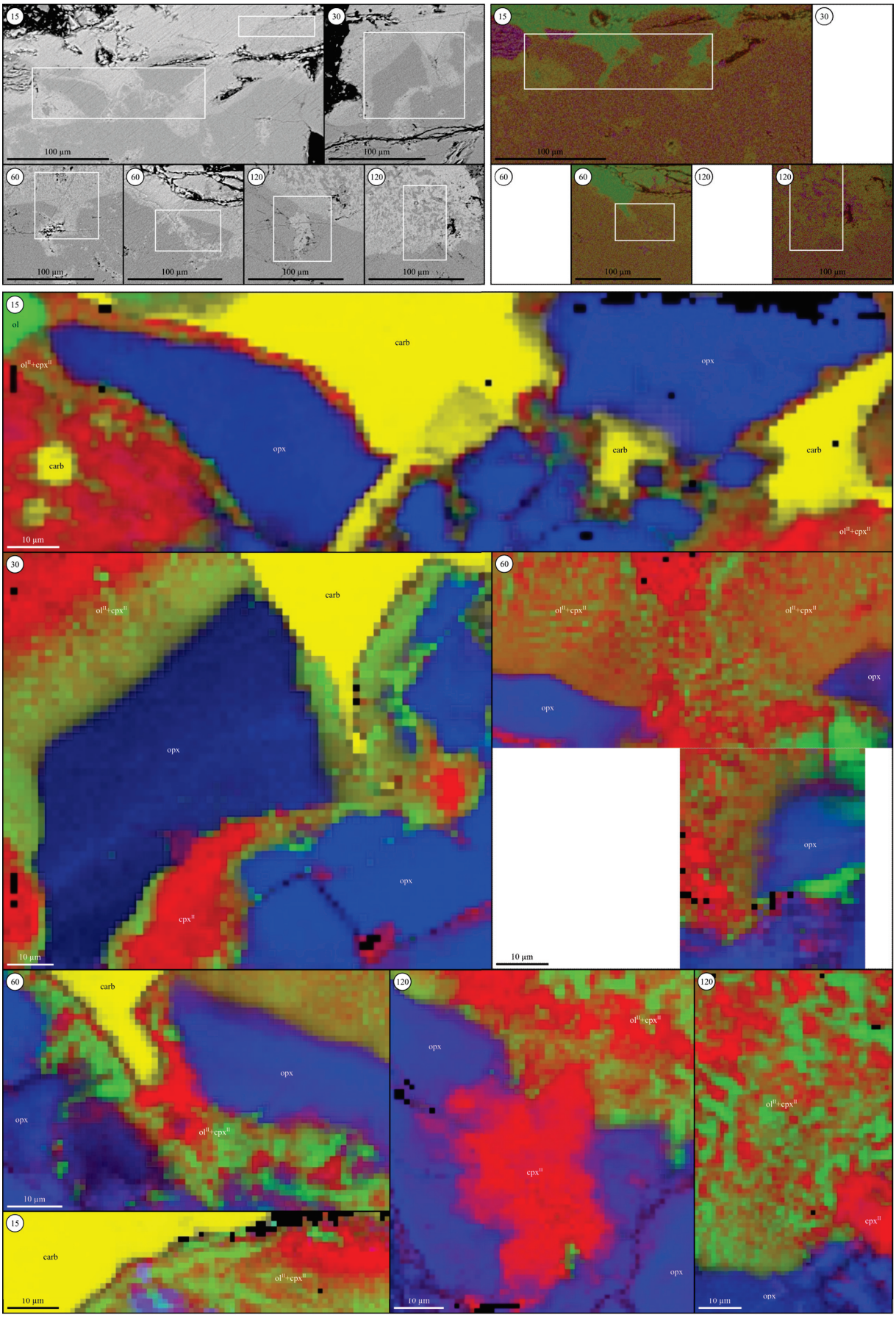
Figure 5.6 – Caractérisation de la réactivité des silicates avec le magma carbonaté à l'interface « Carbonate/San Carlos brut » par imagerie MEB (sous-figures en haut à gauche), spectroscopies EDS (sous-figures en haut à droite) et Raman (sous-figures en bas). Les nuances de gris claires et sombres sont respectivement associées aux éléments lourds (e.g. Ca) et légers (e.g. Mg). Le calcium et le magnésium apparaissent respectivement en vert et violet sur les cartographies EDS. Sur les cartographies Raman, les couleurs jaune, verte, rouge et bleue représentent respectivement le carbonate, les olivines, les clinopyroxènes, et les orthopyroxènes. Les dimensions, temps d'acquisition et nombre d'accumulations des cartographies sont de gauche à droite et de haut en bas : (50x35 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (20x54 pixels – 1x1 µm – 10s x2), (21x21 pixels – 1.5x1.5 µm – 10s x2), (35x18 pixels – 1x1 µm – 10s x2), et (67x45 pixels – 1x1 µm – 10s x2).



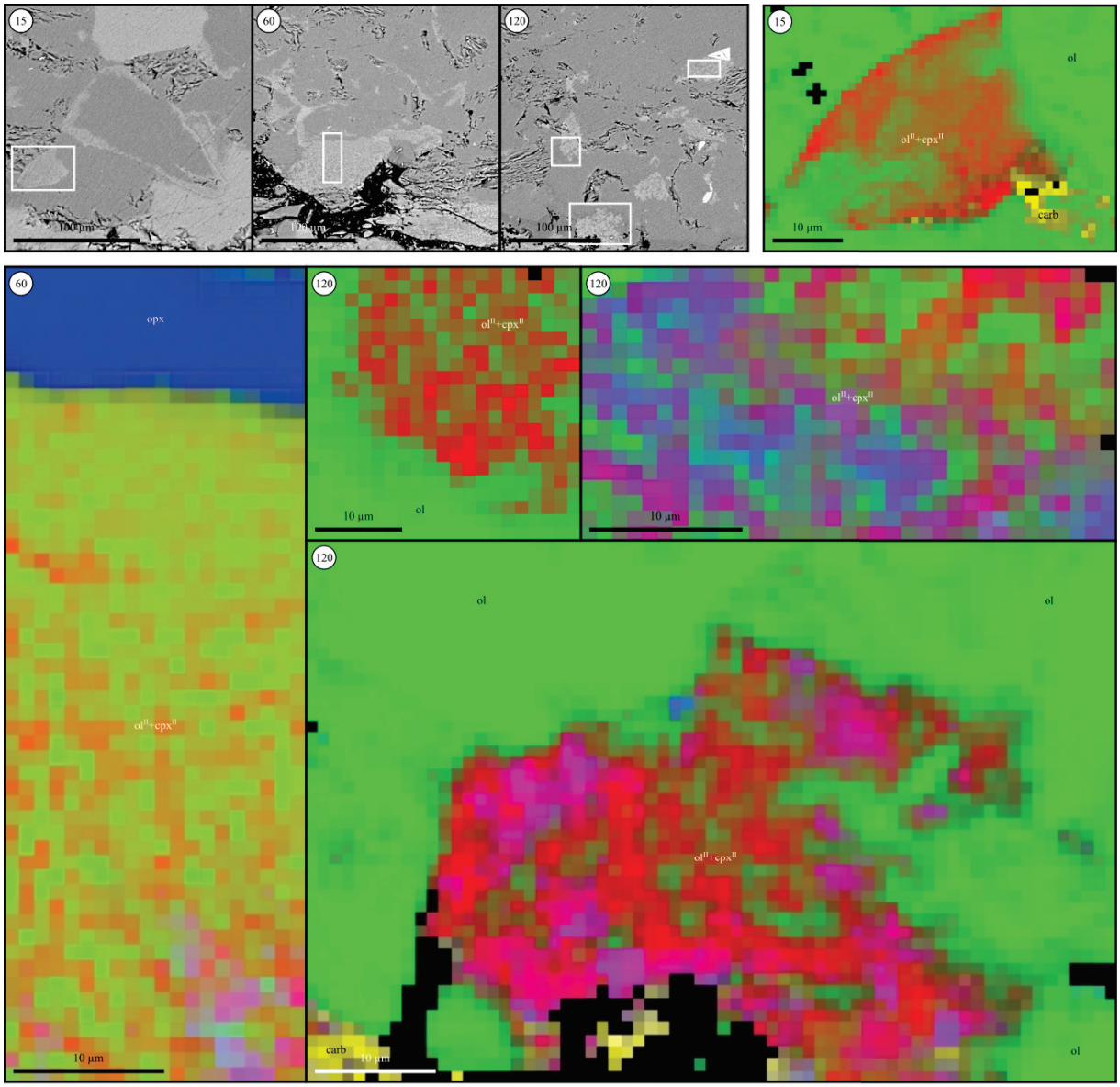
Cartographie EDS : Ca Si Fe Mg O Cartographie Raman : Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Carbonate



Cartographie EDS : Ca Si Fe Mg O Cartographie Raman : Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Carbonate



Cartographie EDS : Ca Si Fe Mg O Cartographie Raman : Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Carbonate



Cartographie EDS : Ca Si Fe Mg O Cartographie Raman : Olivine Orthopyroxène Clinopyroxène Carbonate

Concernant l'évolution compositionnelle des phases minérales impliquées dans cette réaction[1], les analyses microsonde (Figure 5.7) montrent que la composition des orthopyroxènes auréolés (Ca# ∈ [0.016, 0.026], Mg# ∈ [0.89, 0.90], Fe# ∈ [0.076, 0.088]) n'évolue pas selon la durée de l'expérience et est semblable à celle des minéraux primaires non affectés par la réaction de *wherlitisation* (*i.e.* grains distants des amas de minéraux secondaires dans la partie « 100 % Orthopyroxènes »). Cette observation est cohérente avec l'absence de diffusion cationique entre les orthopyroxènes et le liquide. En effet, l'incorporation de calcium n'est pas possible dans la structure de l'*enstatite*. Les orthopyroxènes ne sont donc affectés que par leur dissolution dans la phase liquide.

En ce qui concerne les clinopyroxènes secondaires, ceux-ci sont de type *diopside* avec des teneurs en Ca # ∈ [0.40, 0.50], Mg# ∈ [0.47, 0.56], Fe# ∈ [0.02, 0.05] et leur composition recouvre celle des clinopyroxènes primaires de la péridotite (en rouge sur la Figure 5.7). D'autre part, aucune variation compositionnelle notable n'a été observée selon la durée d'expérience, ou la position des minéraux dans l'échantillon. Enfin, cette composition de type *diopside* est similaire à celles rapportées par Wang et al. (2022) et Gervasoni et al. (2017) pour la réaction de *wherlitisation* associée à des liquides calcio-magnésiocarbonatés.

