

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

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans

THÈSE présentée par :
David SIFRE

soutenue le : 19 septembre 2016

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

Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers

**La conductivité électrique des liquides riches
en volatils (C-O-H) produits lors de la fusion
partielle du manteau terrestre**

THÈSE dirigée par :

Fabrice GAILLARD
Bruno SCAILLET

Chargé de recherche, ISTO, Orléans
Directeur de recherche, ISTO, Orléans

RAPPORTEURS :

Chrystèle SANLOUP
Rodolphe VUILLEUMIER

Professeur, IStEP, Paris
Professeur, UMPC, Paris

JURY :

Mohammed MALKI
Chrystèle SANLOUP
Rodolphe VUILLEUMIER
Pascal TARITS
Bruno SCAILLET
Fabrice GAILLARD

Professeur, CEMHTI, Orléans, Président du jury
Professeur, IStEP, Paris
Professeur, UMPC, Paris
Professeur, IUEM, Brest
Directeur de recherche, ISTO, Orléans
Chargé de recherche, ISTO, Orléans

« Engagé à l'imagination de grandes choses parmi l'ombre et le parfum des forêts qui recouvrent parfois ces blocs mystérieux, l'homme par l'esprit seul suppose là-dessous **leur continuité** »

Francis Ponge, 'Le Galet'

Remerciement de thèse

Je ne suis pas très bavard, assez maladroit et très concis. Aussi, si j'ai eu du mal à écrire ce manuscrit, écrire ces remerciements est encore plus complexe. Je m'excuse par avance pour les personnes que je vais oublier, mais je pense à vous.

J'aimerais en premier lieu remercier mes deux reviewers Chrystèle Sanloup et Rodolphe Vuilleumier pour leurs implications et merci à mon jury de thèse pour cette soutenance que j'appréhendais. Merci à Emmanuel Gardes, Pascal Tarist, Bruno Scaillet, Fabrice Gaillard, Rodolphe Vuilleumier, Chrystèle Sanloup et au président du Jury, Mohamed Malki, qui a été remarquable dans ce rôle.

Le plus important remerciement de ce manuscrit est pour Fabrice Gaillard qui m'a fait confiance, et cela bien avant de devenir mon directeur de thèse. Il est mon premier contact avec l'ISTO et il restera un mentor pour moi. Je tiens ensuite à remercier Remi Champallier et Caroline Martel, qui sont les deux personnes qui m'ont initié à l'expérimentation haute pression et haute température. Et je remercie toute la team Electrolith, avec qui j'ai eu de très bon contact, et je pense particulièrement à Leila Hashim (tu as vu, les femmes d'abord, trop rare en science), Emmanuel Gardès, Pascal Tarits, Rodolphe Vuilleumier, Tahar Hammouda et Malcom Massuyeau.

J'aimerais remercier ensuite le consulat Italien. Je ne sais toujours pas parler Italien, mais Marina, Giada et Ida resteront ces meilleures ambassadrices ^^ D'ailleurs Ida, dis-toi que dans les moments difficiles, il y aura toujours des minions pour te soutenir.

Je remercie plus généralement l'Isto, et en particulier Michel Pichavant, auprès de qui on ne peut que progresser. Tous les gars de l'Atelier, qui font un travail formidable, et qui sont un vrai moteur de l'expérimental. Merci beaucoup petit Rémi, Fred et Esteban. Merci Patricia et Didier, toujours disponible. Merci à Bruno, Alain, Clairette, et tous ceux que j'oublie.

Merci à tous les thésards de l'ISTO et les autres. Je pense (avec un avis complètement biaisé) que notre génération, ses pots et ses discussions resteront dans les annales du labo. Merci à Leila, Malcolm, Colin, Armel, Alexandra (merci beaucoup pour le micro tomo et les discussions en anglais), Nolwenn, Yann, Mickael, Johan, Teddy, Emmanuel, Clément, Valentin, Alex, Vincent, Papi, Rabi, Leo, ...

Merci à mes supers colocs, Leila, Armel, Colin et Malcolm. La Villa restera un très bon moment de vie. Merci également au Manoir. Dire qu'un mix de ces 2 colocs a failli exister !

Merci à tous mes amis, pour tous ces moments passés, en montagne, concert, soirée ... Merci à Kiki, Seb, P'tit Gui, Ananas, Tibo, Carotte, Hélène, Nolwenn, Lucie, Romain, Johan, Foxy, Mathieu, Bastien, Annel, Gachet, Marion, ... et tous ceux que je n'ai pas en tête au moment d'écrire ces lignes.

Merci à ma famille pour le soutien, et pour la question qui tue du thésard : "alors cette thèse, ça avance ?"

Et enfin, pour finir sur une touche humoristique et petit moment larmoyant, je ne dédicace pas cette thèse à ma copine, finissant cette thèse comme je l'ai commencé, c'est à dire célibataire, ce qui m'évitera le moment gênant de l'avoir dédiée à une ex. Mais je la dédie à Eliane, ma grand-mère (1940-2016), qui nous a quitté juste avant le rendu de mon manuscrit. Au revoir mamie.

Avant – Propos

Ce manuscrit est organisé comme un papier d'expérimentation.

Le chapitre I correspond à l'introduction, avec la mise en place du contexte géologique, l'intérêt de l'étude et un rapide état des lieux de ce qui a été réalisé dans la littérature.

Le chapitre II va concerner la méthode, avec les techniques expérimentales et analytiques.

Les chapitres III, IV et V reprennent l'ensemble des résultats expérimentaux.

De ces chapitres découlent le chapitre VI contenant une grande discussion.

Enfin, une brève conclusion clos ce manuscrit avec le chapitre VII.

Sommaire

Chapitre I :	Introduction	7
Chapitre II :	Techniques expérimentales et analytiques	15
Chapitre III :	Conductivités électriques des carbonates	29
Chapitre IV :	Conductivités électriques des liquides carbonato-silicatés	57
Chapitre V :	Conductivités électriques des basaltes	85
Chapitre VI :	Discussion	103
Chapitre VII :	Conclusion	139

Chapitre I

Introduction

Le manteau terrestre est une des 3 parties qui compose la terre, avec la croûte et le noyau (fig. 1). Le manteau terrestre représente 83% du volume de la Terre.

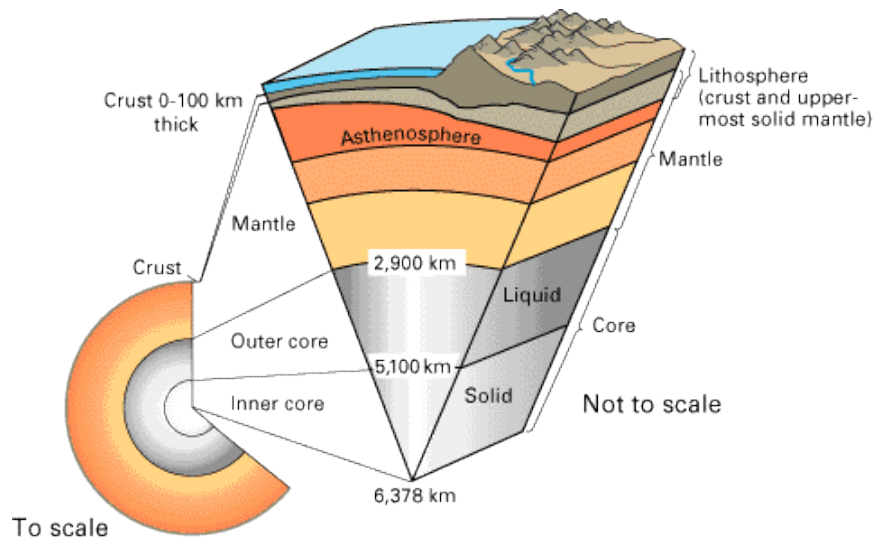


Fig. 1 : Coupe de la Terre (source USGS website)

Le manteau supérieur équivaut à lui seul à $\frac{1}{4}$ du volume terrestre. Dans les 410 premiers kilomètres, il est composé à 58% d'olivine (fig. 2). C'est la raison pour laquelle il est souvent simplifié à ce seul minéral.

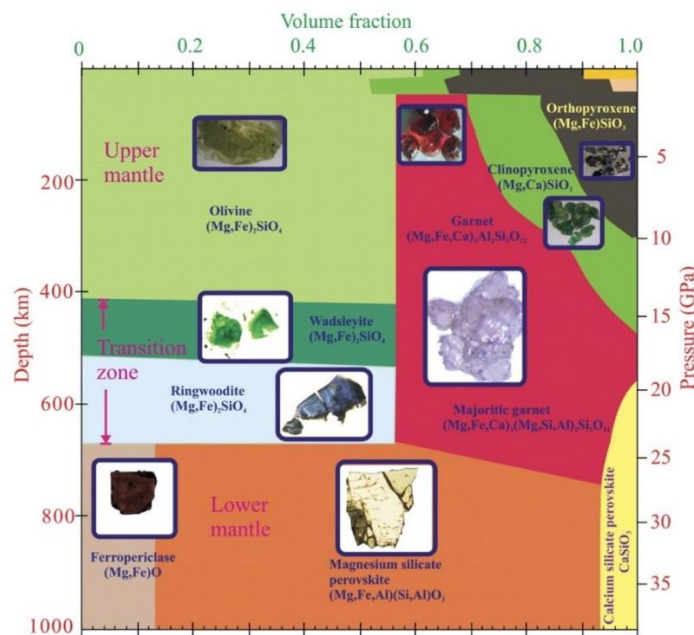


Fig. 2 : Fraction des minéraux majeurs composants le manteau terrestre (minéraux)

Les autres minéraux qui le composent sont le grenat (à partir de 80 km de profondeur), le clinopyroxène et l'orthopyroxène (qui disparaît à environ 300 km de profondeur) dans des proportions variables avec la profondeur. Ce manuscrit va se concentrer sur les 300 premiers kilomètres de la Terre, et plus distinctement sur la LAB (pour Lithosphere Asthenosphere Boundary ou limite entre la lithosphère et l'asthénosphère) et le début de l'asthénosphère. La lithosphère englobe la croûte terrestre ainsi que les premières dizaines de kilomètres du manteau supérieur. Il s'agit d'une zone chimiquement

appauvrie et mécaniquement rigide où le mécanisme de propagation de la température est la diffusion. L'asthénosphère correspond à la partie sous-jacente du manteau supérieur. Cette région est enrichie et ductile, et la température se propage par convection. Ces deux zones sont ainsi séparées par la limite lithosphère-asthénosphère (LAB) qui reste un concept très débattu dans la littérature (Schmerr, 2012). La LVZ (Low Velocity Zone) correspond à une zone d'atténuation des ondes sismiques (Schmerr, 2012 – fig.3) au niveau de l'asthénosphère, dont le toit pourrait correspondre à la LAB.

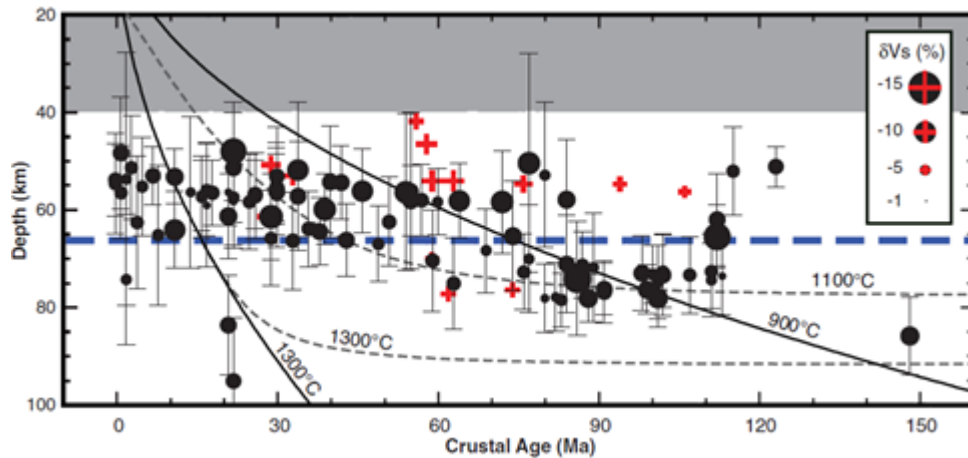


Fig. 3 : Corrélation entre la profondeur du toit de la LVZ et l'âge de la croûte océanique (Schmerr, 2011). La taille des symboles représente la magnitude de la perte de vitesse des ondes sismiques S. L'approfondissement du toit de la LVZ avec l'âge de la lithosphère est faible. La relation âge-profondeur ne peut être expliquée par aucun des modèles classiques de refroidissement de la lithosphère. Il ne s'agit ni d'un isotherme, ni d'une profondeur fixe, un constat qui alimente un débat soutenu au sein de la communauté géophysique internationale.

Si les délimitations du manteau et sa composition globale sont bien connues, des éléments tels que les volatiles sont très mal contraints. En effet, la solubilité des volatiles est dépendante de la pression, et ce qui arrive à la surface aura dégazé. Or, il faut savoir que le forage le plus profond a eu lieu en Russie avec une profondeur de 12 262 mètres. Si cette profondeur record est impressionnante, elle n'a qu'égratigné la surface de la Terre. De plus, il a été réalisé en milieu continental, ce qui n'a pas permis d'atteindre le manteau terrestre.

Dès lors, les méthodes pour obtenir des informations sur le manteau sont multiples. Cela va des chondrites, aux magmas générés au niveau du manteau (et tout ce qui peut être remonté par ceux-ci, tel que les xénolites, les inclusions, etc.), à l'érosion de partie exhumée par des zones de collisions, jusqu'aux méthodes géophysiques qui imagent l'intérieur de la Terre.

C'est cette dernière méthode qui va être au cœur de la problématique de cette thèse, et plus précisément la méthode magnétotellurique (Tikhonov, 1950 – Cagniard, 1953) qui image les conductivités électriques. Or, cette méthode nécessite d'avoir un point de comparaison pour déterminer ce qui est observé. Différentes hypothèses ont été avancées pour expliquer les conductivités électriques mesurées par Baba et al. (2006), Naif et al. (2013) ou Sarafian et al. (2015) pour ne citer que les études magnétotelluriques qui vont être discutées dans ce manuscrit. Et c'est là que les mesures de conductivités électriques en laboratoire prennent tout leur sens. Deux hypothèses sont mises en avant pour expliquer les fortes conductivités du manteau : la présence d'eau dans l'olivine ou l'existence de fusion partielle.