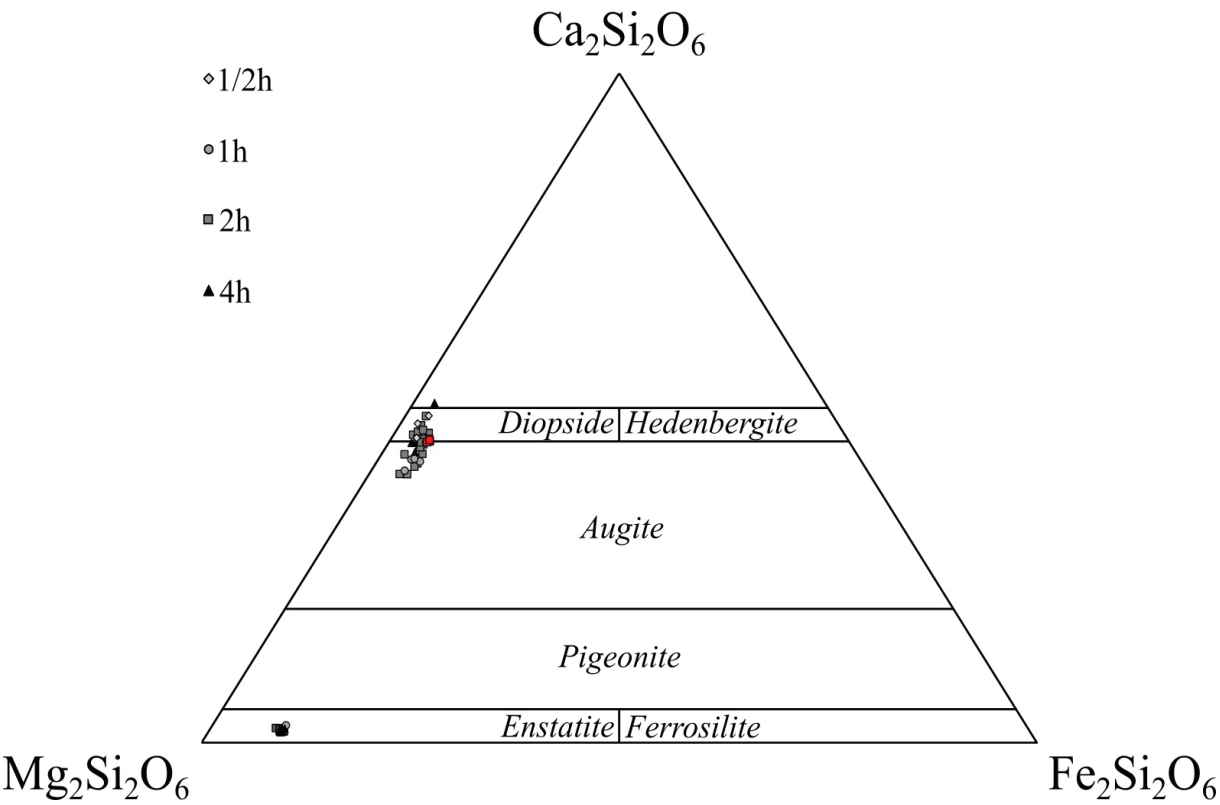


Figure 5.7 – Distribution dans un diagramme ternaire des compositions des pyroxènes analysés obtenues à partir des proportions molaires de CaO, MgO, FeO+MnO. Les clinopyroxènes primaires (en rouge) et secondaires (en nuances de gris) sont similaires et aucune évolution significative des orthopyroxènes primaires métasomatisés n'est observée.

Les olivines présentent en revanche davantage de diversité compositionnelle (Figure 5.8). Tout d'abord, les olivines primaires de la péridotite San Carlos de nos expériences sont caractérisées

[1] L'évolution de la chimie du liquide (calcitique → dolomitique) sera abordée dans le chapitre suivant.

par des ratios Mg# = MgO : MgO+FeO+CaO x100 compris entre 90 et 91. Ces teneurs en magnésium sont cohérentes avec les références obtenues sur ces olivines mantelliques (Mg# = 90.1 avec σ = 0.2 – Fournelle (2011)).

Ensuite, certains grains en contact avec la couche centrale, et identifiés de par leur texture identique aux olivines primaires présentent un contraste de rétrodiffusion plus sombre associé à une teneur en magnésium plus élevée, Mg# ~ 93 (Figure 5.8 gauche). Ces olivines que nous pourrions qualifier de métasomatisées pourraient résulter d'une diffusion du fer vers le liquide carbonaté. Des ratios similaires ont été rapportés en périphérie d'olivines primaires zonées en contact avec des liquides calciocarbonatés riches en magnésium (Mg # = 92.5 – Ionov et al. (1996)).

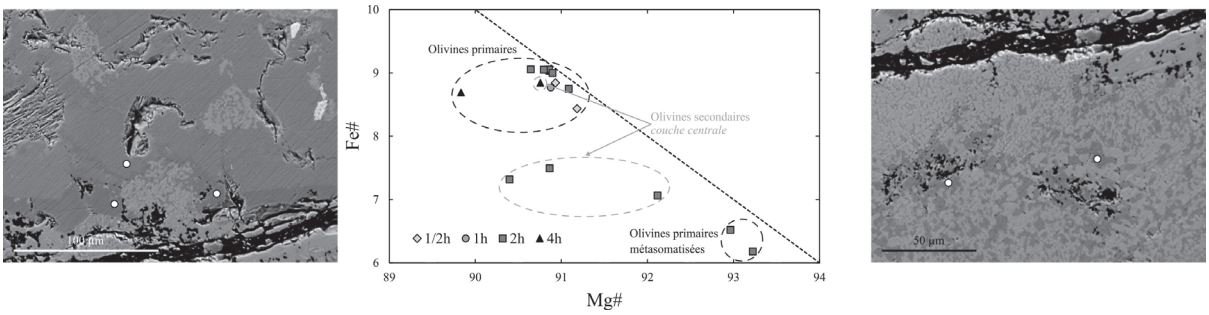


Figure 5.8 – Ratios MgO : MgO+FeO+CaO x100 ⇔ Mg# et FeO : MgO+FeO+CaO x100 ⇔ Fe# des olivines déterminés par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde. Le ratio Ca : MgO+FeO+CaO x100 ⇔ Ca# est compris entre 0.1 et 2.3 et explique les divergences par rapport à la droite (90, 10) → (94, 6) qui modélise les compositions possibles le long de la solution solide fayalite → forstérite. Les ronds blancs représentent la position des analyses d'une olivine primaire et deux olivines métasomatisées (à gauche), et des olivines secondaires de la couche centrale (à droite) de l'échantillon CalCarb34 (120 min).

Enfin, concernant les olivines secondaires, comme les minéraux constitutifs des couronnes réactionnelles ont des tailles caractéristiques inférieures à la résolution spatiale de la microsonde, seuls quelques points de mesure sur les quatre échantillons analysés ont pu être réalisés sur des olivines secondaires présentes dans la couche centrale en association avec des clinopyroxènes (Figure 5.8 droite – plus de détails sur ces motifs seront apportés chapitre 5.5).

A l'exception du point d'analyse à Mg# = 92.1 et malgré des ratios de proportion molaire du fer en moyenne 1.5 unité plus faible, la teneur en magnésium des olivines secondaires est similaire à celle des minéraux primaires. Cet éloignement des mesures à la droite correspondant à la solution solide *fayalite-forstérite* (en pointillé) est induite par la détection d'une quantité non négligeable d'oxyde de calcium (Ca# = CaO : MgO+FeO+CaO x100 = 1.6 et 2.3).

L'incorporation de calcium dans des olivines à l'équilibre avec un liquide calciocarbonaté a été observée expérimentalement et dans des échantillons naturels, et s'avère corrélée à la teneur en calcium du liquide (Dalton & Wood (1993) – Figure 5.9). Sur la base de cette relation, il est possible d'estimer le poids d'oxyde maximal des olivines à l'équilibre avec un liquide 100 % $CaCO_3$. Dans notre cas, les valeurs sont supérieures à la projection estimée (wt.% = 1.26 et 1.76). Ces teneurs élevées sont probablement induites par la contamination des analyses par des clinopyroxènes proches des olivines. L'estimation du Mg# des olivines secondaires par analyse microsonde serait, le cas échéant, erronée.

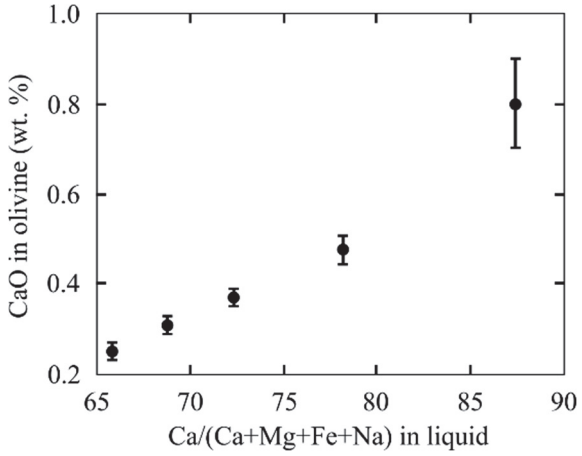


Figure 5.9 – Évolution de la teneur en calcium dans les olivines avec le ratio Ca# du liquide déterminée expérimentalement (redessinée d'après Dalton & Wood (1993)).

Une caractérisation alternative de la teneur en magnésium des olivines repose sur le décalage Raman du pic associé à la vibration d'étirement symétrique (DB2) de l'olivine. En effet, plusieurs études (*e.g.* Kuebler et al. (2006), Breitenfeld et al. (2018)) ont démontré que la position fréquentielle des pics du doublet caractéristique de l'olivine entre 815-825 cm^{-1} (DB1) et 838-858 cm^{-1} (DB2) s'avérait directement liée à la composition de l'olivine et que le second était idéal pour l'estimation de la chimie des olivines magnésiennes avec la relation $Mg\# = -0.179625x^2 + 310.077x - 133717$, où x est la position du centre de la gaussienne approximant le pic DB2 (Breitenfeld et al. (2018)).

La Figure 5.10 présente la distribution fréquentielle de cette vibration sur des zones représentatives de nos échantillons. Pour les échantillons CalCarb38 (15 min) et CalCarb34 (120 min), les cartographies sont localisées à proximité immédiate de la couche de centrale carbonate et la cartographie de l'échantillon CalCarb40 (240 min) se situe dans le compartiment « San Carlos brut » au niveau d'auréoles réactionnelles à environ 150 µm de la source de carbonate.

De manière générale, les olivines secondaires montrent un enrichissement en magnésium par rapport aux olivines primaires. Sur les cartographies des échantillons CalCarb38 et CalCarb34 (Figure 5.10 gauche), le centre du pic DB2 est estimé à 855.5 cm^{-1} ⇔ Mg# = 89.9 pour les olivines primaires et à 857.5 cm^{-1} ⇔ Mg# = 94.6 pour les olivines secondaires conjointes des clinopyroxènes (en rouge sur les cartographies Raman qualitatives). La cartographie de l'échantillon CalCarb40 (Figure 5.10 droite) révèle également un décalage de la raie DB2, vers les hautes fréquences, égal à 2 cm^{-1}, cohérent avec un Mg# supérieur pour les olivines secondaires (bien que les valeurs absolues des Mg# diffèrent des deux échantillons précédents – ol^{I} Mg# = 81.9 → ol^{II} Mg# = 88.5).

Cet enrichissement des olivines secondaires a été rapporté dans d'autres travaux expérimentaux (*e.g.* Dalton & Presnall (1993)) et pour de nombreux échantillons naturels, où ol^{I} Mg# ∈ [88, 91] → ol^{II} Mg# ∈ [90, 92] (Yaxley et al. (1991)). Des valeurs extrêmes de Mg# = 94 ont même été mesurées sur des xénolithes métasomatisées de Tanzanie (Rudnick et al. (1993)). La teneur en Mg des olivines est de fait utilisée comme un critère symptomatique du processus de *wherlitisation*.