L'hypothèse d'un manteau hydraté, et plus particulièrement de l'olivine hydratée a été forte depuis les années 90 (Karato, 1990). En 2006, deux papiers contradictoires sont sortis dans la revue Nature avec des mesures de conductivités électriques de l'olivine hydratée. L'un confirmait l'hypothèse de Karato, à savoir Wang et al. (2006) sur des agrégats d'olivine, tandis que Yoshino et al. (2006)

montrait que les monocristaux d'olivine hydratée ne pouvaient expliquer les conductivités élevées du manteau. Mais des papiers plus récents, à savoir Poe et al. (2010) et Yang et al. (2012), ainsi que le modèle de Gardés et al. (2014) confirme que l'eau dans l'olivine n'explique pas les fortes conductivités électriques du manteau. C'est pourquoi l'étude de la conductivité électrique des liquides produits par la fusion partielle est l'objectif principal de ce manuscrit.

La fusion partielle à la profondeur de l'asthénosphère est rendue possible par la présence de volatiles dans le manteau qui vont abaisser le point de fusion de la péridotite sèche, c'est-à-dire qu'il sera possible de produire des liquides à de plus basse température. Ainsi, l'eau va abaisser le solidus de la péridotite d'une trentaine de degrés à 70 km de profondeur par tranche de 50 ppm H₂O (Katz et al., 2013 - Hirschmann et al., 2009). Si les solidus hydratés sont assez proches du solidus sec (Hirschmann et al., 2000), un autre volatile va lui avoir un effet important, à savoir le CO₂. La présence de fusion partielle dans le manteau a été montrée à travers des observations géochimiques (Yaxley et al., 1991; Rudnick et al., 1993; Simonetti and Neal, 2010; Collerson et al., 2010) et par la pétrologie expérimentale (Wyllie and Huang, 1975; Falloon and Green, 1990; Presnall and Gudfinnsson, 2005; Dasgupta and Hirschmann, 2006). L'influence du CO₂ sur le solidus de la péridotite a été montrée notamment par Dasgupta (2013) et l'effet combiné H₂O et CO₂ par Wallace and Green (1988). Mais si la présence de liquide est reconnue, l'influence des volatiles sur la conductivité électrique des liquides produits, et plus particulièrement le CO₂, est mal contrainte.

Les premières mesures électriques sur des liquides silicatés ont été réalisées par Barus and Iddings (1892) à pression atmosphérique. Depuis, de nombreuses études se sont intéressées à la conductivité électrique des liquides silicatés, et plus particulièrement du basalte (Presnall et al., 1972 - Tyburczy and Waff, 1983 – Pommier et al., 2008 et 2010 – Ni et al., 2011). L'effet de pression a également été étudié, avec, récemment, l'ajout de l'eau (Ni et al., 2011). Si la conductivité électrique du basalte commence à être bien connue, il reste quelques zones d'ombres sur les effets de température et de pression. En revanche, sur les liquides qui vont être produits par fusion d'une péridotite riche en H₂O et CO₂, les mesures manquent cruellement. Gaillard et al. (2008) et Kojima et al. (2008) ont produit des mesures sur les carbonates fondus riches en alcalin à pression atmosphérique, Yoshino et al. (2010 et 2012) ayant réalisé leurs mesures sur 2 carbonates pauvres en alcalins à 3 GPa. Mais les effets de pressions et de températures (pour les études sous pressions) sont peu contraints. De plus, l'effet de l'eau est inconnu, tout comme la conductivité électrique de liquides intermédiaires entre carbonates et silicates. En effet, ce sont ces liquides qui vont principalement être produit dans le manteau, à mi-chemin entre un carbonate et un basalte, avec des teneurs en silice et en CO₂ compris entre 10 et 40 pds%.

C'est pourquoi, un protocole expérimental en piston cylindre a été développé pour mesurer les liquides très conducteurs et riche en volatiles à des pressions et températures du manteau. Les liquides carbonatés à basaltiques ont été étudiés, afin de mettre en évidence les effets de la température, de la pression et de la composition chimique.

Références

- Baba K., Chave A. D., Evans R. L., Hirth G. and Mackie R. L. (2006) Mantle dynamics beneath the East Pacific Rise at 17°S: Insights from the Mantle Electromagnetic and Tomography (MELT) experiment, *J. of Geophys. Res.* **111**.
- Barus C. and Iddings J.P. (1892) Note on the change of electric conductivity in rock magmas of different composition on passing from liquid to solid, *Amer. J. Sci.*, 3rd ser., **44**, 242-249.
- Collerson K.D., Williams Q., Ewart A.E. and Murphy D.T. (2010) Origin of HIMU and EM-1 domains sampled by ocean island basalts, kimberlites and carbonatites: The role of CO₂-fluxed lower mantle melting in thermochemical upwellings. *Phys. Earth Planet. Inter.* **181**, 112-131.
- Dasgupta R. and Hirschmann M.M. (2006) Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature* **440**, 659–662.
- Dasgupta R., Mallik A., Tsuno K., Withers A.C., Hirth G. and Hirschmann M.M. (2013) Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature* **493**, 211–215.
- Falloon T.J. and Green D.H. (1990) Solidus of carbonated fertile peridotite under fluid-saturated conditions. *Geology* **18**, 195-199.
- Gaillard F., Malki M., Iacono-Marziano G., Pichavant M. and Scaillet B. (2008) Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science* **322**, 1363-1365.
- Gardés E., Gaillard F. and Tarits P. (2014) Toward a unified hydrous olivine electrical conductivity law, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **15**, 4984-5000.
- Hirschmann M.M., (2000) Mantle solidus: experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **1**.
- Hirschmann M.M., Tenner T., Aubaud C. and Withers A.C. (2009) Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Phys. Earth Planet. Int.* **176**, 54–68.
- Karato S. (1990) The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature* **347**, 272–273.
- Katz R.F., Spiegelman M. and Langmuir C.H. (2003) A new parameterization of hydrous mantle melting, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **4**, 1073.
- Kojima T., Miyazaki Y., Nomura K. and Tanimoto K. (2008) Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ and methods for their estimation. *J. Electrochem. Soc.* **155**, 150-156.
- Naif S., Key K., Constable S. and Evans R. L. (2013) Melt-rich channel observed at the lithosphere–asthenosphere boundary, *Nature* **495**, 356-359.
- Ni H., Keppler H. and Behrens H. (2011) Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol* **162**, 637-650.

- Pommier A., Gaillard F., Pichavant M. and Scaillet B. (2008) Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **113**.
- Pommier A., Gaillard F., Malki M. and Pichavant M. (2010) Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts. *Am. Min.* **95**, 284-291.
- Presnall D.C., Simmons C.L. and Porath H. (1972) Changes in Electrical conductivity of a synthetic basalt during melting, *J. of Geophys. Res.* **77**, 5665-5672.
- Presnall D.C. and Gudfinnsson G.H. (2005) Carbonate-rich melts in the oceanic low velocity zone and deep mantle. In: Foulger, G.R., Natland, J., Presnall, D.C., Anderson, D.L. (eds) *Plates, Plumes, and Paradigms*. Geol. Society of America, Special Papers **388**, 207-216.
- Poe B.T., Romanoc C., Nestolad F. and Smythe, J.R. (2010) Electrical conductivity anisotropy of dry and hydrous olivine at 8 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* **181**, 103–111.
- Rudnick R.L., McDonough W.F. and Chappell B.W. (1993) Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: Petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 463-475.
- Sarafian E., Evans R. L., Collins J. A., Elsenbeck J., Gaetani G. A., Gaherty J. B., Hirth G. and Lizzaralde D. (2015) The electrical structure of the central Pacific upper mantle constrained by the NoMelt experiment, *Geoch. Geophys. Geosyst.* **16**, 1115-1132.
- Schmerr N. (2012) The Gutenberg discontinuity: melt at the lithosphere-asthenosphere boundary, *Science* **335**, 1480–1483.
- Simonetti A. and Neal C.R. (2010) In-situ chemical, U-Pb dating, and Hf isotope investigation of megacrystic zircons, Malaita (Solomon Islands): Evidence for multi-stage alkaline magmatic activity beneath the Ontong Java Plateau. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 251-261.
- Tikhonov A.N. (1950) The determination of the electrical properties of deep layers of the earth's crust. *Dokl Acad Nauk SSR* **73**, 295–297 (en Russe).
- Tyburczy J.A. and Waff H.S. (1983) Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: geophysical significance and implications for charge transport and melt structure. *J. Geophys. Res.* **88**, 2413-2430.
- Wallace M.E. and Green D.H. (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* **335**, 343–346.
- Wang D., Mookherjee M., Xu Y. and Karato S. (2006) The effect of water on the electrical conductivity of olivine, *Nature* **443**.
- Wyllie P.J. and Huang W.L. (1975) Influence of mantle CO₂ in generation of carbonatites and kimberlites. *Nature* **257**, 297-299.
- Yaxley G.M., Crawford A.J. and Green D.H. (1991) Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 305-317.
- Yoshino T., Matsuzaki T., Yamashita S. and Katsura T. (2006) Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere, *Nature* **443**.

Yoshino T., Laumonier M., McIsaac E. and Katsura T. (2010) Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 593–602.

Yoshino T., McIsaac E., Laumonier M. and Katsura, T. (2012) Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite. *Phys. Earth Planet. Inter.* **194–195**, 1–9.

Zhang B, Yoshino T., Wu X., Matsuzaki T., Shan S. and Katsura T. (2012) Electrical conductivity of enstatite as a function of water content: Implications for the electrical structure in the upper mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.* **357-358**, 11–20.

Chapitre II

Techniques expérimentales et analytiques

Ce chapitre se compose d'une présentation des matériaux de départ et d'une description des divers instruments et méthodes analytiques utilisés dans les chapitres III, IV et V.

La première partie est donc un état des lieux des échantillons et de leurs préparations. Une rapide description technique des possibilités des différents outils expérimentaux composent la seconde partie. Enfin la troisième partie revient rapidement sur les méthodes d'analyses. La spectroscopie d'impédance est développée en profondeur, tout comme les préparations d'échantillons, qui sont généralement moins détaillés dans les articles.

A. Matériaux de départ

Les échantillons naturels

Le basalte utilisé dans les chapitres IV et V est un basalte de ride océanique (MORB ou mid-ocean ridge basalt) dragué au fond des océans au niveau de la dorsale Atlantique (Javoy and Pineau, 1991 et fig.1). La particularité de ce basalte est d'être enrichie en volatile. Il est saturé en CO_2 et H_2O , c'est-à-dire 0.6wt% H_2O et 500 ppm CO_2 , ce qui correspond à la solubilité de ces volatiles au niveau de la dorsale.

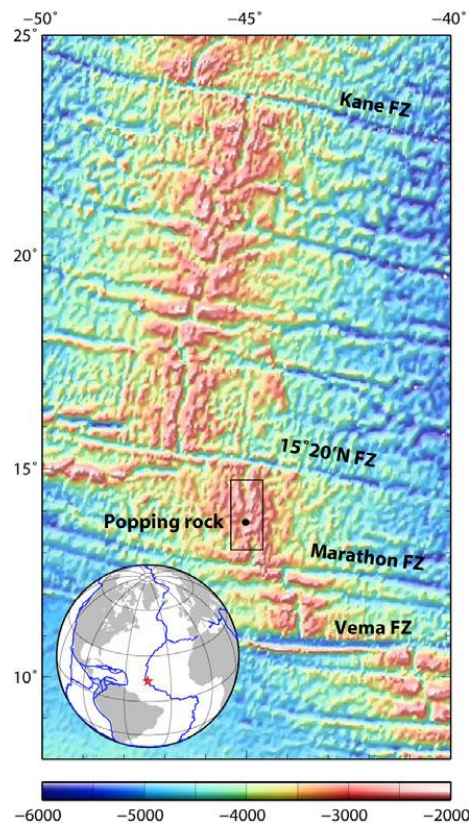


Fig. 1 : Carte de la localisation de la Popping Rock (<http://poppingrocks.whoi.edu/location/>)

La dolomite et la calcite utilisées sont également des roches naturelles. La calcite est ici du marbre de Carrare, et la dolomite provient des Alpes.

Les oxydes & produits synthétiques

Une partie des échantillons utilisés dans les chapitres III et IV sont naturels. Le reste est un mixe avec des oxydes, voir juste des oxydes. Avant de réaliser les compositions, une première étape de déshydratation des poudres à 300°C a été effectuée pour minimiser la présence d'eau. Cette étape est particulièrement importante, notamment pour les carbonates de sodium et de potassium qui sont fortement hygroscopique. Les poudres sont par la suite stockées en étuve à 120°C (température à laquelle l'eau n'est plus sous forme liquide).

B. Les techniques expérimentales

Les pré-synthèses : four et autoclave

a. Préparation de verre sec

Pour la Popping Rock, une fusion de 2h à 1400°C dans un creuset en platine permet d'obtenir un verre sec. La fusion s'effectue dans un four à 1 atmosphère pouvant monter à 1600°C. La roche est tout d'abord broyée finement afin de faciliter la fusion et obtenir un liquide homogène rapidement. Cette étape est d'autant plus importante qu'à haute température, l'utilisation prolongée d'un creuset en platine facilite les pertes en fer au sein de l'échantillon.

Pour le cas de la Popping Rock, étant riche en volatiles, à 1 atmosphère l'eau et le CO₂ contenue dans le basalte deviennent insoluble. Il en résulte un important épisode de nucléation qui peut avoir pour conséquence de faire déborder du creuset. Il est donc nécessaire de soit utilisé un double creuset, soit de faire une chauffe graduelle de la poudreuse pour commencer à dé-volatiliser l'échantillon.

A la fin de la fusion, le liquide magmatique est trempé par immersion du bas du creuset dans l'eau. Le verre obtenu est ensuite broyé finement. Il servira soit à réaliser des mesures électriques sur la composition sèche, soit à faire des hydratations en capsule.

b. Protocole pour l'hydratation de verre en autoclave

Les verres hydratés sont réalisés à partir de poudre sèches (partie précédente), auquel une quantité définie d'eau déminéralisée est ajoutée. Les synthèses sont réalisées en capsules Au₈₀Pd₂₀ qui permet de travailler à des températures allant jusqu'à environ 1400°C (fig. 2, Okamoto & Massalski, 1985) à 1 atm tout en limitant les pertes en fer.

Les capsules sont donc des tubes Au₈₀Pd₂₀ coupés, nettoyés à l'HCl afin d'éliminer les éventuelles graisses d'usinages, puis à l'eau déminéralisé, avant de recuire les tubes à la limite du point de fusion afin de rendre le métal plus malléable. Les tubes sont soudés à l'arc d'un côté, chargé, puis fermé par une nouvelle soudure à l'arc. Le chargement s'effectue par une pesée de la capsule, afin de connaître son poids. Ensuite la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation est injectée grâce à une micro-seringue (capacité 10 µL) dans le fond de la capsule. La poudre est pesée et ajoutée par-dessus. Mettre l'eau au fond de la capsule empêchera son évaporation lors de la soudure fermant la capsule. Afin de diminuer les chances de perte d'eau, il est possible de congeler l'eau à l'aide d'azote liquide en contact avec le bas de la capsule. Après soudure, le poids de la capsule est vérifié afin de déterminer si une perte en eau a eu lieu. Enfin, l'étanchéité de la capsule est évaluée par l'immersion dans un bain d'huile à 200-300°C. La présence d'air s'échappant de la capsule (sous la forme d'un petit chapelet) est la preuve d'une capsule ouverte.

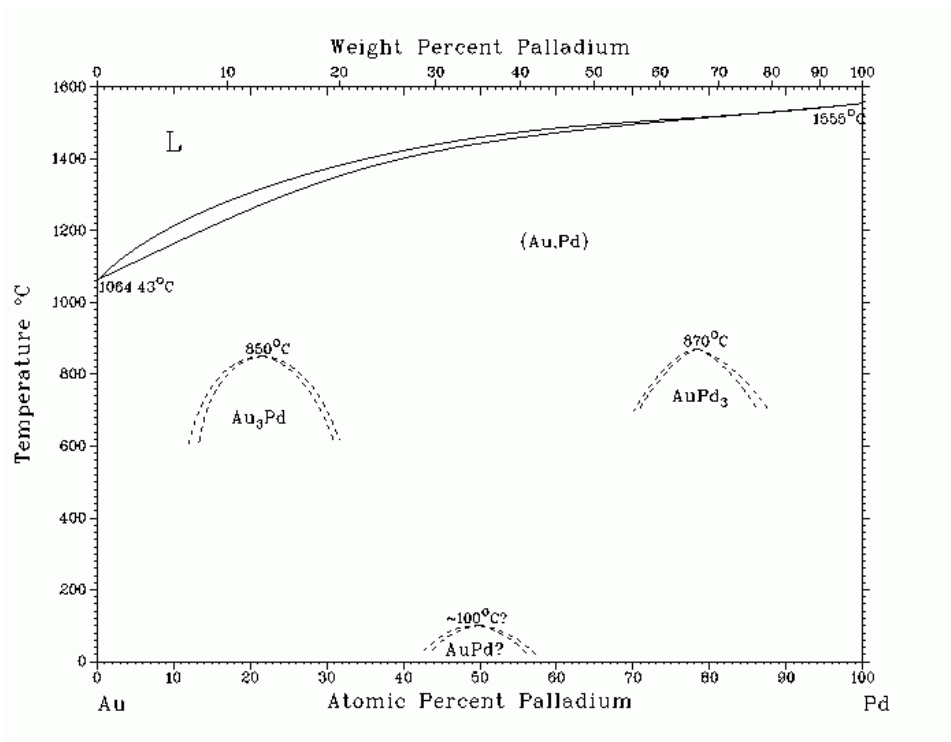


Fig. 2 : diagramme de phase Au-Pd (Okamoto & Massalski, 1985)

Les synthèses sont réalisées en autoclave à chauffage interne à trempe rapide. Il y a 2 autoclaves de ce type à l'ISTO, le gros Bleu (GB) et le gros Vert (GV). Ils ont les mêmes caractéristiques techniques. Il est possible de réaliser des expériences jusqu'à 1200°C et 4 kbar en routine. Les expériences à 1200°C sont réalisées dans des fours Molybdène avec une régulation de la température par thermocouples de type-S (Pt / Pt₉₀Rh₁₀) qui peuvent être utilisés entre 0 et 1550°C. Pour des expériences à température inférieure à 1000°C, il est possible d'utiliser des fours Kanthal avec une régulation de la température par thermocouple de type S ou de type-K (Chromel /Alumel) qui s'utilise entre 0 et 1100°C. Il est possible dans ces autoclaves de contrôler les conditions d'oxydo-réductions en contrôlant la fugacité en hydrogène (fH_2) durant l'expérience. Les synthèses ont été réalisées dans un four en Mo à 1200°C et pression de saturation du verre pour la teneur en eau désirée, pendant 24h, sans contrôle particulier de la fO_2 et avec une trempe rapide.

Le piston cylindre

Le protocole utilisé (fig.3) pour les mesures de conductivités électriques est similaire à Sifré et al., (2014). La composition étudiée est compactée pour obtenir un pellet de 5 mm de diamètre. Il est également possible d'utiliser un cylindre de roche. Un trou de 1mm de diamètre est percé en son centre. Au centre du pellet, un cylindre de platine d'1 mm de diamètre et de hauteur de l'échantillon est inséré, et une feuille de platine vient entourer l'échantillon. Ils serviront respectivement d'électrode interne et externe. Au-dessus de l'échantillon, il y a donc un disque d'alumine, un cylindre de MgO de 4.5 mm de haut, puis un cylindre de Nickel. Ce cylindre servira à faire le contact entre l'électrode externe, et 2 fils amené par le thermocouple, tandis que les 2 autres fils du thermocouple viendront faire le contact avec l'électrode interne. L'ensemble de la cellule placé dans un assemblage piston cylindre avant d'être mis en pression et en température au sein d'un piston cylindre.

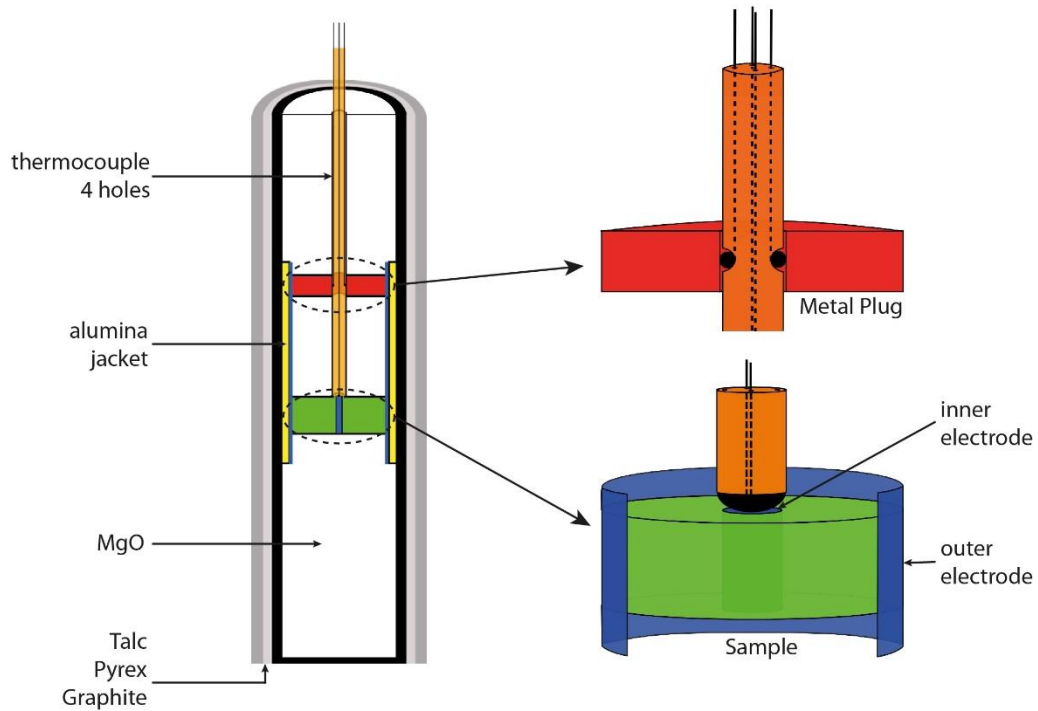


Fig.3 : assemblage piston cylindre pour réaliser des mesures de conductivité électriques en 4 fils.

Le piston cylindre (Fig. 4 et 5) est un outil expérimental apparu dans les années 60 (Boyd and England, 1960) afin de réaliser des expériences sur les équilibres de phases en pression et température. Il s'agit d'un dispositif assez simple, composé d'un piston, une enclume (ou bombe) et une contre pression. L'enclume bénéficie d'un système de refroidissement. La pression est une pression solide administrée par pression d'huile sur le piston. La pression étant décrite de la manière suivante :

$$P = F/S \quad (1)$$

La pression P (Pa ou $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-2}$) correspond donc à l'application d'une force F (kg.m.s^{-2}) sur une surface S (m^2).

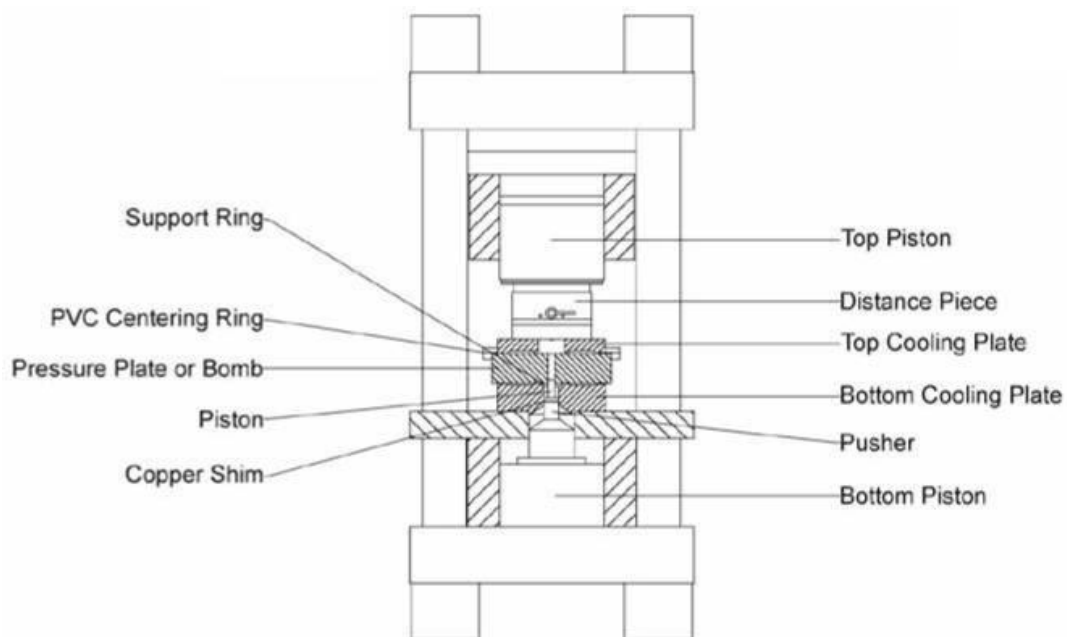


Fig. 4: schéma technique du piston cylindre de type Bristol (Charles Clapham, Université de Bristol)

En considérant la petite surface d'un piston et la grande surface où la pression d'huile est appliquée, la faible force appliquée à la surface de l'huile est décuplée à la surface du piston. Le piston permet donc de travailler à des pressions allant de 0.5 GPa à 2 GPa en $\frac{3}{4}$ de pouces et des pressions comprises entre 1 et 4 GPa en $\frac{1}{2}$ pouces.

Les températures de travail actuelles sont comprises entre 600°C et 2000°C. A l'Isto, le champ est restreint à 1600°C maximum. En effet, seul sont utilisés les thermocouples de type-B (Platine + Rhodium 6 et 30%), ayant une utilisation optimal jusqu'à 1600°C, et pauvre une précision au-delà. Pour réaliser des expériences à des températures supérieur, il est nécessaire d'utiliser d'autres éléments, tel que le tungstène et le rhénium (thermocouples de type-C, W + Re 5% et 26%). Les assemblages utilisés sont constitués de 3 épaisseurs, composées de talc, pyrex et graphite (fig. 4). Le graphite tient ici la fonction de four. Un courant électrique circule dans le graphite, et par effet joule, l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Cette chaleur est mesurée par le thermocouple, relié à un eurotherme qui va réguler le l'intensité et la puissance courant injecter pour atteindre la température désiré. Le Pyrex joue un rôle de réfractaire et il permet lorsqu'il devient ductile d'avoir une pression quasi isostatique. Enfin le rôle du talc est de servir de lubrifiant au sein de l'enclume. Mais il résulte tout de même des frictions. Il est donc nécessaire d'appliquer un facteur de correction :

$$\%F = \left(\frac{P_{app}}{P_{samp}} - 1 \right) \times 100 \quad (2)$$

avec F le pourcentage de correction sur la pression dû à la friction (McDade et al., 2002), P_{app} est la pression appliqué sur l'assemblage et P_{samp} est la pression que subit l'échantillon. McDade et al. ont montré qu'une correction de 3.6% était nécessaire sur des assemblages $\frac{3}{4}$ de pouces en talc pour un intervalle de pression compris entre 1.0 et 1.5 GPa et de 1000°C – 1160°C pour les températures. Le principal défaut du talc est la possible diffusion d'H au sein de l'assemblage, ce qui peut également causer des infiltrations de C (Brooker et al., 1998).



Fig. 5 (photo piston cylindre) et assemblage piston cylindre.

Le choix de l'assemblage dépend essentiellement des conditions expérimentales, et principalement celle de la température. Le sel (NaCl) à la place du talc est le candidat montrant les coefficients de frictions les plus faible (de l'ordre de 3% sur des assemblages $\frac{1}{2}$ pouces), mais il ne permet pas de réaliser des expériences à hautes températures. Au contraire, les assemblages où le talc est remplacé par du BaCO₃

permettent de travailler à haute température, mais semble présenter des corrections plus importante sur la pression (9% sur des assemblages ½ pouces entre 1000°C-1600°C et 1.5-3.2 GPa). L'idéal est de réaliser des expériences d'équilibre de phase où de fusion pour vérifier que la pression est bien celle souhaité. Dans le chapitre 4, la figure 3 montre clairement que le point fusion de la dolomite à 3GPa et 1300-1315°C obtenue à l'Isto est consistant avec l'étude de Wyllie and Lee (1998) et les points de fusion de la calcite à 1 GPa (1416-1423°C) et 3 GPa (1542-1558°C) sont robustes face à l'étude de Suito et al. (2001).

C. Techniques Analytiques

Spectroscopie d'impédance

a. La conductivité électrique

La conductivité électrique se mesure en siemens par mètre et est symbolisé σ . Elle est l'inverse de la résistivité électrique ρ (en $\Omega.m$).

$$\sigma = 1/\rho \quad (3)$$

Elle détermine l'aptitude d'un porteur de charge à diffuser dans un milieu ou dans le cas de spectroscopie d'impédance, l'aptitude d'un porteur de charge à diffuser suite à l'application d'un potentiel électrique.