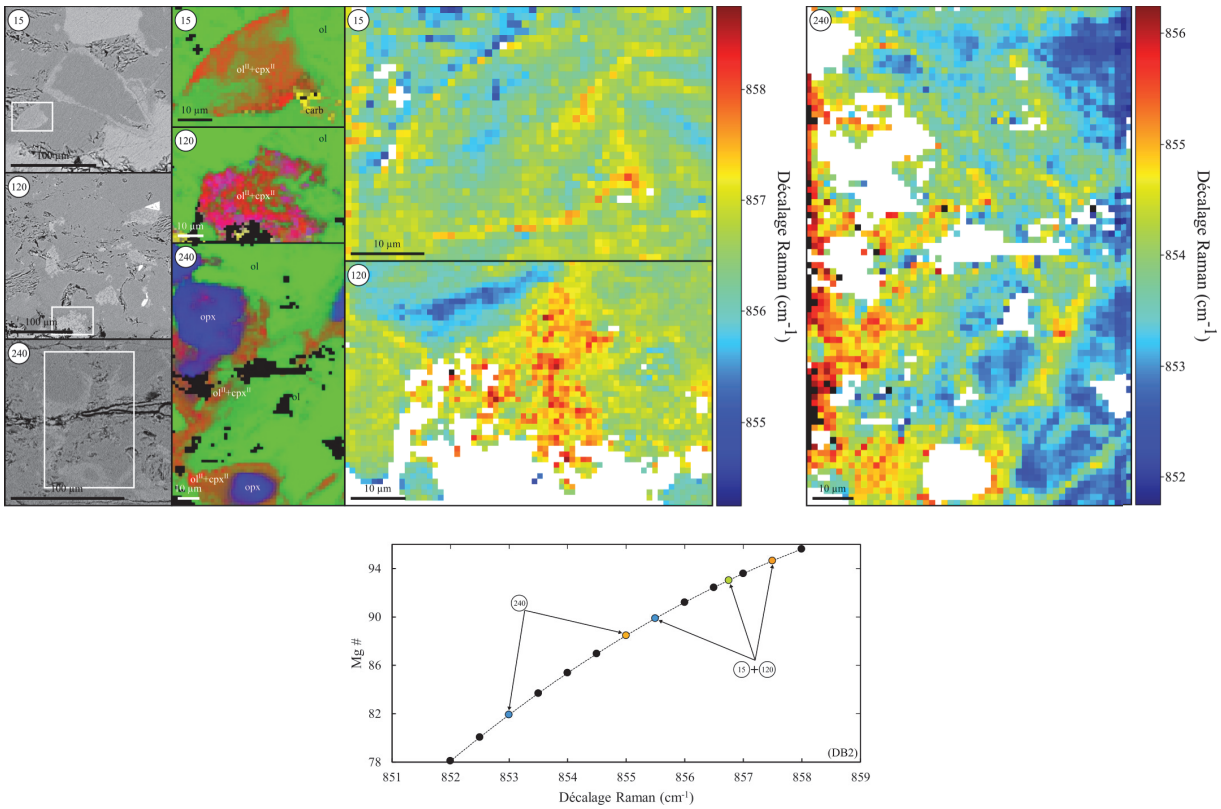


Figure 5.10 – Distribution fréquentielle de la vibration associée à l'étirement symétrique du groupe SiO^{4+} des olivines pour 3 cartographies dans le compartiment « San Carlos Brut ». (haut) De haut en bas, les dimensions et résolutions des cartographies sont 50x35 µm – 1x1 µm, 67x45 µm – 1x1 µm, et 120x79.5 µm – 1.5x1.5 µm, La palette de couleurs couvre 4.5 cm^{-1} et est centrée à 856.5 cm^{-1} ou 854 cm^{-1}. (bas) Représentation de l'équation $Mg\# = -0.179625x^2 + 310.077x - 133717$, où x est le centre de la gaussienne approximant DB2 (Breitenfeld et al. (2018)). La couleur des points correspond à celles associées aux décalages Raman principaux.

5.4. Évolution de la composition du liquide carbonaté

La réaction de *wherlitisation*, associée à la dissolution des orthopyroxènes dans le liquide carbonaté, conduit à une modification de la chimie du liquide au cours du temps et de l'avancement de la réaction. L'évolution du liquide est discutée ci-dessous à partir des observations des produits de réaction dans la couche centrale des différents échantillons, car les carbonates ou produits du liquide résiduel sont difficilement observables dans les matrices silicatées.

Sur les synthèses les plus courtes ; 15, 30 et 60 min ; la couche centrale présente une zone homogène finement cristallisée sous forme de micro-grains de calcite-dolomite (*i.e.* absence de texture dendritique et vitreuse) que nous interprétons comme les produits de trempe du liquide carbonaté. Plus en détail, les analyses microsonde (Figure 5.11) et Raman (Figure 5.12) mettent en évidence une zonation de la composition du liquide carbonaté depuis le centre de la couche centrale et jusqu'à l'interface carbonate/silicate matérialisé par une fine couche de clinopyroxènes et olivines secondaires. En effet, les profils d'analyses microsonde indiquent que le liquide incorpore de plus en plus de magnésium en provenance des silicates jusqu'à atteindre des compositions dolomitiques (*e.g.* Ca# de 97.9 à 79.4 – Figure 5.11 haut).

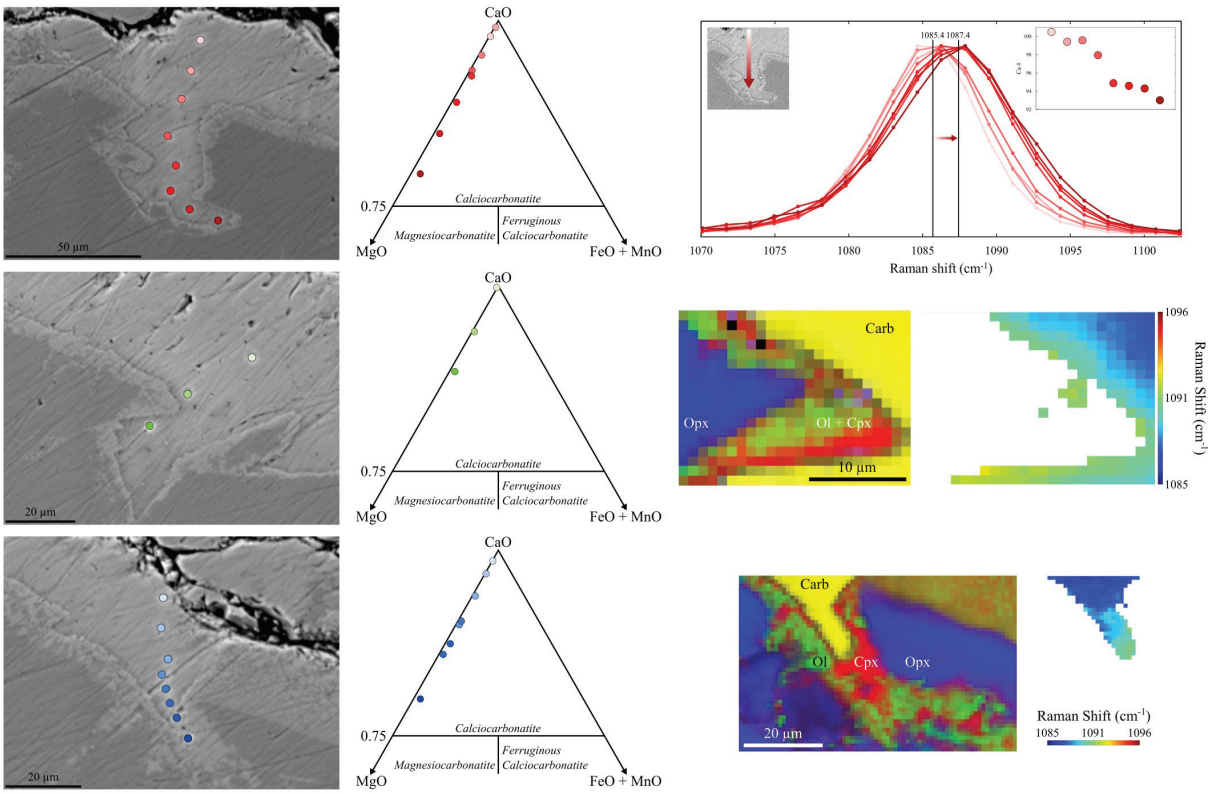


Figure 5.11 – Évolution de la composition du liquide carbonaté de l'échantillon CalCarb35 (60 min). (gauche) Profils d'analyses microsonde au sein de la couche centrale et au contact du compartiment « 100 % Orthopyroxènes ». (centre) Distribution des mesures dans un diagramme ternaire en proportion molaire. (droite) Suivi de la translation de la vibration ν_4 du groupement CO_3^{2-} pour un profil vertical de 8 spectres et cartographies Raman de distribution de phases et distribution fréquentielle de la vibration ν_4 du groupement CO_3^{2-}.

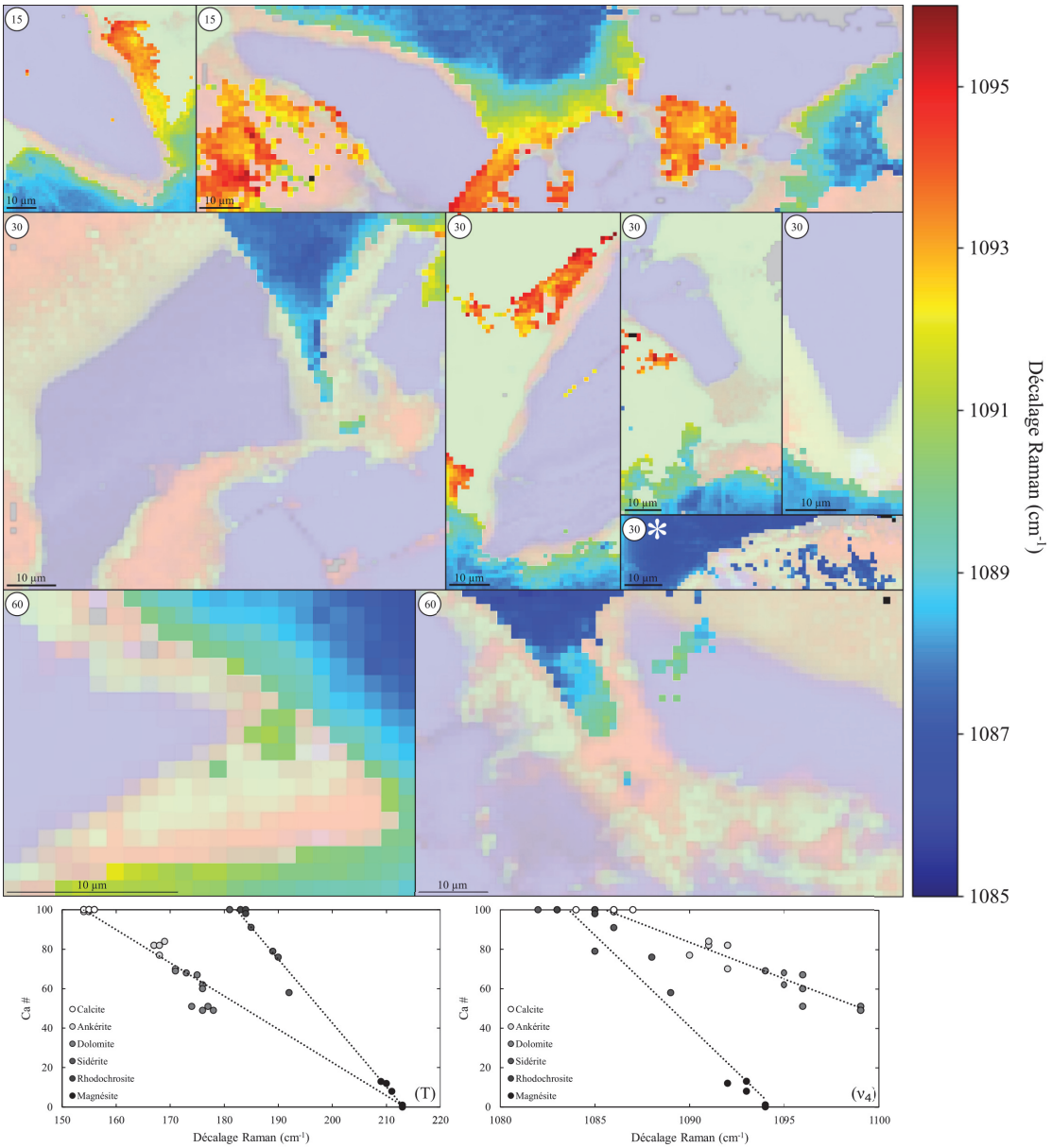


*Figure 5.12 – (haut) Distribution fréquentielle de la vibration ν4 associée à l'étirement symétrique du groupement CO_3^{2-} des cartographies acquises aux interfaces silicate/carbonate. La palette de couleur est valable pour l'ensemble des cartographies, à l'exceptionnelle de celle annotée * qui est décalée de 2 cm-1 vers les basses fréquences. (bas) Teneur en calcium Ca# = CaO/CaO+MgO+FeO x100 en fonction de la valeur du décalage Raman des vibrations de translation (T) et d'étirement symétrique (ν4) d'après Kim et al. (2021).*