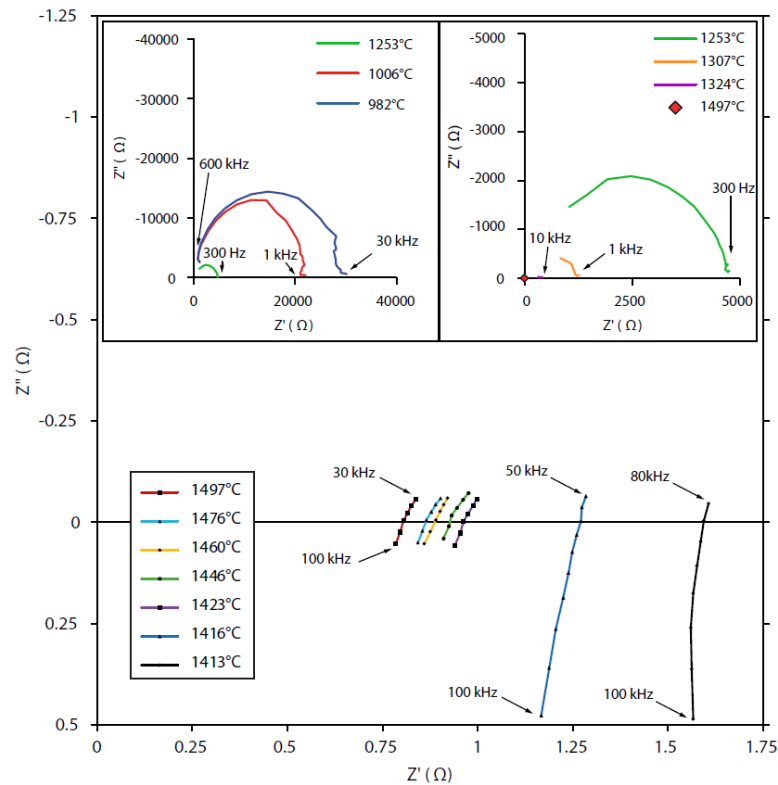


Fig. 6 : Spectre d'impédance pour un carbonate à différentes températures. Les spectres du haut représentent un régime de capacitances et les spectres du bas un régime d'inductance.

La conductivité électrique donc acquise grâce à l'impédance complexe. L'introduction de l'impédance avec l'ingénierie électrique a débuté avec Olivier Heaviside en 1880, suivit d'A.E. Kennelly et C.P. Steinmetz qui ont développé la représentation complexe. Les gens qui ont travaillé dans ce champ d'application ont alors ploté l'immittance, c'est-à-dire la combinaison entre l'admittance et l'impédance, dans un plan complexe avec la fréquence comme variable implicite. Admittance étant l'inverse de l'impédance, et l'impédance la mesure de l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant alternatif sinusoïdal.

L'acquisition des données de conductivité électrique se fait se fait grâce l'acquisition de la résistance d'un échantillon à partir un spectromètre d'impédance (Solartron 1260 impedance/gain-phase Analyzer. Il permet de travailler à des fréquences comprises entre 10 μ Hz et 32 MHz avec une précision de 0.1% sur les mesures. Elle permet d'obtenir un spectre d'impédance, qui correspond à l'ensemble l'impédance complexe pour chaque fréquence (fig.6).

L'impédance complexe Z est représentée par une partie réelle Z' et une partie imaginaire Z'' :

$$Z = Z' - jZ'' \quad (4)$$

La partie réelle correspond à la résistance R (en Ω) et la partie imaginaire peut être interprétée de 2 manières. Si elle est négative, il s'agira d'un régime de capacitance, et si elle est positive, ce sera un régime d'inductance. La figure 7 permet de mieux visualiser ce qui est observer en figure 6, à savoir une projection du spectre d'impédance en 3D qui dépend de l'impédance complexe et de la fréquence.

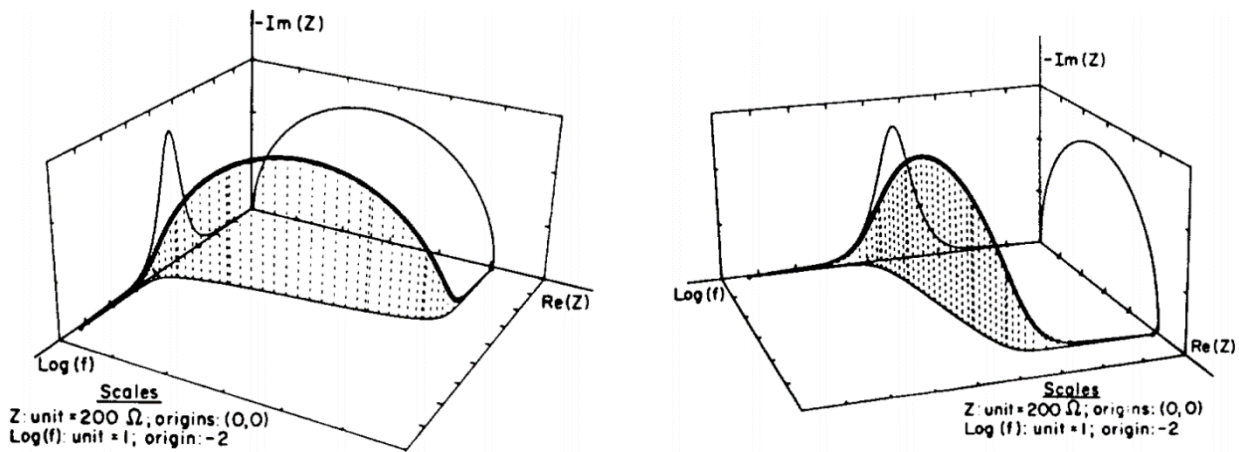


Fig. 7: Visualisation 3D du spectre d'impédance, Macdonald et al. (1981).

Toutes les mesures ont été effectuées avec un protocole en 4 électrodes. Couramment utilisé en science de matériaux, ce n'est pas encore le cas en géologie. L'utilité de par rapport à un protocole en 2 électrodes a déjà été démontré par Pommier et al. (2010) et la pertinence pour des mesures sur des liquides très conducteurs par Gaillard et al. (2008).

b. Interprétation

Pour déterminer la conductivité électrique à partir de la résistance de l'échantillon, la connaissance de la géométrie de l'échantillon est nécessaire :

$$\sigma = 1/G_R \quad (5)$$

avec σ la conductivité électrique (S.m^{-1}), G le facteur géométrique (m) et R la résistance de l'échantillon (Ω).

Les mesures de résistance sont opérées avec une configuration coaxiale (fig.3), à savoir un cylindre percé en son centre. Pour décrire le facteur géométrique, il est nécessaire d'utiliser la formule de la diffusion dans un cylindre décrite par Crank (1975) :

$$G = \frac{2\pi h}{\ln(r_{out}/r_{in})} \quad (6)$$

avec r_{out}/r_{in} le ratio du rayon externe de l'échantillon sur son rayon interne et h la hauteur de l'échantillon (m).

Le passage de la résistance à la conductivité électrique se fera donc de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{\ln(r_{out}/r_{in})}{2\pi h R} \quad (7)$$

En utilisant une loi d'Arrhenius, il est possible de ressortir 2 paramètres, l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a - P\Delta V}{RT}\right) \quad (8)$$

avec σ la conductivité électrique en S.m^{-1} , σ_0 le facteur pré-exponentiel, également (S.m^{-1}), E_a l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits et T la température (K).

L'enthalpie d'activation est déterminée de la manière suivante :

$$H_a = -\frac{d(\ln(\sigma))}{d(T^{-1})} \times R \quad (9)$$

Le facteur pré-exponentielle est déduit grâce à E_a :

$$\ln \sigma_0 = \ln \sigma(T) + \frac{H_a}{RT} \quad (10)$$

Ces 2 paramètres permettent de prédire la conductivité électrique d'un échantillon en fonction de la température.

L'enthalpie d'activation peut être écrite de la façon suivante :

$$H_a = E_a + P \cdot \Delta V \quad (11)$$

avec E_a l'énergie d'activation (J.mol^{-1}), P la pression (bar) et ΔV le volume d'activation ($\text{J.bar}^{-1}.\text{mol}^{-1}$).

Il est donc possible pour des expériences réalisées à différentes pressions, de dégager le volume d'activation, et donc de prédire l'énergie d'activation en fonction de la pression, et donc la conductivité électrique en fonction de la pression et de la température.

MEB et Sonde

Les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage (MEB) après expérience, notamment pour déterminer les facteurs géométriques de la cellule électrique, mais également pour mettre en lumière d'éventuelles fuites ou une mauvaise mise en place d'une partie du protocole durant l'expérience. En bref, observer s'il y a des artefacts qui pourraient invalider l'expérience.

Les roches de départ et les échantillons après expériences ont également été analysés à la microsonde électronique. Les analyses ont été faites en défocalisées avec un spot de 5 ou 10 μm pour obtenir la composition moyenne des échantillons.

Infrarouge

Les mesures infrarouges sont réalisés sur des doubles polis, c'est-à-dire que l'échantillon analysé est poli de afin d'obtenir 2 faces sans trop de rayures et parallèles. L'épaisseur est variable, en fonction de la longueur d'onde que l'on veut analyser. Il est possible de mesurer la teneur en eau à la longueur d'onde 3530 cm^{-1} , qui correspond à la vibration d'élongation de la fondamentale de l'eau, si l'échantillon est suffisamment fin ou peu saturé en H_2O . Sur des échantillons plus épais, les longueurs d'ondes à 4500 et 5200 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations d'élongation d' OH^- et de l'eau moléculaire peuvent être utilisées. Il faudra alors additionner les quantités d'eau trouvées pour ces 2 longueurs d'ondes.

Analyseur élémentaire

L'analyseur élémentaire (AE) CHNS permet de quantifier les quantités de C, H, N et S dans un échantillon. Il a été utilisé pour déterminer les teneurs en C et H dans les échantillons du chapitre 4, donc de CO_2 et H_2O . Le principal avantage de l'AE est donc d'évaluer les quantités de CO_2 et H_2O pour des échantillons non calibré en infrarouge ou non vitreux. La principale limite est que pour avoir une grande précision, il faut soit mesurer de grandes quantités d'échantillons, soit réaliser des mesures sur des échantillons riche en volatiles. Hors, après une expérience en piston cylindre, la faible quantité d'échantillon récupéré ne permet pas de réaliser plusieurs mesures sur un même échantillon.

La première étape d'utilisation de l'AE est la calibration de la machine. Il est nécessaire d'utiliser un calibrant, une composition en C-H-N-S connu, qui va être placé dans une capsule en étain. Il faut donc mesurer le poids de la capsule, pour connaître le poids du calibrant sur le poids total, et il sera ainsi possible d'avoir en poids% les quantités de C-H-N-S du calibrant. La mesure est donc effectuer par ignition de la capsule à 1200°C . Un flux d'Hélium permet d'envoyer les éléments pour être analysé avec un spectromètre. Plusieurs poids de ce calibrant sont testés, notamment de très faibles quantités (moins de 1 mg). En effet, pour avoir une bonne précision, il est nécessaire d'avoir mesuré une quantité plus faible et plus forte que celle de l'échantillon. Hors, les poudres de calibrations sont très riches en C et H. Il est donc indispensable de mesurer des quantités très faible de calibrant étant donné les faibles quantités dans les échantillons.

Pour les mesures sur le matériel de départ et sur les échantillons, les poudres sont chargées dans des capsules en étain avec une petite quantité de pentoxyde de vanadium qui va avoir un effet de fondant,

car à 1200°C, les échantillons ne fondent pas totalement. Le poids du pentoxyde de vanadium est bien évidemment mesurer pour qu'il ne soit pas pris en compte dans le poids de l'échantillon. Une précision de l'ordre de 1 poids% a été observée sur les mesures d'échantillons contenant plus de 10 poids% de CO₂ ou H₂O, ce qui reste acceptable.

Références

- Boyd F.R. et England J.L. (1960) Apparatus for phase equilibrium measurements at pressures of up to 50 kbars and temperatures to 1750°C. *Journal of Geophysical Research* **65**, 741-748.
- Brooker R., Holloway J.R. et Hervig R. (1998) Reduction in piston-cylinder experiments: The detection of carbon infiltration into platinum capsules. *Am. Min.* **83**, 985-994.
- Crank J. (1975) *The Mathematics of Diffusion*. 2nd edition, 414 p. Clarendon Press, Oxford.
- Javoy M. et Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 ° N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Plan. Sc. Lett.* **107**, 598-611.
- Mcdade P., Wood B.J., Westrenen W.V., Brooker R., Gudmundsson G., Soulard H., Najorka J. et Blundy J. (2002) Pressure corrections for a selection of piston-cylinder cell assemblies. *Miner. Mag.* **66**, 1021-1028.
- Macdonald J.R., Schoonman J. and Lehnen A.P. (1981) Three dimensional perspective plotting and fitting of immittance data, *Solid State Ionics* **5**, 137-140.
- Okamoto H. et Massalski T. B. (1985) The Au-Pd (Gold-Palladium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6**, 229-235.
- Peccerillo A., Poli G. et Serri G. (1988) Petrogenesis of orenditic and kamafugitic rocks from central Italy. *Can. Mineral.* **26**, 45-65.
- Suito K., Namba J., Horikawa T., Taniguchi Y., Sakurai N., Kobayashi M., Onodera A., Shimomura O. et Kikegawa T. (2001) Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature. *Am. Mineral.* **86**, 997-1002.
- Wyllie P.J. and Lee W., (1998). Model System Controls on Conditions for Formation of Magnesiocarbonatite and Calciocarbonatite Magmas from the Mantle. *J. Petrol.* **39**, 1885-1893.

Chapitre III

Conductivités électriques des carbonates

Ce chapitre porte sur l'étude des carbonates liquides. Ce sont des liquides complètement dépolymérisés qui vont contenir entre 40 et 50 pds% de CO₂.

La première partie revient sur les mesures de conductivités électriques ainsi que l'intérêt du protocole en 4 fils pour les liquides très conducteurs, avant de finir sur la détection du liquidus avec la conductivité électrique.

De la deuxième partie découle les mesures de conductivité électrique avec l'impact de la composition chimique, de la température et de la pression sur la conductivité électrique, ainsi que sur les paramètres arrhéniens. Le volume d'activation globale pour les carbonates est également calculé.

Enfin la troisième partie revient plus en profondeur sur ces impacts. Le parallèle entre la conductivité électrique et la viscosité pour les liquides ioniques est discutée et une équation les reliant est proposée. Ainsi, il est montré une très bonne corrélation entre les différentes études sur la viscosité des carbonates et cette étude sur la conductivité électriques de ces derniers. Pour finir, une application géophysique sous les cratons est proposée.

Il a été publié dans Chemical Geology (2015, **418**, p. 189-197).

Effects of temperature, pressure and chemical compositions on the electrical conductivity of carbonated melts and its relationship with viscosity

David Sifré, Leïla Hashim and Fabrice Gaillard.