Ce résultat est confirmé par le décalage vers les hautes fréquences des vibrations caractéristiques des groupements CO_3^{2-} des carbonates (Figure 5.11 droite et Figure 5.12). En effet, les décalages Raman associés à la vibration de translation[2] (T) compris entre 154 et 165 cm-1 (non présentés sur la Figure 5.12) restreignent la composition des carbonates analysés à celles de *calcite*, *ankérite* ou *dolomite* et la position fréquentielle de la vibration d'étirement symétrique[3] (ν4), plus intense et par conséquent ajustée plus précisément par une gaussienne,

[2] Pic le plus sensible à la variation du rayon cationique et décrivant une relation linéaire entre les pôles calcique et magnésien – calcite ∈ [154, 156], ankérite ∈ [167, 171], dolomite ∈ [171, 178], magnésite ∈ [209, 213] – Kim et al. (2021).

[3] La plus intense mais qui présente deux tendances : calcite-sidérite-magnésite entre 1084 et 1094 et calcite-ankérite-dolomite entre 1084 et 1099.

renseigne sur la valeur de Ca# à partir de l'étude systématique de Kim et al. (2021). Sur les cartographies présentées Figure 5.12, le décalage Raman varie entre 1085 à 1096 cm^{-1} et l'estimation de la teneur en calcium qui en découle, comprise entre Ca# = 100 et 61, est vérifiée par onze points d'analyses microsonde[4].

Les premiers stades de la réaction du carbonate de calcium liquide avec les silicates conduisent donc à un enrichissement en magnésium, par assimilation des orthopyroxènes, jusqu'à atteindre des valeurs de Ca# ~ 60, caractéristiques des *magnésiocarbonatites*, conformément à la réaction de *wherlitisation* énoncée dans le chapitre précédent qui prédit un liquide $CaMg(CO_3)_2$. Les pourcentages en poids d'oxyde de SiO_2, également dissous par cette réaction de métasomatisme, sont inférieurs à 0.5 wt.% dans la phase liquide. Le silicium n'est donc pas incorporé initialement dans le liquide mais dans la couche réactionnelle, constituée d'olivines et clinopyroxènes, se formant à l'interface.

Concernant les expériences de plus longues durées (120 et 240 min), la couche centrale présente de nouveau des zones homogènes, supposées finement cristallisées (absence de spectre Raman pour vérification) en minéraux carbonatés résultant de la trempe du liquide carbonaté. Toutefois, leur proportion est drastiquement réduite à cause du développement d'olivines et clinopyroxènes secondaires dans la couche de carbonate initiale avec lesquels elles sont en contact (plus de détails chapitre 5.5). La présence de vésicules (bulles de CO_2 présumées) est également notée et confirme la validité de la réaction de *wherlitisation* proposée (bien que leur condition de formation *in-situ* ou à la trempe reste encore à établir).

Les analyses de ces liquides résiduels (Figure 5.13 haut) révèlent des chimies plus riches en SiO_2, entre 8.5 et 12.5 wt.%, qui contrastent avec les *magnésio-calciocarbonatites* précédemment discutées et dont la teneur en silice était de 0.1 wt.% en moyenne (Figure 5.14[5]). Cette silicification et le rapprochement de nos compositions de celle des liquides kimberlitiques sont cohérents avec les hypothèses d'un liquide primaire carbonaté pour ces magmas sous saturés en silice (Mitchell et al. (2019)).

Enfin, des zones de contraste de rétrodiffusion plus sombre, présentant des vésicules, sont observées aux joints des orthopyroxènes de l'expérience CalCarb40 (240 min) ou le long des bords des capsules de l'ensemble des échantillons (Figure 5.13 bas). Si la majorité des spectres Raman ne sont pas analysables car trop bruités, quelques grains de quartz ont été identifiés, ce qui témoigne une nouvelle fois que ces zones résultent de la trempe d'un liquide.

Les analyses microsonde révèlent que ces liquides (toujours carbonatés) sont significativement enrichis en SiO_2, entre 9 et 28 wt.%. Précisément, la composition de ces liquides transite d'une *carbonatite* riche en silice à 9 wt.% à t = 30 min à une *silicocarbonatite* à 24 wt.% SiO_2 en moyenne à t > 120 min.

---

[4] 9 dans les intervalles d'incertitudes, 2 avec un écart relatif à l'extremum le plus proche < 2 % et une estimation avec un écart relatif égale à 9 %.

[5] La composition estimée à 2.5 wt.% SiO_2 de l'échantillon CalCarb35 (60 min) est celle d'un liquide carbonaté à proximité immédiate des silicates (< 2 µm) et peut correspondre à l'état intermédiaire entre les *magnésio-calciocarbonatites* « pures » et les chimies plus riches en silice (*i.e.* 8.5 à 12.5 wt.%) ou bien résulter de la contamination des analyses par les minéraux adjacents.

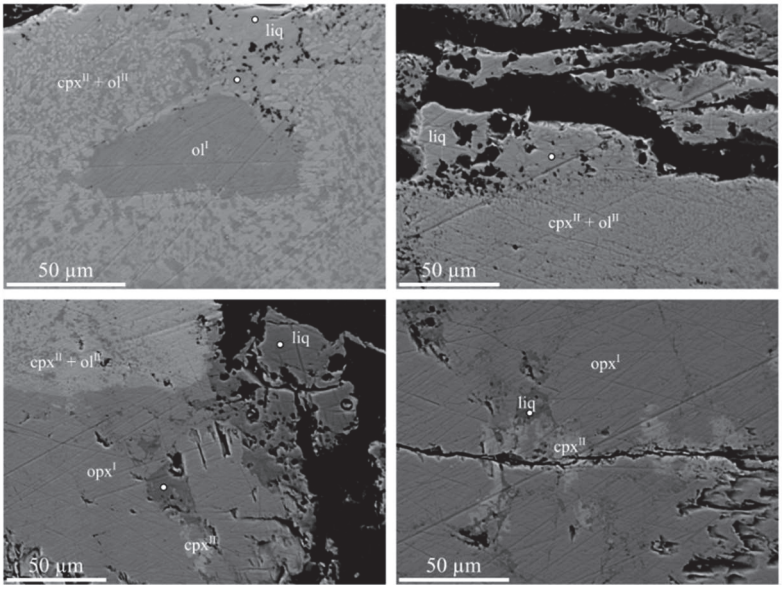


Figure 5.13 – Localisation des mesures par spectroscopie à dispersion de longueur d'onde sur les liquides silicocarbonatés. (haut) CalCarb34 (120 min) et CalCarb40 (240 min). (bas) CalCarb40 (240 min).

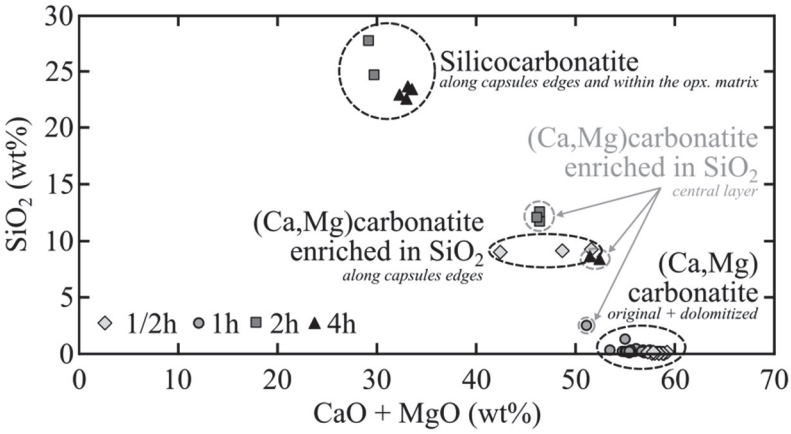


Figure 5.14 – Teneur en SiO_2 des carbonatites en fonction des oxydes calcique et magnésien. Pour les expériences de 30 et 60 min deux liquides existent (1 liquide calcio-magnésiocarbonaté au niveau de la couche centrale et 1 liquide calcio-magnésiocarbonaté enrichi en SiO_2 le long de la capsule). Les liquides résiduels de la couche centrale des synthèses > 120 min possèdent des teneurs en silice comprises entre 8 et 13 wt.%. Des liquides silicocarbonatés (i.e. SiO_2 > 20 wt.%) sont observés au cœur du compartiment « 100 % Orthopyroxènes » de l'échantillon CalCarb40 et le long des bords des capsules.

Concernant les valeurs en poids d'oxyde des éléments préalablement sous le seuil de détection pour les *calcio-magnésiocarbonatites* des premiers stades de la réaction, les liquides le long de la capsule sont plus riches en fer et aluminium que les liquides résiduels de la couche centrale (FeO = 5.0 wt.% (σ = 0.9) et Al_2O_3 = 2.4 wt.% (σ = 0.6) vs FeO = 3.1 wt.% (σ = 0.5) et Al_2O_3 = 1.4 wt.% (σ = 0.7)).

Deux liquides de composition distincte coexistent donc rapidement. Leurs localisations distantes et définies dès les premières expériences (*i.e.* dans la couche centrale et le long de la capsule) suggèrent que ces phases résultent d'un processus *in-situ* et non d'un effet de trempe. Le contraste de teneur en silice rappelle les différences significatives des liquides conjugués obtenus par démixtion (paragraphe 1.3.2). L'incorporation d'éléments dissous à partir des orthopyroxènes permettrait donc au liquide initial d'atteindre la lacune de miscibilité puis les deux liquides évolueraient distinctement (*e.g.* augmentation de la teneur en SiO_2).

5.5. Évolution du liquide carbonaté et conditions de transport de ces magmas

Relativement peu d'analyses ont été conduites sur les stades tardifs des liquides carbonatés des échantillons CalCarb34 (120 min) et CalCarb40 (240 min) en raison de leur faible représentation sur les tranches longitudinales quantifiées. En effet, sur la Figure 5.15 (haut) les encadrés rouges localisent les derniers liquides résiduels (hors *silicocarbonatite* le long des capsules) des expériences de durée supérieure à 60 min.

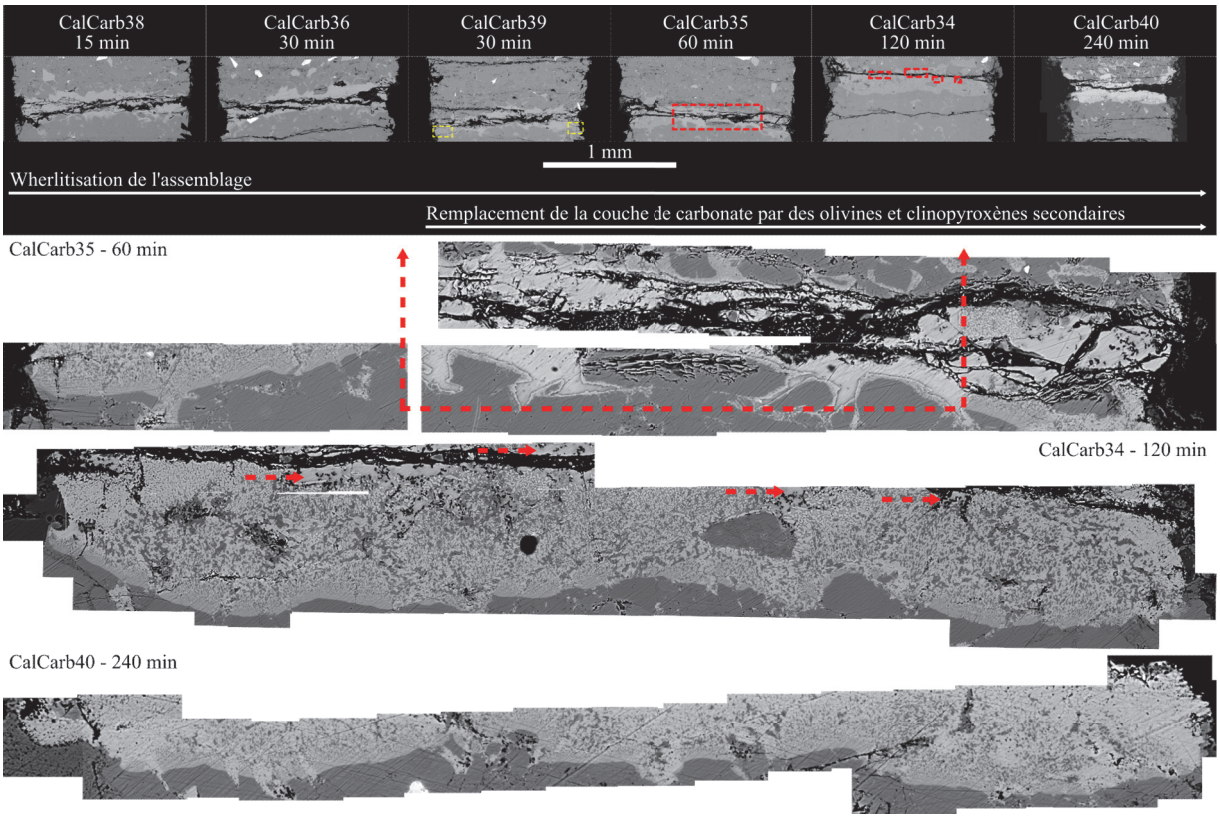


Figure 5.15 – Remplacement des carbonates par des minéraux secondaires d'olivines et clinopyroxènes. (haut) Frise chronologique des expériences. Les encadrés jaunes sur l'échantillon CalCarb39 localisent les premiers minéraux secondaires de la couche centrale. Les encadrés rouges sur les échantillons CalCarb35 et CalCarb34 localisent les derniers liquides carbonatés. (bas) Mosaïques d'images MEB représentant un agrandissement de la couche centrale. L'échantillon CalCarb35 conserve au cœur de l'assemblage un liquide trempé (encart rouge). Les liquides résiduels de l'échantillon CalCarb34 sont pointés par les flèches rouges. La couche centrale de l'échantillon CalCarb40 est entièrement métasomatisée.

Au cours des expériences, le système évolue donc d'une couche centrale équivalente à un liquide carbonaté trempé à 100 % (15 et 30 min) à une zone où le liquide résiduel est restreint à une portion ~ 100x50 µm sur la coupe étudiée (240 min – Figure 5.13 haut droite). Un agrandissement partiel des expériences CalCarb35 (60 min), CalCarb34 (120 min) et CalCarb40 (240 min) est présenté Figure 5.15 (bas). Le contraste topographique (par érosion différentielle des carbonates et des silicates lors du polissage) de l'échantillon CalCarb35 (60 min) met en évidence la zone dans laquelle le liquide carbonaté primaire est localisé. Les flèches rouges pointent les dernières localités présentant du liquide de l'échantillon CalCarb34 (120 min).

Le motif, avec alternance de nuances de gris sombres et claires (Figure 5.15 bas) sur les images MEB, qui se substitue au carbonate, est un ensemble d'olivines et clinopyroxènes secondaires (grains micrométriques supérieurs à ceux constitutifs des couronnes – *cf.* cartrographies Raman Figure 5.5 et Figure 5.6). Ces derniers résultent, grâce à la génération préalable d'un liquide de composition dolomitique, de la réaction de *wherlitisation* largement décrite dans la littérature (*cf.* chapitre 5.1) :

$$CaMg(CO_3)_{2(liq)} + 4MgSiO_{3(s)} \rightarrow 2Mg_2SiO_{4(s)} + CaMgSi_2O_{6(s)} + 2CO_{2(g)}$$

magnésiocarbonatite + enstatite → forstérite + diopside + CO_2

et leur expansion s'effectue en miroir de la consommation du liquide. Plus en détail, seule la périphérie de quelques grains présente ces structures pour les expériences à 15 et 30 min (Figure 5.16 – encart gauche), puis les minéraux s'épandent de part et d'autre de l'interface carbonate/silicate par dissolution des orthopyroxènes et cristallisation à l'arrière du front de réaction (Figure 5.16 – encart central), depuis les bordures de l'échantillon (*e.g.* encart jaune de l'échantillon CalCarb39 – Figure 5.15 haut), jusqu'à recouvrir l'intégralité de la précédente couche centrale de carbonate pour l'expérience de 240 min (Figure 5.16 – encart droit).

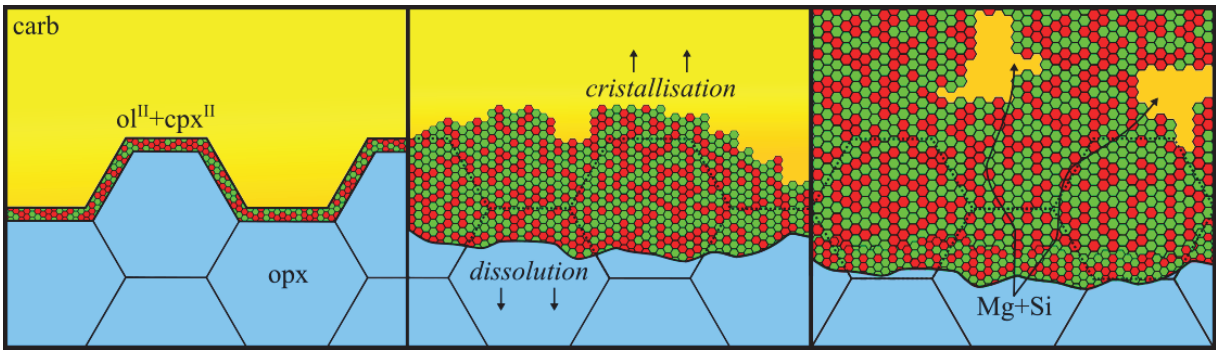


Figure 5.16 – Conceptualisation des phénomènes observés à l'interface Carbonate/« 100 % Orthopyroxènes ». Tout d'abord des auréoles réactionnelles (ol^{II}+ cpx^{II}) sont observées au contact liquide/matrice polycristalline et l'aspect angulaire des grains d'orthopyroxènes est conservé. Puis la dissolution affecte ces derniers en profondeur et la cristallisation d'ol^{II}+ cpx^{II} se poursuit en aval du front de dissolution par incorporation de magnésium et silicium jusqu'à saturation/consommation intégrale des phases mises en jeu. La chimie globale du liquide évolue d'une composition calciocarbonaté à des magmas de type silicocarbonatite. Les minéraux secondaires au contact des orthopyroxènes présentent une granulométrie plus fine.

La configuration complexe de nos expériences (*i.e.* matrice polycristalline et contact carbonate/silicate irrégulier) ne nous permet pas de conclure sur la temporalité relative de ces phénomènes (*i.e.* réactivités conjointes ou consécutives) et les volumes d'orthopyroxènes dissous. Des expériences sur des monocristaux permettraient de construire un modèle de transport réactif plus précis en estimant notamment les quantités de magma carbonaté consommées et silicate assimilées pendant les expériences.

Néanmoins, les transformations chimiques et la consommation intégrale du liquide carbonaté en quelques heures dans un système fermé nous renseignent sur les conditions d'extraction des magmas carbonatés à travers un manteau riche en orthopyroxènes. En effet, cette réactivité très rapide indique qu'un transport des liquides carbonatés par percolation aux joints de grains est peu probable aux échelles de temps et distances géologiques, de par les modifications vers des compositions calcio-magnésiocarbonatées ou silicocarbonatées. En dehors des géothermes

chauds, qui permettraient un contournement du *ledge* lors de la décompression (Hammouda et al. (2014)) et en système ouvert, le transport des magmas carbonatés serait donc plus effectif par chenalisation : la chimie des liquides originels pourrait être conservée grâce à la plus faible surface d'interaction entre les magmas et les minéraux mantelliques mais aussi par le tapissage des conduits par des matériaux inertes (*e.g. merwinite* (Sharygin et al. (2019)) ou *wherlite* métasomatique (Harmer & Gittins (1997)).

Références

A

Amsellem, E., Moynier, F., Bertrand, H., Bouyon, A., Mata, J., Tappe, S., Day, J.M.D., 2020. Calcium isotopic evidence for the mantle sources of carbonatites. Science Advances 6, 1–6.

Anenburg, M., Broom-Fendley, S., Chen, W., 2021. Formation of rare earth deposits in carbonatites. Elements 17, 327–332.

B

Backlund, H.G., 1932. On the mode of intrusion of deep-seated alkaline bodies. Bulletin of the Geological Institution of the University of Uppsalala 24, 1–24.

Bailey, D.K., 1993. Carbonate magmas. Journal of the Geological Society, London 150, 637–351.

Bailey, D.K., Woolley, A.R., 2005. Repeated, synchronous magmatism within Africa: Timing, magnetic reversals, and global tectonics. Geological Society of America Special Papers 388, 365–377.

Beard, A.D., Downes, H., Mason, P.R.D., Vetrin, V.R., 2007. Depletion and enrichment processes in the lithospheric mantle beneath the Kola Peninsula (Russia): Evidence from spinel lherzolite and wehrlite xenoliths. Lithos 94, 1–24.

Bell, K., 2005. Igneous rocks | Carbonatites, in: Encyclopedia of Geology. Elsevier, pp. 217–233.

Bell, K., Simonetti, A., 2010. Source of parental melts to carbonatites–critical isotopic constraints. Mineralogy and Petrology 98, 77–89.

Besson, J.M., Nelmes, R.J., Hamel, G., Loveday, J.S., Weill, G., Hull, S., 1992. Neutron powder diffraction above 10 GPa. Physica B: Condensed Matter 180–181, 907–910.

Bizzarro, M., Simonetti, A., Stevenson, R.K., David, J., 2002. Hf isotope evidence for a hidden mantle reservoir. Geology 30, 771–774.