Université d'Orléans, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), Unité mixte de recherche (UMR) 7327, 45071 Orléans, France.

Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)/ISTO, UMR 7327, 45071 Orléans, France.

Bureau des Recherches Géologiques et Minières, ISTO, UMR 7327, BP 36009, 45060 Orléans, France.

Abstract

Carbonated melts constitute a key medium in the global deep carbon cycle: their impact on the geochemical signature of deep rocks is well studied because of their role as metasomatic agents in the deep mantle. However, their physical properties and in particular their electrical conductivity at high temperature and high pressure remains poorly constrained. In this study, we investigated the effect of chemical composition on the electrical conductivity of carbonated melts. We characterized this effect for various temperatures (1000-1700°C) and pressures (1 to 4 GPa). Measurements show a very high electrical conductivity ($>100 \text{ S.m}^{-1}$) with weak temperature, pressure and chemical composition dependence. Carbonated melts are five orders of magnitude more conductive than mantle olivine, and up to two orders of magnitude more conductive than basalts at similar T and P. The electrical conductivity of molten carbonates follows an Arrhenius law and the different parameters were determined. A common activation volume was defined with $\Delta V = 0.275 \text{ J/bar}$. As a result, we are able to calculate the electrical conductivity for larger temperature and pressure ranges for the melt compositions considered here. By combining the Nernst-Einstein and Eyring equations, a remarkably simple correlation was established between electrical conductivity and viscosity. The viscosity of carbonated melts, which is a key parameter defining the rate of metasomatic fluids flowing in the earth's mantle, can therefore be calculated as a function of pressure and temperature.

We used these new data to interpret the high electrical conductivity recently observed in the mantle under the Brazilian craton. The anomalously elevated conductivity most likely images the process of lithospheric rejuvenation involving 0.03 to 0.2 % of carbonated melt.

A. Introduction

Melting in the Earth's mantle due to CO_2 has long been proved by geochemical observations (Yaxley et al., 1991; Rudnick et al., 1993; Walter et al., 2008; Simonetti and Neal, 2010; Collerson et al., 2010), and experimental petrology (Wyllie and Huang, 1975; Falloon and Green, 1990; Presnall and Gudfinnsson, 2005; Dasgupta and Hirschmann, 2006; Ghosh et al., 2014) on peridotitic and eclogitic rocks (Hammouda, 2003; Dasgupta et al., 2004). All these studies reported that carbon dioxide can strongly reduce mantle solidus temperature even at the very low concentration levels expected in the mantle. Carbonate melts are therefore expected in most of the P-T domains of the upper mantle, being merely confined by redox boundaries marking the diamond stability field (Rohrbach and Schmidt 2011; Stagno et al., 2013).

Their physical properties are much less known (Jones et al., 2013), in particular their electrical conductivity. Existing data were obtained at low pressure (Gaillard et al., 2008; Kojima et al., 2008) on alkali-rich carbonate melts or at high pressure (Sifré et al., 2014) and on alkali-free carbonate melts with poorly defined temperature and pressure dependence (Yoshino et al., 2010, 2012). Gaillard et al. (2008) showed that carbonated melts are five orders of magnitude more conductive than mantle olivine, and up to three orders of magnitude more conductive than basalt at atmospheric pressure. This observation was corroborated by Sifré et al. (2014) at 3 GPa. However, in absence of systematic data on the effect of chemical composition, pressure and temperature on the conductivity of carbonated melts, it is difficult to quantitatively interpret mantle electrical properties.

In this study, we report measurements of electrical conductivities of dry and hydrous carbonated melts at HT (>1000°C) and HP (1 to 4 GPa) in a piston cylinder. We describe the effect of chemical composition, temperature and pressure on the electrical conductivity. We propose a calculation to predict the effect of T and P by using the Arrhenius parameters determined in this study. These new data provide a link between electrical conductivity and viscosity of carbonatic melts, with a remarkably simple equation. Finally, laboratory-based values and geophysical measurements are confronted allowing quantitative estimations of melt fraction below the Brazilian craton.

B. Material and methods

Starting material

Electrical conductivity measurements were performed on six different mixtures (Table 1 and 2): 5 dry carbonated melts (CO_2 ranging from 38 to 49 wt.%) and a hydrous carbonated melt ($\text{CO}_2 = 28$ wt.%; $\text{H}_2\text{O} = 8$ wt.%), the latter corresponding to fluid inclusion compositions found in diamonds (Klein-Ben David et al. 2009). To obtain these mixture, starting materials were natural calcite (CaCO_3), natural dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), natural magnesite (MgCO_3), potassium carbonate (K_2CO_3), sodium carbonate (Na_2CO_3), silicon dioxide (amorphous SiO_2), halite (NaCl) and brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). The starting materials were stored in an electrical oven at 120°C before use. Potassium and sodium carbonates were however previously dried at 250°C to ensure that they were fully dehydrated. Samples C and MC were cored from natural rocks (Carrara Marble and natural dolomite, Table 1) whereas the other mixtures were weighed in suitable amounts for the desired compositions (MK, CK, MN and MCKNw samples) and then cold pressed into pellets. For samples MK, CK and MN, a one to one molar ratio was respected, that is $\text{MgCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 = 1$ for MK, $\text{CaCO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3 = 1$ for CK and $\text{MgCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1$ for MN. Concerning composition MCKNw, a molar ratio of $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}) = 0.65$ was considered for the volatile content.

	dry					hydrous
Sample	C	MC	MK	CK	MN	MCNKw
SiO ₂	0.04 (0.04)	0.13 (0.20)	0.01	0.02	0.01	5.17
TiO ₂	-	-	0.02	0.00	0.02	0.02
Al ₂ O ₃	0.02 (0.02)	0.06 (0.05)	0.02	0.01	0.02	0.01
FeO	> 0.01 (0.01)	0.13 (0.10)	0.03	0.00	0.03	0.02
MgO	0.64 (0.02)	18.22 (0.27)	18.12	0.27	21.19	21.21
CaO	54.69 (0.35)	31.98 (0.85)	0.01	22.84	0.01	17.11
Na ₂ O	0.01 (> 0.01)	-	0.01	0.00	32.58	4.04
K ₂ O	0.01 (0.15)	-	42.34	39.30	0.01	14.57
MnO	0.01 (0.02)	0.07 (0.09)	0.01	0.00	0.02	0.01
P ₂ O ₅	0.04 (0.05)	0.02 (0.06)	0.02	0.02	0.03	0.30
NaCl	-	-	-	-	-	2.07
Total	55.46 (0.40)	50.61 (0.50)	60.59	62.45	53.92	64.52
CO ₂	44.54	48.81	39.41	37.55	46.08	28.03
H ₂ O	-	-	-	-	-	7.45

Table 1. Chemical compositions of the starting materials (wt%).

	dry						hydrous			
Sample	C		MC	MK	CK		MN	MCKNw		
P	1	3	3	3	1.3	3	3	2.2	3	4
SiO ₂	0.04 (0.02)	0.02 (0.09)	0.33 (0.10)	0.41 (0.12)	-	0.15 (0.10)	0.11 (0.04)	-	-	4.69 (0.15)
TiO ₂	-	0.04 (0.01)	0.04 (0.02)	0.02 (0.01)	-	0.01 (0.01)	0.02 (0.03)	-	-	0.04 (0.03)
Al ₂ O ₃	0.07 (0.02)	0.2 (0.04)	0.15 (0.05)	0.12 (0.06)	-	0.24 (0.08)	0.02 (0.02)	-	-	0.3 (0.10)
FeO	0.01 (0.02)	-	0.03 (0.03)	-	-	-	-	-	-	0.04 (0.04)
MgO	1.47 (0.10)	1.92 (0.30)	18.97 (0.93)	19.77 (0.92)	-	0.71 (0.13)	23.05 (0.60)	-	-	22.41 (0.79)
CaO	53.78 (0.28)	53.15 (0.42)	32.18 (1.21)	0.25 (0.12)	-	23.02 (0.80)	0.22 (0.06)	-	-	17.15 (0.51)
Na ₂ O	0.01 (0.01)	-	0.02 (0.01)	0.21 (0.05)	-	0.01 (0.01)	26.87 (0.74)	-	-	4.08 (0.69)
K ₂ O	0.03 (0.02)	0.02 (0.01)	0.04 (0.03)	36.21 (1.52)	-	37.64 (0.48)	0.02 (0.03)	-	-	13.03 (0.77)
MnO	0.02 (0.03)	-	0.01 (0.01)	0.03 (0.01)	-	0.08 (0.13)	0.02 (0.04)	-	-	0.02 (0.01)
P ₂ O ₅	0.02 (0.03)	0.04(0.06)	0.04 (0.06)	0.02 (0.02)	-	0.05 (0.02)	0.02 (0.02)	-	-	0.04 (0.03)
Cl-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.62 (0.12)
Total	55.46 (0.40)	55.39 (0.56)	51.81 (0.29)	57.04 (0.62)	-	61.91 (0.52)	50.35 (0.87)	-	-	62.42 (0.92)
CO ₂	44.54	44.61	48.19	42.96	-	38.09	49.65	27.91 (0.5)	28.05 (0.5)	27.16 (0.5)
H ₂ O	-	-	-	-	-	-	-	6.39 (0.5)	7.36 (0.5)	6.82 (0.5)

Table 2. Chemical analyses (in wt%) of the bulk systems after each experimental run. Compositions were determined by EMP and are given in wt%. Numbers in parentheses are uncertainties on the mean in wt%. Sample CK was lost after two electrical measurements during the experiment. Samples MCKNw at 2.2 and 3 GPa were lost during polishing. No EMP analyses were recovered for these three samples.

High-pressure conductivity measurements

Experiments were performed in ½-inch piston cylinders (graphite-Pyrex-talc assemblages) at pressures ranging from 1 to 4 GPa. These experiments were connected to a 1260 Solartron Impedance/Gain Phase Analyzer for the electrical conductivity measurements. Temperature was measured with a B-type thermocouple localized on top of the sample (Figures 1 and S1). The oxygen fugacity (fO_2) was not controlled during the measurements but the presence of the graphite furnace and molten carbonate samples should imply a fO_2 close to FMQ-2 (Stagno et al., 2013).

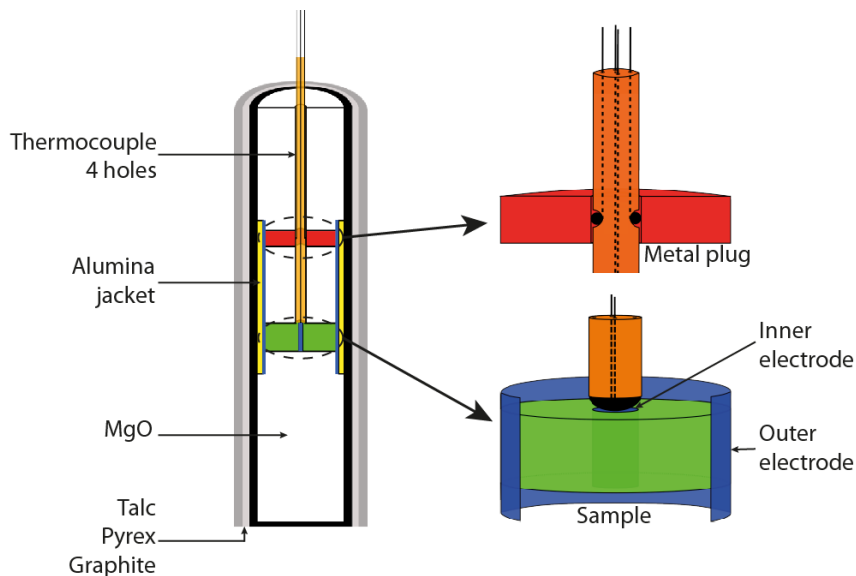


Fig. 1: Modified piston cylinder assembly for electrical conductivity measurements using a 4-wires configuration. The cored sample (in green) contains in its centre an inner electrode in platinum (in blue). A platinum foil (in blue) surrounds the sample, which extends upwards and downwards from the sample and corresponds to the outer electrode. The sample is sandwiched by machined MgO ceramics (in white). The electrode-sample assemblage is isolated from the graphite furnace by an Al₂O₃ jacket (in yellow). The 4-electrode wires are emplaced using a 4-hole Al₂O₃ tube (in orange). Two of these wires, i.e. the thermocouple, are in contact with the inner electrode, whereas the outer electrode is in contact with two other wires by means of a top Ni plug (in red).

A protocol used for measurements has been specifically developed for electrical conductivity measurements on highly conductive molten materials (Figure 1). A pseudo 4-wire configuration was designed, which removed the electrical contribution of the electrical cell itself. A blank test is presented in Figure 2, the measured resistance consisting of the blank assemblage (i.e. the metal plug (Figure 1), the Pt foil (25 μm in thickness and 15 mm length) and a Ni sample). Figure 2 shows that the electrical cell itself is two orders of magnitude lower than the carbonated melt, confirming the use of a 4-wire configuration. Such a configuration previously adapted at 1 atm (Gaillard, 2004; Gaillard et al., 2008) and 3 GPa (Sifré et al., 2014) was judged necessary for our measurements at high pressure.

An inner Pt electrode (1 mm diameter) was placed in the centre of the cold-pressed pellets or the centre of the natural cores (5 mm outer diameter). A Pt foil was positioned around the sample and used as the second outer electrode. The sample (approx. 2 mm length) was surrounded at the top and at the bottom by two MgO plugs (Figure 1) that were previously annealed at 1000°C/1 atm for 2h. The length of each MgO plug was adjusted in order to position the sample at the center of the furnace. The entire electrical cell was isolated from the graphite furnace by an alumina jacket (Figure 1). The sample impedance was therefore measured between the two electrodes in a co-axial geometry (Gaillard, 2004; Hashim et al., 2013). Connection between the inner electrode and the impedance spectrometer was achieved by means of the thermocouple wires (Hashim et al., 2013). The outer electrode was connected to a nickel cylinder (metal plug in Figure 1), the latter located 5 mm above the sample, which was mounted in series with two additional wires (B-type thermocouples), as shown in Figure 1.