Boulard, E., King, A., Guignot, N., Deslandes, J.-P., Le Godec, Y., Perrillat, J.-P., Clark, A., Morard, G., Itié, J.-P., 2018. High-speed tomography under extreme conditions at the PSICHE beamline of the SOLEIL Synchrotron. Journal of Synchrotron Radiation 25, 818–825.

Boulard, E., Pan, D., Galli, G., Liu, Z., Mao, W.L., 2015. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth's lower mantle. Nature Communications 1–5.

Breitenfeld, L.B., Dyar, M.D., Carey, C.J., Tague, T.J., Wang, P., Mullen, T., Parente, M., 2018. Predicting olivine composition using Raman spectroscopy through band shift and multivariate analyses. American Mineralogist 103, 1827–1836.

Brøgger, W.C., 1921. Die Eruptivgesteine des Kristianiagebietes. IV: Das Fengebiet in Telemark, Norwegen.

Brooker, R.A., 1998. The effect of CO_2 saturation on immiscibility between silicate and carbonate liquids: an experimental study. Journal of Petrology 39, 1905–1915.

Brooker, R.A., Kjarsgaard, B.A., 2011. Silicate–carbonate liquid immiscibility and phase relations in the system SiO_2–Na_2O–Al_2O_3–CaO–CO_2 at 0·1–2·5 GPa with applications to carbonatite genesis. Journal of Petrology 52, 1281–1305.

Brooker, R.A., Kohn, S.C., Holloway, J.R., McMillan, P.F., 2001. Structural controls on the solubility of CO_2 in silicate melts. Chemical Geology 174, 225–239.

C

Cartigny, P., 2005. Stable isotopes and the origin of diamond. Elements 1, 79–84.

Church, A., 1995. The petrology of the kerimasi carbonatite volcano and the carbonatites of Oldoinyo Lengai with a review of other occurrences of extrusive carbonatites.

Clague, D.A., Frey, F.A., 1982. Petrology and trace element geochemistry of the Honolulu volcanics, Oahu: implications for the oceanic mantle below Hawaii. Journal of Petrology 23, 447–504.

Cooper, A.F., Gittins, J., Tuttle, O.F., 1975. The system Na_2CO_3-K_2CO_3-$CaCO_3$ at 1 kilobar and its significance in carbonatite petrogenesis. American Journal of Science 275, 534–560.

Cooper, A.F., Reid, D.L., 1998. Nepheline sövites as parental magmas in carbonatite complexes: evidence from Dicker Willem, Southwest Namibia. Journal of Petrology 39, 2123–2136.

Cummins, B.M., Chinthapatla, R., Ligler, F.S., Walker, G.M., 2017. Time-dependent model for fluid flow in porous materials with multiple pore sizes. Analytical Chemistry 89, 4377–4381.

D

Daines, M.J., Kohlstedt, D.L., 1994. The transition from porous to channelized flow due to melt/rock reaction during melt migration. Geophysical Research Letters 21, 145–148.

Dalton, J.A., Presnall, D.C., 1998. Carbonatitic melts along the solidus of model lherzolite in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2 from 3 to 7 GPa. Contributions to Mineralogy and Petrology 131, 123–135.

Dalton, J.A., Wood, B.J., 1993. The compositions of primary carbonate melts and their evolution through wallrock reaction in the mantle. Earth and Planetary Science Letters 119, 511–525.

Daly, R.A., 1910. Origin of the alkaline rocks. Bulletin of the Geogical Society of America 21, 87–118.

Dawson, J.B., 2008. The Neogene-Recent volcanic rocks. Geological Society of London 33, 39–77.

Dawson, J.B., Keller, J., Nyamweru, C., 1995. Historic and Recent Eruptiv Activity of Oldoinyo Lengai, Carbonatite Volcanism. Springer.

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

Di Genova, D., Cimarelli, C., Hess, K.-U., Dingwell, D.B., 2016. An advanced rotational rheometer system for extremely fluid liquids up to 1273 K and applications to alkali carbonate melts. American Mineralogist 101, 953–959.

Dobson, D.P., Jones, A.P., Rabe, R., Sekine, T., Kurita, K., Taniguchi, T., Kondo, T., Kato, T., Shimomura, O., Urakawa, S., 1996. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. Earth and Planetary Science Letters 143, 207–215.

Duke, G.I., Carlson, R.W., Frost, C.D., Hearn, B.C., Eby, G.N., 2014. Continent-scale linearity of kimberlite–carbonatite magmatism, mid-continent North America. Earth and Planetary Science Letters 403, 1–14.

Dziewonski, A., Anderson, D.L., 1981. Preliminary reference Earth model. Physics of the Earth and Planetary Interiors 25, 297–356.

E

Eggler, D., 1978. The effect of CO_2 upon partial melting of peridotite in the system Na_2O-CaO-Al_2O_3-MgO-SiO_2-CO_2 to 35 KB, with an analysis of melting in a Peridotite-H_2O-CO_2 system. American Journal of Science 278, 305–343.

Eiler, J.M., Schiano, P., Kitchen, N., Stolper, E.M., 2000. Oxygen-isotope evidence for recycled crust in the sources of mid-ocean-ridge basalts. Nature 403, 530–534.

Elliott, H.A.L., Wall, F., Chakhmouradian, A.R., Siegfried, P.R., Dahlgren, S., Weatherley, S., Finch, A.A., Marks, M.A.W., Dowman, E., Deady, E., 2018. Fenites associated with carbonatite complexes: A review. Ore Geology Reviews 93, 38–59.

Ernst, R.E., Bell, K., 2010. Large igneous provinces (LIPs) and carbonatites. Mineralogy and Petrology 98, 55–76.

F

Fantle, M.S., Tipper, E.T., 2014. Calcium isotopes in the global biogeochemical Ca cycle: Implications for development of a Ca isotope proxy. Earth-Science Reviews 129, 148–177.

Fournelle, J., 2011. An Investigation of “San Carlos Olivine”: Comparing USNM-distributed Material with Commercially Available Material. Microscopy and Microanalysis 17, 842–843.

Frey, F.A., Green, D.H., Roy, S.D., 1978. Integrated models of basalt petrogenesis: a study of quartz tholeiites to olivine melilitites from south eastern Australia utilizing geochemical and experimental petrological data. Journal of petrology 19, 463–513.

G

Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. Science 322, 1363–1365.

Gervasoni, F., Klemme, S., Rohrbach, A., Grützner, T., Berndt, J., 2017. Experimental constraints on mantle metasomatism caused by silicate and carbonate melts. Lithos 282–283, 173–186.

Ghosh, S., Rohrbach, A., Schmidt, M.W., 2015. Dihedral angle of carbonatite melts in mantle residue near the upper mantle and transition zone. AGU Fall Meeting Abstracts.

Giovenco, E., Perrillat, J.-P., Boulard, E., King, A., Guignot, N., Le Godec, Y., 2021. Quantitative 4D X-ray microtomography under extreme conditions: a case study on magma migration. Journal of Synchrotron Radiation 28, 1598–1609.

Gittins, J., Harmer, R.E., 1997. What is ferrocarbonatite? A revised classification. Journal of African Earth Sciences 25, 159–168.

Gittins, J., Macintyre, R.M., York, D., 1967. The ages of carbonatite complexes in Eastern Canada. Canadian Journal of Earth Sciences 4, 651–655.

Giuliani, A., Phillips, D., Kamenetsky, V.S., Fiorentini, M.L., Farquhar, J., Kendrick, M.A., 2014. Stable isotope (C, O, S) compositions of volatile-rich minerals in kimberlites: A review. Chemical Geology 374–375, 61–83.

Green, D.H., Wallace, M.E., 1988. Mantle metasomatism by ephemeral carbonatite melts. Nature 336, 459–462.

Greenwood, S.M., 2014. Mineralogy and geochemistry of Pleistocene volcanics at Embagai caldera and Natron basin, Tanzania: potential constraints on the stratigraphy of Olduvai Gorge.

Guignot, N., King, A., Boulard, E., 2020. Synchrotron x-ray computed microtomography for high pressure science. Journal of Applied Physics 127.

Guzmics, T., Mitchell, R.H., Szabó, C., Berkesi, M., Milke, R., Ratter, K., 2012. Liquid immiscibility between silicate, carbonate and sulfide melts in melt inclusions hosted in co-precipitated minerals from Kerimasi volcano (Tanzania): evolution of carbonated nephelinitic magma. Contributions to Mineralogy and Petrology 164, 101–122.

Guzmics, T., Zajacz, Z., Mitchell, R.H., Szabó, C., Wälle, M., 2015. The role of liquid–liquid immiscibility and crystal fractionation in the genesis of carbonatite magmas: insights from Kerimasi melt inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 169, 1–18.

H

Hammouda, T., Chantel, J., Manthilake, G., Guignard, J., Crichton, W., 2014. Hot mantle geotherms stabilize calcic carbonatite magmas up to the surface. Geology 42, 911–914.

Hammouda, T., Keshav, S., 2015. Melting in the mantle in the presence of carbon: review of experiments and discussion on the origin of carbonatites. Chemical Geology 418, 171–188.

Hammouda, T., Laporte, D., 2000. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. Geology 28, 283–285.

Hammouda, T., Manthilake, G., Goncalves, P., Chantel, J., Guignard, J., Crichton, W., Gaillard, F., 2020. Is there a global carbonate layer in the oceanic mantle? Geophysical Research Letters 48, 1–7.

Harmer, R.E., Gittins, J., 1997. The origin of dolomitic carbonatites: field and experimental constraints. Journal of African Earth Sciences 25, 5–28.

Högbom, A.G., 1895. Über das nephelinsyenitgebiet auf der insel Alnö. Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar 17, 100–158.

Huang, E., Chen, C.H., Huang, T., Lin, E.H., Xu, J., 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. American Mineralogist 85, 473–479.

Hudson, J.D., 1977. Stable isotopes and limestone lithification. Journal of the Geological Society 133, 637–660.

Humphreys-Williams, E.R., Zahirovic, S., 2021. Carbonatites and global tectonics. Elements 17, 339–344.

Hunter, R.H., McKenzie, D., 1989. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. Earth and Planetary Science Letters 92, 347–356.

Hurt, S.M., Wolf, A.S., 2018. Thermodynamic properties of $CaCO_3$–$SrCO_3$–$BaCO_3$ liquids: a molecular dynamics study using new empirical atomic potentials for alkaline earth carbonates. Physics and Chemistry of Minerals 46, 165–180.

I

Ionov, D.A., O'Reilly, S.Y., Genshaft, Y.S., Kopylova, M.G., 1996. Carbonate-bearing mantle peridotite xenoliths from Spitsbergen: phase relationships, mineral compositions and trace-element residence. Contributions to Mineralogy and Petrology 125, 375–392.

J

Jones, A.P., Dobson, D., Genge, M., 1995. Comment on physical properties of carbonatite magmas inferred from molten salt data, and application to extraction patterns from carbonatite-silicate magma chambers. Geological Magazine 132, 121.

Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate melts and carbonatites. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 75, 289–322.

Jurin, J., 1717. An account of some experiments shown before the Royal Society ; with an inquiry into the cause of the ascent and suspension of water in cappilay tubes. Philosophical transactions of the Royal society of London 739–747.

K

Kamenetsky, V.S., Doroshkevich, A.G., Elliott, H.A.L., Zaitsev, A.N., 2021. Carbonatites: contrasting, complex, and controversial. Elements 17, 307–314.

Keller, J., Hoefs, J., 1995. Stable isotope characteristics of recent natrocarbonatites from Oldoinyo Lengai, in: Bell, K., Keller, Jörg (Eds.), Carbonatite Volcanism. Springer, pp. 113–123.

Keller, J., Klaudius, J., Kervyn, M., Ernst, G.G.J., Mattsson, H.B., 2010. Fundamental changes in the activity of the natrocarbonatite volcano Oldoinyo Lengai, Tanzania: I. New magma composition during the 2007–2008 explosive eruptions. Bulletin of Volcanology 72, 893–912.

Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., 2013. Silicate liquid-carbonatite liquid transition along the melting curve of model, vapor-saturated peridotite in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$ from 1.1 to 2 GPa. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 118, 3341–3353.

Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Presnall, D.C., 2011. Melting phase relations of simplified carbonated peridotite at 12-26 GPa in the systems $CaO-MgO-SiO_2-CO_2$ and $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-CO_2$: highly calcic magmas in the transition zone of the earth. Journal of Petrology 52, 2265–2291.

Kim, Y., Caumon, M.-C., Barres, O., Sall, A., Cauzid, J., 2021. Identification and composition of carbonate minerals of the calcite structure by Raman and infrared spectroscopies using portable devices. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 261, 1386–1425.

King, A., 2017. https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/psiche.

King, A., Guignot, N., Deslandes, J.-P., Pelerin, M., Joosten, I., De Looff, D., Li, J., Bertrand, L., Rosenberg, E., Dewaele, A., Boulard, E., Le Godec, Y., Perrillat, J.-P., Giovenco, E., Morard, G., Weitkamp, T., Scheel, M., Perrin, J., Chevreau, H., Itié, J.-P., 2019. Recent tomographic imaging developments at the PSICHE beamline. Integrating Materials and Manufacturing Innovation 551–558.

King, A., Guignot, N., Zerbino, P., Boulard, E., Desjardins, K., Bordessoule, M., Leclerq, N., Le, S., Renaud, G., Cerato, M., Bornert, M., Lenoir, N., Delzon, S., Perrillat, J.-P., Legodec, Y., Itié, J.-P., 2016. Tomography and imaging at the PSICHE beam line of the SOLEIL synchrotron. Review of Scientific Instruments 87.

Klotz, S., Hamel, G., Frelat, J., 2004. A new type of compact large-capacity press for neutron and X-ray scattering. High Pressure Research 24, 219–223.

Kogarko, L.N., Henderson, C.M.B., Pacheco, H., 1995. Primary Ca-rich carbonatite magma and carbonate-silicate-sulphide liquid immiscibility in the upper mantle. Contributions to Mineralogy and Petrology 121, 267–274.

Kohlstedt, D.L., Holtzman, B.K., 2009. Shearing melt out of the Earth: an experimentalist's perspective on the influence of deformation on melt extraction. Annual Review of Earth and Planetary Sciences 37, 561–593.

Kono, Y., 2018. Viscosity Measurement, in: Magmas Under Pressure. Elsevier, pp. 261–280.

Kuebler, K.E., Jolliff, B.L., Wang, A., Haskin, L.A., 2006. Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. Geochimica et Cosmochimica Acta 70, 6201–6222.

L

Ladd, J.A., Orville-Thomas, W.J., Cox, B.C., 1964. Molecular parameters and bond structure - III. Carbon-oxygen bonds. Spectrochimica Acta 20, 1771–1780.

Laporte, D., Rapaille, C., Provost, A., 1997. Wetting angles, equilibrium melt geometry, and the permeability threshold of partially molten crustal protoliths, in: Bouchez, J.L., Hutton,

D.H.W., Stephens, W.E. (Eds.), Granite: From Segregation of Melt to Emplacement Fabrics. Springer, pp. 31–54.

Larsen, L.M., Rex, D., 1992. A review of the 2500 Ma span of alkaline-ultramafic, potassic and carbonafitic magmatism in West Greenland. Lithos 28, 367–402.

Le Bas, M.J., 1999. Sovite and alvikite: two chemically distinct calciocarbonatites Cl and C2. South African Journal of Geology 102, 109–121.

Le Bas, M.J., 1971. Per-alkaline volcanism, crustal swelling and rifting. Nature Physical Science 230, 85–86.

Le Godec, Y., Martinez-Garcia, D., Mezouar, M., Syfosse, G., Itie, J.P., Besson, J.M., 2000. Equation of state and order parameter in graphite-like h-BN under high pressure and temperature, in: Proceedings of AIRAPT-17: Science and Technology of High Pressure. pp. 925–928.

Le Maitre, R.W., 2002. Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 2nd ed. Cambridge University Press.

Le Maitre, R.W., 1989. Igneous rocks: a classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks, 1st ed. Cambridge University Press.

Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1998. Petrogenesis of carbonatite magmas from mantle to crust, constrained by the system CaO-(MgO + FeO*)-(Na_2O + K_2O)-(SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)-CO_2. Journal of Petrology 39, 495–517.

Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1998. Processes of crustal carbonatite formation by liquid immiscibility and differentiation, elucidated by model systems 39, 2005–2013.

Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1997. Liquid immiscibility between nepheline and carbonatite from 2·5–1·0 GPa compared with mantle melt compositions. Contributions to Mineralogy and Petrology 127, 1-16.

Lee, W.-J., Wyllie, P.J., 1994. Experimental data bearing on liquid immiscibility, crystal fractionation, and the origin of calciocarbonatites and natrocarbonatites. International Geology Review 36, 797–819.

Lloyd, F.E., Edgar, A.D., Forsyth, D.M., Barnett, R.L., 1991. The paragenesis of upper-mantle xenoliths from the Quaternary volcanics south-east of Gees, West Eifel, Germany. Mineralogical Magazine 55, 95–112.

Lobanov, S.S., Dong, X., Martirosyan, N.S., Samtsevich, A.I., Stevanovic, V., Gavryushkin, P.N., Litasov, K.D., Greenberg, E., Prakapenka, V.B., Oganov, A.R., Goncharov, A.F., 2017. Raman spectroscopy and x-ray diffraction of sp^3 $CaCO_3$ at lower mantle pressures. Physical Review B 96.

M

Mandolini, T., 2022. Microstructural evolution of polymineralic aggregates deformed under high pressure and temperature: an in-situ and post-mortem study on olivine+serpentine.

Marty, B., Zimmermann, L., 1999. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assesment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 3619–3633.

Minarik, W.G., Watson, E.B., 1995. Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. Earth and Planetary Science Letters 133, 423–437.

Mirone, A., Gouillart, E., Brun, E., Tafforeau, P., Kieffer, J., 2014. PyHST2: an hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 324, 41–48.

Mitchell, R.H., 2005. Carbonatites and carbonatites and carbonatites. The Canadian Mineralogist 43, 2049–2068.

Mitchell, R.H., Giuliani, A., O'Brien, H., 2019. What is a Kimberlite? Petrology and Mineralogy of Hypabyssal Kimberlites. Elements 15, 381–386.

Mollex, G., 2017. Architecture de la plomberie du volcan carbonatitique Oldoinyo Lengai.

Mollex, G., Füri, E., Burnard, P., Zimmermann, L., Chazot, G., Kazimoto, E.O., Marty, B., France, L., 2018. Tracing helium isotope compositions from mantle source to fumaroles at Oldoinyo Lengai volcano, Tanzania. Chemical Geology 480, 66–74.

Morard, G., 2006. Les systèmes Fe-FeS et Fe-s-Si à haute pression et haute température. Implications pour les noyaux des corps planétaires.

Morard, G., Mezouar, M., Rey, N., Poloni, R., Merlen, A., Le Floch, S., Toulemonde, P., Pascarelli, S., San-Miguel, A., Sanloup, C., Fiquet, G., 2007. Optimization of Paris–Edinburgh press cell assemblies for in situ monochromatic X-ray diffraction and X-ray absorption. High Pressure Research 27, 223–233.

N

Novella, D., Keshav, S., Gudfinnsson, G.H., Ghosh, S., 2014. Melting phase relations of model carbonated peridotite from 2 to 3 GPa in the system CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 -CO_2 and further indication of possible unmixing between carbonatite and silicate liquids. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 119, 2780–2800.

P

Paganin, D., Mayo, S.C., Gureyev, T.E., Miller, P.R., Wilkins, S.W., 2002. Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object. Journal of microscopy 206, 33–40.

Perrillat, J.-P., 2005. Evolution pétrologique des lithosphères en subduction : approche expérimentale in situ des transformations minéralogiques et de leurs cinétiques.

Perrillat, J.-P., Mezouar, M., Garbarino, G., Bauchau, S., 2010. In situ viscometry of high-pressure melts in the Paris–Edinburgh cell: application to liquid FeS. High Pressure Research 30, 415–423.

Perrillat, J.-P., Tauzin, B., Chantel, J., Jonfal, J., Daniel, I., Jing, Z., Wang, Y., 2022. Shear wave velocities across the olivine – wadsleyite – ringwoodite transitions and sharpness of the 410 km seismic discontinuity. Earth and Planetary Science Letters 593.

Philippe, J., 2017. Développement d'une presse portative pour les études in et ex situ sous conditions extrêmes de pression, température et déformation.

Philippe, J., Le Godec, Y., Mezouar, M., Berg, M., Bromiley, G., Bergame, F., Perrillat, J.P., Alvarez-Murga, M., Morand, M., Atwood, R., 2016. Rotating tomography Paris–Edinburgh cell: a novel portable press for micro-tomographic 4-D imaging at extreme pressure/temperature/stress conditions. High Pressure Research 36, 512–532.

Pople, J.A., 1963. Molecular Orbital Theory of Diamagnetic Polarization. III. Anisotropic Properties of the Carbonate and Nitrate Ions. The Journal of Chemical Physics 38, 1276–1278.

Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., 2005. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle, in: Plates, Plumes and Paradigms. Geological Society of America.

Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., Walter, M.J., 2002. Generation of mid-ocean ridge basalts at pressures from 1 to 7 GPa. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 2073–2090.

Pyle, J.M., Haggerty, S.E., 1994. Silicate-carbonate liquid immiscibility in upper-mantle eclogites: Implications for natrosilicic and carbonatitic conjugate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 2997–3011.

R

Ritter, X., Sanchez-Valle, C., Sator, N., Desmaele, E., Guignot, N., King, A., Kupenko, I., Berndt, J., Guillot, B., 2020. Density of hydrous carbonate melts under pressure, compressibility of volatiles and implications for carbonate melt mobility in the upper mantle. Earth and Planetary Science Letters 533.

Riva, A.F., Rosa, A.D., Clavel, C., Sifre, D., Mathon, O., Garbarino, G., Pascarelli, S., 2018. Heat distribution in Paris–Edinburgh press assemblies through finite element simulations. High Pressure Research 38, 303–324.

Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Chappell, B.W., 1993. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: Petrographic and geochemical characteristics. Earth and Planetary Science Letters 114, 463–475.

Rukhlov, A.S., Bell, K., Amelin, Y., 2015. Carbonatites, isotopes and evolution of the subcontinental mantle: An overview.

S

Sakamaki, T., Ohtani, E., Urakawa, S., Terasaki, H., Katayama, Y., 2011. Density of carbonated peridotite magma at high pressure using an X-ray absorption method. American Mineralogist 96, 553–557.

Samoilov, V.S., 1991. The main geochemical features of carbonatites. Journal of Geochemical Exploration 40, 251–262.

Schindelin, J., Arganda-Carreras, I., Frise, E., Kaynig, V., Longair, M., Pietzsch, T., Preibisch, S., Rueden, C., Saalfeld, S., Schmid, B., Tinevez, J.-Y., White, D.J., Hartenstein, V., Eliceiri, K., Tomancak, P., Cardona, A., 2012. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. Nature Methods 9, 676–682.