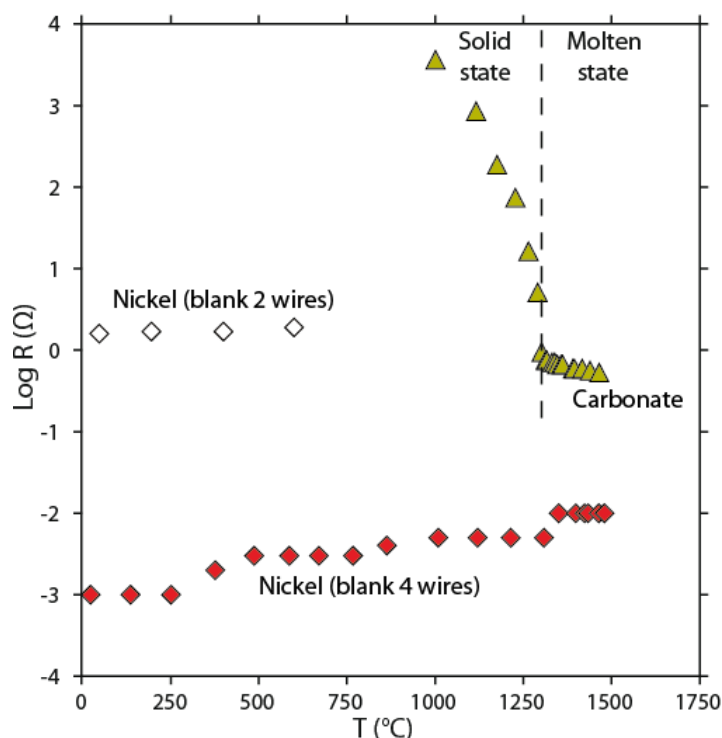


Figure 2. The electrical cell resistance versus temperature at 3 GPa. We show the resistance of a sample made of nickel measured using either a 2-wire setup (empty diamond) or a 4-wire setup (red diamond). There are several orders of magnitude difference between the two measurements showing that the 2-wire setup is not suitable for conductive materials. The resistance of sample MC is also shown in 4 wires setup.

Impedance spectra were collected during heating and cooling cycles at different temperature plateaux in the frequency range of 1 Hz to 1 MHz (data collection < 2h, Figure S2). In the case of the hydrated sample (MCKNw), the heating cycle was slightly different: the temperature was rapidly (less than 2 min) increased to the maximum temperature (Table 3) in order to trap the volatiles (released by the brucite compound) into the molten sample. Electrical conductivity measurements were therefore conducted during the cooling cycle and the second heating cycle (except for the run at 4 GPa where no measurement was made during the second heating cycle; Table 3).

Samples	P (GPa)	Ea (J.mol ⁻¹)	error (J.mol ⁻¹)	ln σ0 (S.m ⁻¹)	error (S.m ⁻¹)	Tmax (°C)	Tmelt (°C)	Cycle
C	1	70220	2000	9.85	0.10	1497	1423	H1
	3	76000	5000	10.19	0.31	1593	1559	H1
	3	-	-	-	-	1677	1570	H1
MC	3	47570	2500	8.49	0.20	1392	1315	H1-C1
MK	3	41830	1000	8.19	0.10	1360	850	H1-C1-H2
CK	1.3	33760	2000	7.52	0.15	1041	995	H1
	3	39630	550	7.61	0.05	1433	1025	H1-C1
MN	3	37630	500	8.03	0.05	1366	1050	H1-C1
MCKNw	2.2	39080	1500	8.23	0.11	1225	-	C1-H1
	3	41450	950	8.32	0.08	1237	-	C1-H1
	4	46500	2000	8.62	0.15	1300	-	C1
CK*	0	31860	350	7.79	0.25	-	-	H1

Table 3. Experimental and Arrhenius parameters. Tmax corresponds to the maximum temperature reached during the experimental run; Tmelt gives the melting temperature of the sample. Heating and cooling cycles are denominated H and C, respectively (e.g. H1 and C1 correspond to the first heating cycle and the first cooling cycle, respectively). Sample CK* is from

the experimental study at 1 atm of Gaillard et al. (2008), where the Arrhenius parameters were recalculated in this study for temperatures $> 870^{\circ}\text{C}$.

For temperatures lower than the melting temperature, T_m , the collected spectra showed impedance arcs, whereas for temperatures $> T_m$ the produced spectra exhibited vertical lines. These low- and high-temperature spectra correspond to capacitance-dominated and inductance-dominated signals, where the intercept of each spectrum with the X-axis yielded the resistance of the studied sample.

Validation of each electrical value was achieved by reproducing the measurements during both heating and cooling cycles. Any measurements failing in satisfying this requirement were discarded.

The electrical conductivity of the different samples was calculated from the measured resistance, R (in Ω) (Gaillard, 2004; Hashim et al., 2013), using:

$$\sigma = \left(\ln r_{out}/r_{in} / 2\pi h R \right) \quad (1)$$

with σ , the calculated electrical conductivity in $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$; r_{out} and r_{in} , the outer and inner radii of the sample (in m) and h , the height of the sample (in m). Density measurements (Dobson et al., 1996; Liu et al., 2007) show that for the temperature ranges considered in this study, melt should expand on average by 3%. Since the sample is placed in a co-axial geometry, thermal expansion is therefore considered negligible and the radii ratio should be kept constant during the experiments.

Uncertainties on σ were calculated considering the geometrical factors of the sample (i.e. r_{out} , r_{in} and h ; see section analytical techniques and imaging) and the propagated errors of each measured resistance. Uncertainties on σ are of about 10% on average for all measurements.

Validation of protocol

In order to validate the previously described protocol, the electrical conductivity measurements of samples C and MC obtained during the heating cycle were compared to established phase diagrams of natural calcite and dolomite. Figure 3 shows an increase in electrical conductivity with increasing temperature and a slope shift for each sample. Sample MC presents a slope rupture between 1300 and 1315 $^{\circ}\text{C}$ at 3 GPa. The slope rupture for sample Ca is at higher temperatures, i.e. between 1416 and 1423 $^{\circ}\text{C}$ at 1 GPa, and between 1542 and 1558 $^{\circ}\text{C}$ at 3 GPa. These slope shifts indicate a change within the samples, from solid state for low temperatures to molten state at higher temperatures. The electrical conductivity is therefore directly impacted by this state change since the conduction mechanism switches from an electronic conduction mechanism in solids at low temperatures (Mirwald, 1979) to an ionic conduction mechanism in liquids (Gaillard et al., 2008; Kojima et al., 2008). Previously, phase diagrams indicate that CaCO_3 melt at such temperatures at 1 and 3 GPa (1417 $^{\circ}\text{C}$ and 1558 $^{\circ}\text{C}$, respectively; Suito et al., 2001). The melting temperature of $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ at 2.7 GPa, approx. 1300 $^{\circ}\text{C}$, determined in this study is also in agreement with previously published phase diagrams (Wyllie and Lee, 1998). Melting temperatures determined from the in situ electrical conductivity measurements on natural calcite and dolomite are in very good agreement with previously published phase diagrams.

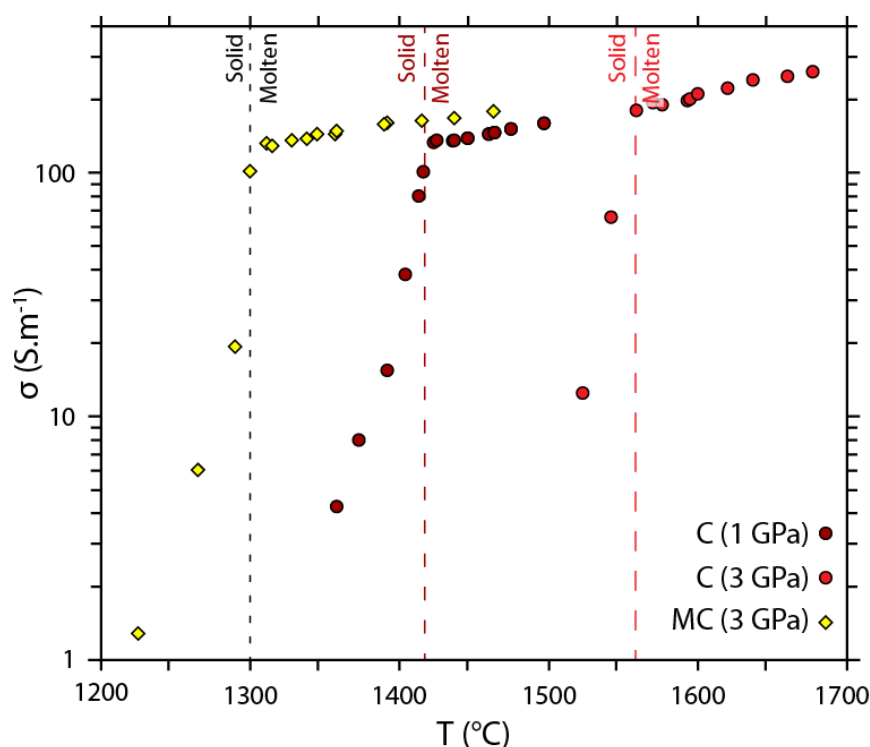


Figure 3. Electrical conductivity vs. temperature showing the melting temperature of CaCO_3 and $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ deduced in this study. Dashed lines indicate melting temperatures determined in previous phase diagram studies from Wyllie and Lee (1998) for dolomite at 2.7 GPa and Suito et al. (2001) for calcite at 1 and 3 GPa.

Electrical conductivity measurements were also conducted on solid calcite at a pressure of 2.5 GPa (Bagdassarov et al., 2003) and are in good agreement with the measurements on sample C from this study for temperatures $< 1558^\circ\text{C}$ at 3 GPa (Figure S3). The electrical conductivity measurements performed here are therefore consistent with previous studies on CaCO_3 and $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, thus validating our newly defined protocol.

Analytical techniques and imaging

After each experiment, the samples were mounted in epoxy and cut along the longitudinal axial section. A scanning electron microscope (SEM) was used on the polished mounts, that were previously carbon-coated, at back-scattered electron mode to image the sample geometry. A decrease of about 20% for parameters rout, rin and h compared to the initial geometry was observed on the SEM images, which is most likely due to porosity loss during melting (Figure S1). The SEM images also showed that the samples remained sandwiched between the MgO plugs and electrodes. A 3D reconstruction of one of the samples by microtomography showed that the sample remained cylindrical after the experiment and indicated the same diameter than on SEM images.

Chemical compositions and homogeneity of the melt phase were obtained using an electron microprobe (EMP). EMP analyses were conducted at 15 kV, 10 nA and 10 sec counting on peak elements. In order to smooth heterogeneities due to quench crystallizations, the beam size ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) was adapted to obtain average chemical compositions. Tables 1 and 2 indicate that there was no contamination by the MgO plugs surrounding the sample (except a minor increase for sample C, that has been exposed to very high T, whereas most of our measurements were conducted at $T < 1500^\circ\text{C}$) and

no considerable volatile loss from the sample after the experiments. The carbonate (CO_2) concentration in the melt was calculated from the total weight deficit of the EMP analyses (Dasgupta et al., 2007) and indicates negligible decarbonation. Sample C was also analysed by X-ray diffraction before and after the experimental run (Figure S4) confirming that no decarbonation happened.

For sample MCKNw, an elemental analyzer, type Flash 2000 (Thermo Scientific), was used to measure the H_2O content of sample before and after the experiments. During these analyses, H_2O was released from the samples as reduced elemental H during the heating step (up to $> 1500^\circ\text{C}$), which was detected by a highly sensitive thermal conductivity detector. This method thus provides the water content of the samples with a precision of ± 0.5 wt%. During the electrical conductivity measurements, dehydration was therefore considered negligible.

C. Results

Chemical and temperature effects

The electrical conductivity of the molten state samples at constant pressure (3 GPa) is given in Figure 4 in a $\log \sigma$ vs. $10^4/T$ plot (the complete data set from solid state to molten state is shown in Figure S3). The collected data for each experiment shows good reproducibility during both the heating and cooling cycles. Every sample displays the same behaviour; basically the electrical conductivity is poorly dependent on temperature since it increases linearly by only a factor of 2 with increasing temperature within the T-range investigated here. As an example, the electrical conductivity of sample CK has a value of 60 S.m^{-1} at 1090°C and increases to a value of 120 S.m^{-1} at 1433°C (Figure 4).

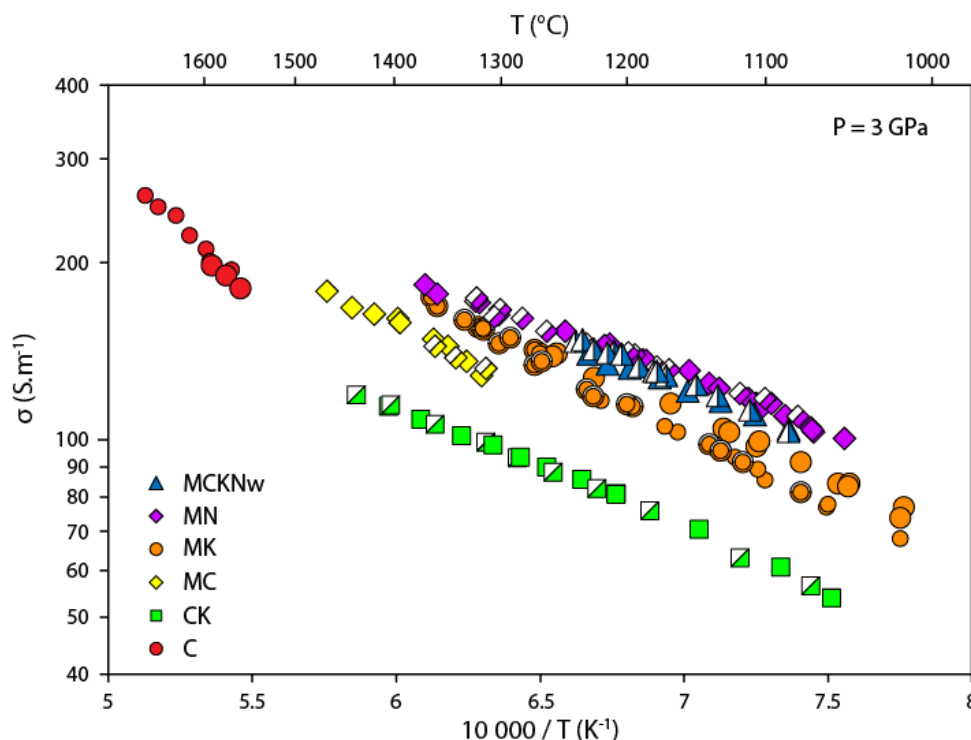


Figure 4. Measured electrical conductivity vs. temperature of molten carbonates during heating (full symbols) and cooling cycles (half empty symbols). Error on the plotted electrical conductivities is within $\pm 10\%$. Sample C present two

heating experiments, where the big symbols are considered to determine the Arrhenius parameters and the smaller symbols are neglected (see text for more details). Sample MK presents a first heating cycle slightly different from the cooling and second heating cycle (small circles), however remaining within the experimental error.