Schrauder, M., Navon, O., 1994. Hydrous and carbonatitic mantle fluids in fibrous diamonds from Jwaneng, Botswana. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 761–771.

Sedova, A.M., Zaitsev, A.N., Spratt, J., 2018. The mineralogy of the effusive silicate rocks from the Mosonik volcano, Northern Tanzania.

Shand, S.J., 1945. The present status of Daly's hypothesis of the alkaline rocks. American Journal of Science, 23, 495-507.

Sharygin, I.S., Shatskiy, A., Litasov, K.D., Golovin, A.V., Ohtani, E., Pokhilenko, N.P., 2018. Interaction of peridotite with Ca-rich carbonatite melt at 3.1 and 6.5 GPa: Implication for merwinite formation in upper mantle, and for the metasomatic origin of sublithospheric diamonds with Ca-rich suite of inclusions. Contributions to Mineralogy and Petrology 173, 1–16.

Shirasaka, M., Takahashi, E., 2003. A genesis of carbonatitic melt within subducting oceanic crusts: high-pressure experiments in the system MORB-$CaCO_3$. Presented at the International Kimberlite Conference.

Sifré, D., Gardés, E., Massuyeau, M., Hashim, L., Hier-Majumder, S., Gaillard, F., 2014. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. Nature 509, 81–85.

Simandl, G.J., Paradis, S., 2018. Carbonatites: related ore deposits, resources, footprint, and exploration methods. Applied Earth Science 127, 123–152.

Soellner, J., 1927. Zur Petrographie und Geologie des Kaiserstuhl-gebirges im Breisgau. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Abhandlungen 55, 299–318.

Speziale, S., Zha, C., Duffy, T., 2001. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of state. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 106, 515–528.

Stagno, V., Kono, Y., Stopponi, V., Masotta, M., Scarlato, P., Manning, C.E., 2020. The viscosity of carbonate-silicate transitional melts at Earth's upper mantle pressures and temperatures, determined by the in situ falling-sphere technique, in: Manning, C.E., Lin, J., Mao, W.L. (Eds.), Carbon in Earth's Interior: Geophysical Monograph Series. Wiley, pp. 223–236.

Streckeisen, A., 1980. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites and melilitic rocks IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks: Recommendations and suggestions. Geologische Rundschau 69, 194–207.

Streckeisen, A., 1979. Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: Recommendations and suggestions of the IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Geology 7, 331–335.

Streckeisen, A., 1978. IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Classification and Nomenclature of Volcanic Rocks, Lamprophyres, Carbonatites and Melilite Rocks. Recommendations and Suggestions. Neues Jahrbuch fur Mineralogie 143, 1–14.

Streckeisen, A., 1976. To each plutonic rock its proper name. Earth-science reviews 12, 1–33.

Streckeisen, A., 1974. Classification and nomenclature of plutonic rocks recommendations of the IUGS subcommission on the systematics of Igneous Rocks. Geologische Rundschau 63, 773–786.

Streckeisen, A., 1973. Plutonic rocks. Classification and nomenclature reco mmended by IUGS Subcommission on the Systematics of Igneous Rocks. Geotimes 18, 26–30.

T

The Melt Seismic Team, 1998. Imaging the deep seismic structure beneath a mid-ocean ridge: The MELT experiment. Science 280, 1215–1218.

Turpin, L., Roux, S., Caty, O., Denneulin, S., 2020. A phase field approach to limited-angle tomographic reconstruction. Fundamenta Informaticae 172, 203–219.

V

Veksler, I.V., Nielsen, T.F.D., Sokolov, S.V., 1998. Mineralogy of crystallized melt inclusions from Gardiner and Kovdor ultramafic alkaline complexes: implications for carbonatite genesis 39, 2015–2031.

Von Dreele, R., Suchomel, M., Toby, B., 2013. https://11bm.xray.aps.anl.gov/absorb/absorb.php.

W

Wang, X., Zhang, J., Wang, C., Zong, K., Xu, H., 2022. Experimental constraint on Ca-Rich carbonatite melt-peridotite interaction and implications for lithospheric mantle modification beneath the North China craton. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 127, 1–23.

Washburn, E.W., 1921. The dynamics of capillary flow. Physical Review 17, 273–283.

Watkinson, D.H., Wyllie, P.J., 1971. Experimental study of the composition join $NaAlSiO_4$-$CaCO_3$-H_2O and the genesis of alkalic rock--carbonatite complexes. Journal of Petrology 12, 357–378.

Watson, E.B., Sneeringer, M.A., Ross, A., 1982. Diffusion of dissolved carbonate in magmas: experimental results and applications. Earth and Planetary Science Letters 61, 346–358.

Weidendorfer, D., Asimow, P.D., 2022. Experimental constraints on truly conjugate alkaline silicate – carbonatite melt pairs. Earth and Planetary Science Letters 584.

Weidendorfer, D., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., 2017. A common origin of carbonatite magmas. Geology 45, 507–510.

Weidendorfer, D., Schmidt, M.W., Mattsson, H.B., 2016. Fractional crystallization of Si-undersaturated alkaline magmas leading to unmixing of carbonatites on Brava Island (Cape

Verde) and a general model of carbonatite genesis in alkaline magma suites. Contributions to Mineralogy and Petrology 171, 1–29.

Withers, P.J., Bouman, C., Carmignato, S., Cnudde, V., Grimaldi, D., Hagen, C.K., Maire, E., Manley, M., Du Plessis, A., Stock, S.R., 2021. X-ray computed tomography. Nature Reviews Methods Primers 1–23.

Woolley, A.R., Bailey, D.K., 2012. The crucial role of lithospheric structure in the generation and release of carbonatites: geological evidence. Mineralogical Magazine 76, 259–270.

Woolley, A.R., Bergman, S., Edgar, A., Le Bas, M.J., Mitchell, R.H., Rock, N., Scott Smith, B., 1996. Classification of lamprophyres, lamproites, kimberlites, and the kalsilitic, melilitic, and leucitic rocks. The Canadian Mineralogist 34, 175–186.

Woolley, A.R., Church, A.A., 2005. Extrusive carbonatites: A brief review. Lithos 85, 1–14.

Woolley, A.R., Kempe, D., 1989. Carbonatites. Genesis and Evolution., in: Bell, K. (Ed.), Carbonatites: Nomenclature, Average Chemical Compositions, and Element Distribution. Unwin Hyman.

Woolley, A.R., Kjarsgaard, B.A., 2008. Paragenetic types of carbonatite as indicated by the diversity and relative abundances of associate silicate rocks: evidence from a global database. The Canadian Mineralogist 46, 741–752.

Wyllie, P.J., Huang, W.-L., 1976. Carbonation and melting reactions in the system CaO-MgO-SiO_2-CO_2 at mantle pressures with geophysical and petrological applications. Contributions to Mineralogy and Petrology 54, 79–107.

Wyllie, P.J., Tuttle, O.F., 1960. The System CaO-CO_2-H_2O and the Origin of Carbonatites. Journal of Petrology 1–46.

Y

Yaxley, G.M., Crawford, A.J., Green, D.H., 1991. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. Earth and Planetary Science Letters 107, 305–317.

Yoshino, T., 2010. Laboratory electrical conductivity measurement of mantle minerals. Surveys in Geophysics 31, 163–206.

Z

Zaitsev, A., Keller, J., 2006. Mineralogical and chemical transformation of Oldoinyo Lengai natrocarbonatites, Tanzania. Lithos 91, 191–207.

Mobilité et réactivité des magmas carbonatés dans le manteau terrestre :
apport de l'expérimentation sous pression-température et de la tomographie de rayons X *in-situ*

Les magmas carbonatés ont des propriétés clairement distinctes des très répandus liquides silicatés (faible viscosité et forte mouillabilité), issues de leur structure ionique non polymérisée. Ces liquides forment donc, dès des taux de fusion faibles, des réseaux interconnectés à l'origine de leur fort pouvoir métasomatique. Les expériences de pétrologie et observations géophysiques suggèrent que les zones de fusion partielle associées sont probablement très répandues dans le manteau terrestre, ce qui contraste avec la faible représentativité des laves carbonatées en surface.

L'objectif de cette thèse est de contraindre la mobilité et la réactivité des magmas carbonatés dans le manteau supérieur terrestre, et plus spécifiquement à l'interface lithosphère/asthénosphère, par des expériences d'imprégnation d'un carbonate liquide ($BaCO_3$, $CaCO_3$, Na_2CO_3) au travers d'une matrice solide silicatée (mélange d'olivines et pyroxènes), dans les gammes $P \in [1.5, 2.5]$ GPa et $T \in [800, 1350]$ °C.

Le suivi en temps réel de la migration du liquide par tomographie d'absorption des rayons X résolue en temps a permis d'éclairer les modalités de transport de ces magmas et de quantifier leur cinétique. Deux mécanismes ont été observés : i) l'imprégnation de l'ensemble de l'échantillon par capillarité ; et ii) la localisation du liquide dans des réseaux de fractures. Dans le premier cas, un front de mouillabilité, induit par l'écoulement du liquide au travers des pores les plus larges, progresse de manière rapide (~ 5 mm/h) sur l'intégralité de l'échantillon. Ensuite, comme la porosité n'est pas totalement imprégnée à l'arrière de ce front, le remplissage via les pores plus fins sature progressivement le réseau poreux en liquide carbonaté. Concernant, les échantillons fracturés, les dynamiques d'ouverture des fractures et d'écoulement associé sont suivies au cours du temps. Ces résultats sont complétés par des expériences d'imprégnation sous déformation, par application d'une contrainte de torsion aux échantillons, afin de quantifier l'impact de la déformation sur la distribution et la migration des magmas carbonatés. Ces observations confirment et précisent la forte mobilité des liquides carbonatés, par rapport aux magmas silicatés, mais mettent également en évidence leur extrême réactivité chimique, observable à l'échelle expérimentale en quelques minutes sur les images tomographiques.

Afin d'étudier la réactivité chimique de ces magmas avec les minéraux du manteau encaissant ainsi que l'impact associé sur la composition des liquides résiduels, une série d'expériences d'imprégnation d'un liquide $CaCO_3$, de durée s'échelonnant de 15 min à 4 h, ont été réalisées et les produits réactionnels caractérisés par imagerie électronique, spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie et de longueur d'onde, et spectroscopie Raman. Ces expériences ont mis en évidence : i) la génération d'auréoles réactionnelles constituées d'olivines et clinopyroxènes secondaires autour des orthopyroxènes primaires dès les premiers stades (15 minutes) suivant la fusion du carbonate ; ii) l'enrichissement en magnésium et silicium du liquide calcique original ; iii) l'exsolution d'un liquide riche en silice (> 20 wt.% SiO_2) à partir de la phase liquide carbonatée ; et iv) la cristallisation d'olivines et clinopyroxènes secondaires au détriment du magma carbonaté, entièrement consommé en 4 heures. Ces observations sont cohérentes avec la réaction de *wherlitisation* observée dans les échantillons naturels et permettent de mieux évaluer l'évolution temporelle des assemblages minéralogiques et de la composition des magmas carbonatés induite par la dissolution des orthopyroxènes.

Par conséquent, nos résultats apportent de nouvelles contraintes quantitatives sur la mobilité et réactivité des magmas carbonatés en vue de leur intégration *in fine* dans des modèles de transport réactif.

MOTS-CLÉS : CARBONATITES, MAGMAS CARBONATÉS, TOMOGRAPHIE DES RAYONS X, EXPÉRIMENTATION SOUS PRESSION ET TEMPÉRATURE.