Electrical conductivity values for the samples studied at 3 GPa range between 54 S/m for sample CK at 1000°C and 260 S/m for sample C at 1677°C. These electrical values show that carbonated melts are five orders of magnitude more conductive than mantle olivine (Yoshino et al., 2006; Wang et al., 2006), and up to two orders of magnitude more conductive than basalt (Tyburczy, 1983; Ni et al., 2011) at mantle conditions. Figure 4 shows that there is essentially a poor chemical composition effect on the electrical conductivity for the compositions studied here.

Since the electrical conductivity behaves linearly with the reciprocal temperature, each sample can be fitted using the following Arrhenius expression:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-E_a/RT\right) \quad (2)$$

where σ_0 is the pre-exponential factor (in S/m), E_a is the activation energy (in J/mol), R is the gas constant and T is the temperature (in K). For a better fit of the above parameters, the high-temperature dataset of sample C ($1570^\circ\text{C} < T < 1677^\circ\text{C}$, small circles in Figure 4) was neglected because of a low temperature precision due to the B-type thermocouple. Fitted parameters are listed in Table 3. Fitted E_a are essentially similar for all compositions, ranging from 37 to 47 kJ/mol.

Pressure effect

Electrical conductivity measurements were also performed at different pressures in order to assess the effect of pressure on the conductivity. Three different compositions (C, CK and MCNKw) were studied for pressures ranging from 1 to 4 GPa and are shown in Figure 5 (the complete data set is shown in Figure S5). Essentially, the electrical conductivity decreases with increasing pressure. This pressure effect seems however lowered with increasing temperature as seen with sample C in Figure 5.

The activation energy decreases with increasing pressure as shown in Figure 6a. A common activation volume (ΔV) was calculated by linear regression of the data in an E_a vs. pressure plot (Figure 6a), yielding a value of 0.275 ± 0.05 J/bar, with the following equation:

$$E_a = \Delta H + P \cdot \Delta V \quad (3)$$

with ΔH , the activation enthalpy (J.mol⁻¹) and P , the pressure (in bar).

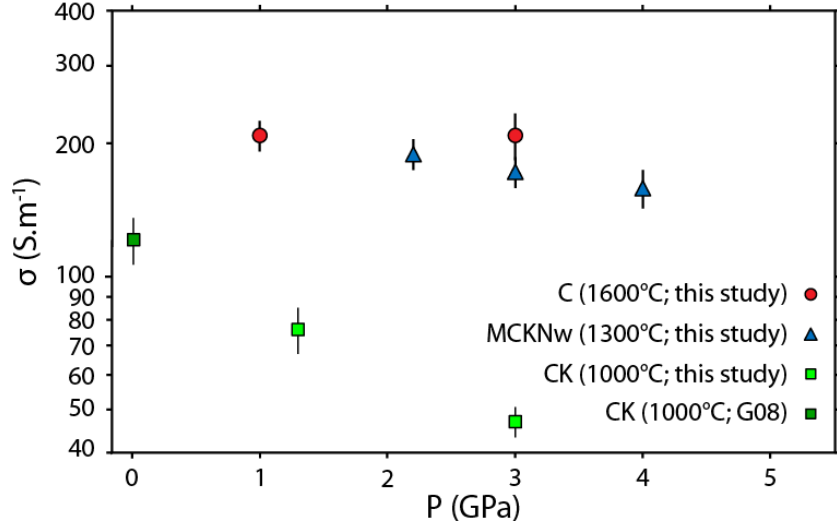


Figure 5. Measured electrical conductivities as a function of pressure for samples C at 1600°C, MCKNw at 1300°C and CK at 1000°C. Run CK at 1000°C and 0 GPa is from the study of Gaillard et al. (2008).

Figure 6b shows that the limited experimental data from this study does not indicate any clear pressure effect on the pre-exponential factor, σ_0 .

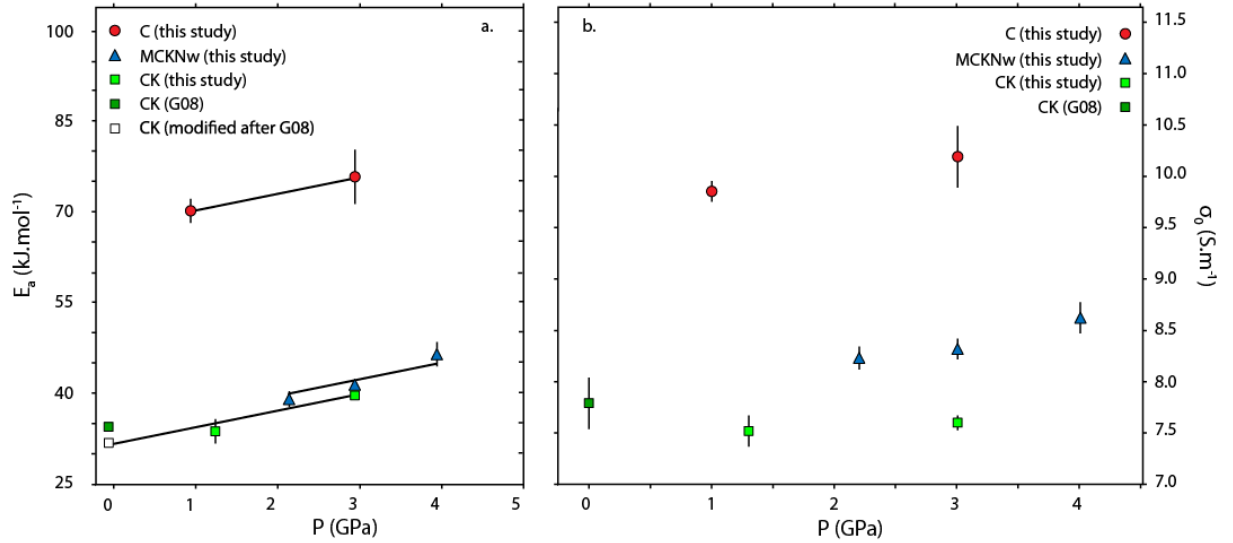


Figure 6. a. Activation energies vs. pressure for samples C, MCKNw and CK. b. Pre-exponential factor (σ_0) as a function of pressure for samples C, MCKNw and CK. The lines represent linear regression of the experimental data. Runs at 1.3 and 3 GPa for sample CK are from this study while the experimental run at atmospheric pressure is from Gaillard et al. (2008). The empty square is the recalculated activation energy from Gaillard et al. (2008) for temperature > 870°C (Table 3).

Notwithstanding, the linear fit based on equations 2 and 3 reproduces remarkably well the electrical conductivity values collected in this study (Figure S5). By using these equations, it is therefore possible to determine the electrical conductivity of molten carbonates at higher or lower pressures than in this study within reasonable error.

D. Discussion

Chemistry and water effects

The results of this study globally show a poor chemical effect on the electrical conductivity of molten carbonates. In detail, a correlation between electrical conductivity and the size/charge ratio of the different ions introduced into the melt was observed. Indeed, introduction of small cations, with small charges increases the bulk electrical conductivity of the melt, as shown by the addition of a sodium component in the melt in Figure 4. This is consistent with the observation of Kojima et al. (2008) and Gaillard et al. (2008) (based on 1 atm. measurements), where they demonstrated that molten carbonates are increasingly conductive as alkali substitution follows the order $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$.

Replacement of alkalis by alkali-earth elements triggers a decrease in electrical conductivity, as observed in the measurements on Mg-bearing samples, and noticed in earlier studies (Gaillard et al., 2008; Kojima et al., 2008) on Mg-free Ca-bearing samples.

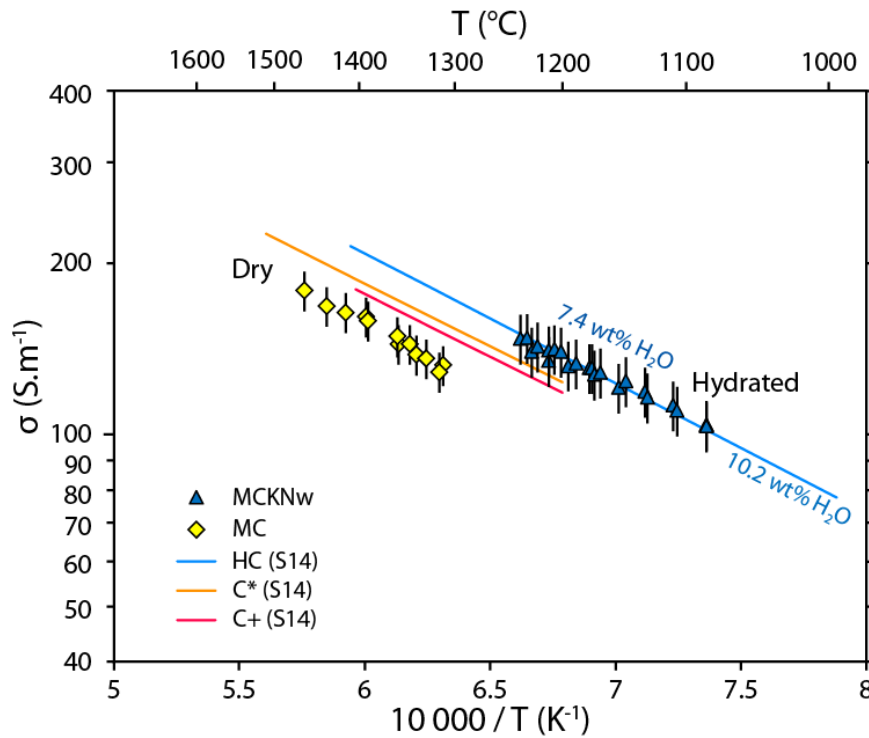


Figure 7. Comparison of dry vs. hydrated carbonated melts in an electrical conductivity vs. temperature plot at 3 GPa. Experiments MCKNw (7.4 wt.% H₂O) and MC are from this study and lines HC (hydrated carbonated melt, 10.2 wt.% H₂O), C* and C+ (dry carbonated melts) are from Sifré et al. (2014; sample C* corresponding to sample C therein).

Figure 7 shows a comparison of the electrical conductivity of samples MC and MCKNw with a previous experimental study on molten carbonates (Sifré et al., 2014). For dry carbonated melts, addition of 10 wt% Na₂CO₃ or 10 wt% NaCl to a dolomitic composition showed an increase of the electrical conductivity on average by 10 %. Adding Na₂CO₃ or NaCl into the melt also decreases the activation energy of the melt (Table 3). Two different hydrated carbonated compositions with essentially the same CO₂/(H₂O+CO₂) molar ratio are also compared in Figure 7. A weak increase of electrical conductivity is observed when CO₂ is replaced by H₂O with respect to a molar ratio of CO₂/(H₂O+CO₂) = 0.65. In silicate melts, water increases the mobility of Na⁺, being the main charge carrier, which results in an

increase of its electrical conductivity (Gaillard, 2004; Pommier et al. 2008; Ni et al. 2011). In ionic liquids, this water effect is negligible since there is no polymerised structure in the melt inhibiting all the cations to diffuse.

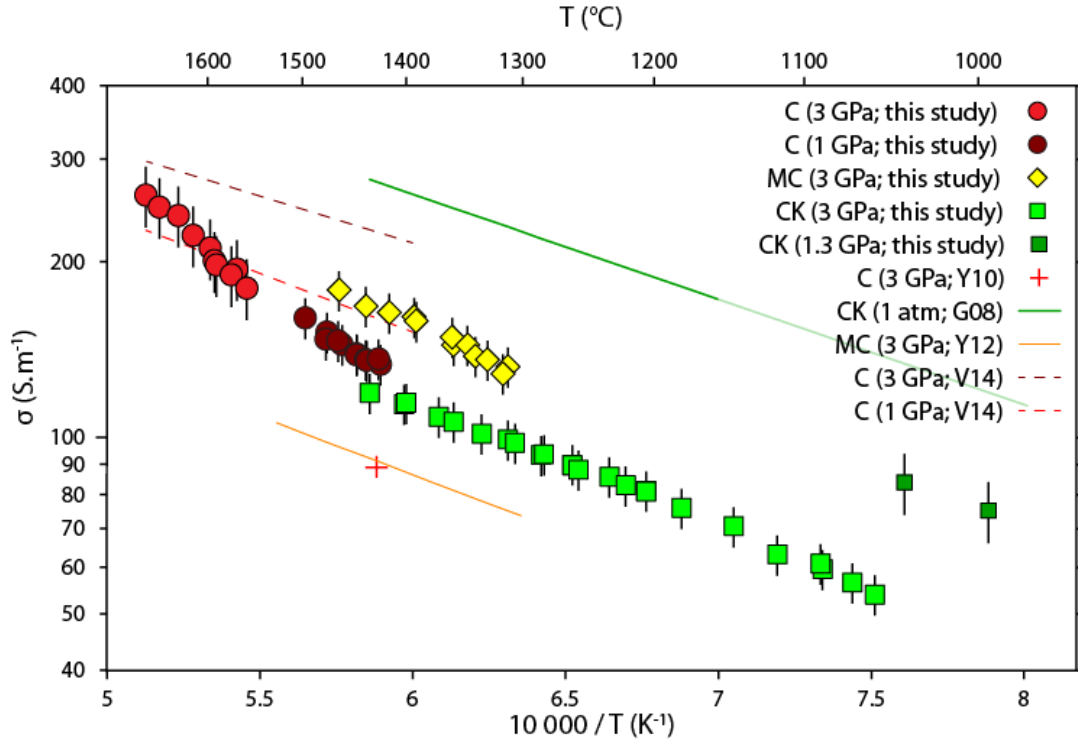


Figure 8. Comparison of electrical conductivity values of carbonated melts from this study and previous published studies (G08: Gaillard et al. (2008); Y12: Yoshino et al. (2012); V14: Vuilleumier et al. (2014); Y10: Yoshino et al. (2010)).

The different melt compositions from this study are compared to previous numerical and experimental studies (Yoshino et al., 2010, 2012; Vuilleumier et al., 2014) on molten carbonated melts in Figure 8. There is a good agreement between molecular dynamics (MD) simulation on calcitic melts (Vuilleumier et al., 2014) and the electrical conductivity measurement from this study on sample C at 3 GPa. In contrast, the activation energies from both studies at 3 GPa are different, which is also apparent at 1 GPa on the activation energy and the electrical conductivity values. However, it is worth noting that the conductivity values are similar at 1 GPa between the study by Vuilleumier et al. (2014) and this study. Yoshino et al. (2010) measured the electrical conductivity of a molten calcitic melt containing 10 wt% SiO_2 at 1427°C . This study yielded a conductivity value slightly lower than the extrapolated electrical conductivity determined here (89 S/m vs. 120 S/m, respectively), probably due to the presence of 10% silica in Yoshino et al (2010)'s experiments. Indeed, Sifré et al. (2014) showed that addition of silicate into a carbonated melt moderately decreases its electrical conductivity for such small amounts of silica added. Yoshino et al. (2012) measured the electrical conductivity of molten dolomite, which is about a factor 2 lower than the values measured on sample MC in this study. Although the melting temperatures in both studies are the same for an equivalent pressure, we are not able to explain the discrepancy in the electrical conductivity values. As a consequence, the studies of Yoshino et al. (2010, 2012) do not show any chemical effect on the electrical conductivity of carbonate melts. The molten calcitic melt containing 10 wt% SiO_2 and the molten dolomite incidentally show the same electrical conductivity at 1427°C (89 S.m^{-1}). We also note that there is no indication in the electrical measurements of a transition from a molten state to a solid state when decreasing the temperature (Yoshino et al. (2012)). Nonetheless, the electrical conductivity values from the study of Yoshino et al. (2012) are of the same order of magnitude than the values collected in this study.

Pressure effect

Similarly to the chemical effect, the pressure moderately affects the electrical conductivity, as shown in Figures 5 and 8 and by the activation volume, ΔV , determined in this study. This negative pressure effect on electrical conductivity is consistent with MD simulations performed by Vuilleumier et al. (2014). The activation volume deduced from the latter study is in excellent agreement with the ΔV determined here. However, unlike Vuilleumier et al. (2014), the current experimental dataset is insufficient to determine a pressure effect on ΔV . Additionally, a previous study on MD simulations performed by Genge et al. (1995) showed that diffusion coefficient of ionic species in molten CaCO_3 moderately decreases with increasing pressure from 0.1 to 10 GPa. This is consistent the decrease of σ with increasing P, as observed in this study. In silicate melts, it has also been shown that pressure tends to decrease electrical conductivity as reported in Tyburczy and Waff (1983), Gaillard (2004), Pommier et al. (2008).

Electrical conductivity and viscosity relationship

Electrical conductivity and diffusion are two physical parameters that are related by the Nernst-Einstein equation, as follows:

$$D = \left(k \cdot k_B \cdot T / q^z \cdot N \right) \quad (4)$$

with D, the diffusion coefficient (in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k_B , the Boltzman constant, T, the temperature (in K), q, the charge and N, its concentration. Furthermore, viscosity can be related to diffusion by the Eyring equation (Reid et al., 2001):

$$D = \left(k_B \cdot T / \eta \cdot \lambda \right) \quad (5)$$

where η is the viscosity (in $\text{Pa} \cdot \text{s}$), λ is the translation distance of the diffusing ion ($\text{\AA}$).

With equations 4 and 5, a relationship between electrical conductivity and viscosity can be deduced:

$$\eta(T) = \left(q^2 \cdot N / \sigma(T) \cdot \lambda \right) \quad (6)$$

The combination of equations 4 and 5 assumes that the same diffusion process controls electrical conductivity and viscosity. For natural silicate melts, it has been shown that Na^+ is the main charge carrier contributing to their electrical conductivity. The particular diffusive behaviour of alkalis in silicate melts (Jambon, 1982; Henderson et al. 1985, Watson, 1994; Gaillard and Iacono-Marziano, 2005) is uncorrelated to the relaxation time of the Si-O bounds (Pfeiffer, 1998; Mungall, 2002), which, in turn controls the viscosity. It is therefore clear that equation 6 is not valid for natural silicate melts. In alkali-free silicate melts, equation 6 has been relatively successfully tested by Gruener et al. (2001)

indicating that viscosity, Al-O bonds relaxation times and electrical conductivity can be related. We tested equation 6 for carbonate melts: we have therefore used published data on the viscosity of carbonated melts at different pressures and temperatures (Dobson et al., 1996; Kono et al., 2013; Vuilleumier et al., 2014) and plotted them as a function of the electrical resistivity (ρ , i.e. inverse of electrical conductivity) in Figure 9. The electrical resistivity for each composition was recalculated with the Arrhenius parameters, as determined in Table 3, at the pressure and temperature conditions at which viscosity values were obtained by Dobson et al. (1996), Kono et al. (2013), Vuilleumier et al. (2014). Figure 9 shows that the electrical conductivity values calculated with the parameters in Table 3 are in good agreement with the electrical conductivity deduced by MD simulation (Vuilleumier et al., 2014; open circles vs. half empty circles in Figure 9). In first approximation, there is a remarkably simple correlation for carbonated melts between viscosity and electrical conductivity, such as:

$$\eta = 1/\sigma \quad (7)$$

The diffusive process rate-limiting electrical conductivity and viscosity must be similar in molten carbonates. It is certainly related to the ionic nature of such liquids (like molten salts see Jones et al 2013 and ref therein) implying the combined and coordinated motion of all charged ions (at the same rates). The use of the Nernst-Einstein (equation 4) indicates an average diffusion rate of 10^{-9} to 10^{-8} m.s⁻¹ for all the melt compositions investigated in this study. Similar diffusion rates were also obtained on alkali-rich melts (Gaillard et al., 2008). A diffusion rate of ca. 10^{-9} m.s⁻² is also deduced by MD simulations for all ionic species in molten calcite (Genge et al., 1995).

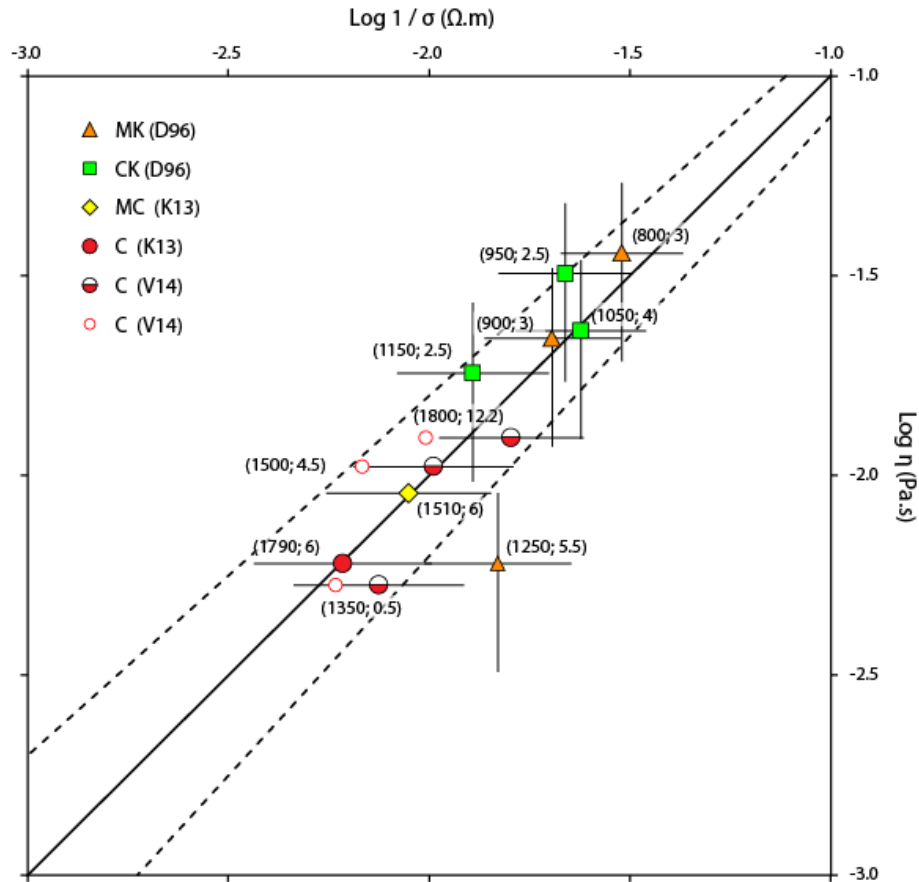


Figure 9. Correlation between electrical resistivity and viscosity. Numbers between parentheses represent the temperature (in °C) and pressure (in GPa), respectively (e.g. (800; 3) indicates 800°C and 3 GPa, respectively). Viscosity values are from

the studies of Dobson et al. (1996; D96), Kono et al. (2013; K13) and Vuilleumier et al. (V14). The electrical conductivity values plotted as open circles were calculated by MD simulation (Vuilleumier et al., 2014).

A brief application of the electrical conductivity/viscosity correlation defined in equation 7 can be made on the peridotitic or eclogitic mantle. Most diamond inclusions, which are probably residual carbonated melts (e.g. sample MCKNw), indicate growth conditions at temperatures of 900-1300°C and at a depth range of 150 to 200 km (Meyer, 1987; Harris, 1992; Sobolev et al., 1997; Stachel and Harris, 2008). By using equations 3, such hydrated carbonated melts should imply electrical conductivities ranging between 20 and 115 S.m⁻¹ and as a result, viscosities between 0.008 and 0.05 Pa.s.

Geophysical application

Recent electromagnetic surveys (Bologna et al., 2005; Pinto et al., 2010) revealed highly conductive intrusions in the lithosphere beneath the Brazilian craton: -2 to -1.25 S.m⁻¹ at 120-140 km depth. Carbonatite melts have been suggested to rise in the resistive cratonic lithosphere generating rejuvenation and re-oxidation of the reduced mantle (Pinto et al., 2010).

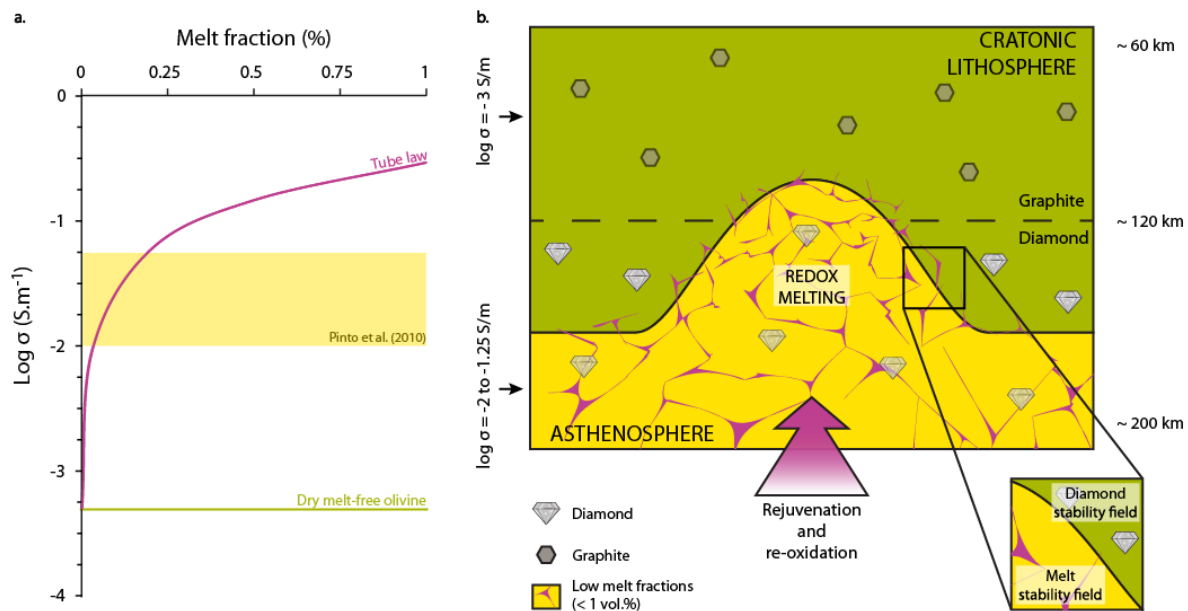


Figure 10. A. Calculated electrical conductivities using the tube model, data from this study (sample MCKNw) and the solid framework determined by Jones et al. (2012). The electrical conductivity values are calculated at 120 km depth (4 GPa). **B. Sketch showing lithospheric rejuvenation and metasomatic oxidation.** Electrical conductivity values are after Pinto et al. (2010).

By using the carbonatite melts hypothesis and well-known electrical mixing laws, such as the tube model (Grant and West, 1965; Schmeling, 1986), we can estimate the amount of melts needed to infer such high conductivity values beneath the Brazilian craton. For the calculations, we consider a reference geotherm at 4 GPa from Pollack and Chapman (1977), the electrical conductivity of the solid framework assessed by Jones et al. (2012) as well as the electrical conductivity of sample MCKNw, which represents the closest melt composition to the mantle from this study (Klein-Ben David et al., 2009). Small amounts of carbonated melts (0.03 to 0.2 %) are therefore needed to explain the electrical anomalies beneath the Brazilian craton detected by geophysical surveys (Figure 10a).

As suggested in Pinto et al. (2010), electromagnetic surveys are expected to image large scale geological processes such as lithospheric rejuvenation, metasomatic oxidation and their relationships with diamond destruction/formation (Figure 10b; Klein-Bendavid et al., 2007; Creighton et al., 2009; Foley, 2008; Shirey et al., 2013).

E. Conclusion

A new dataset of electrical conductivity measurements performed on molten carbonates at high temperature and high pressure reveals poor temperature, pressure and chemical effects. Since the electrical conductivity of carbonated melts follows an Arrhenius law, the Arrhenius parameters were determined and the electrical conductivity of these melts can therefore be extrapolated to higher and lower temperatures and pressures. This study also established a correlation between electrical conductivity and viscosity of carbonated melts, making it possible to predict the viscosity in the underlying mantle of these ionic liquids.

The electrical conductivity/viscosity relationship established here is however simple and requires further study with a wider range of temperatures and pressure as well as a more complex range of chemical composition of molten carbonates and carbonated basalts. These future studies will subsequently help us in establishing a more robust correlation between these two physical properties.

References

- Bagdassarov, N.S., Slutskii, A.B., 2003. Phase transformations in calcite from electrical impedance measurements. *Phase transitions* 16, 1015-1028.
- Bologna, M.S., Padilha, A.L., Vitorello, I., 2005. Geoelectric crustal structures off the SW border of the Sao Francisco craton, central Brazil, as inferred from a magnetotelluric survey. *Geophys. J. Int.* 162, 357-370.
- Collerson, K.D., Williams, Q., Ewart, A.E., Murphy, D.T., 2010. Origin of HIMU and EM-1 domains sampled by ocean island basalts, kimberlites and carbonatites: The role of CO₂-fluxed lower mantle melting in thermochemical upwellings. *Phys. Earth Planet. Inter.* 181, 112-131.
- Creighton, S., Stachel, T., Matveev, S., Höfer, H., McCammon, C., Luth, R.W., 2009. Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contrib. Mineral. Petrol.* 157, 491–504.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Withers, A.C., 2004. Deep global cycling of carbon constrained by the solidus of anhydrous, carbonated eclogite under upper mantle conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 73– 85.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., 2006. Melting in the Earth's deep upper mantle caused by carbon dioxide. *Nature* 440, 659–662.
- Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., Smith, N.D., 2007. Partial Melting Experiments of Peridotite + CO₂ at 3 GPa and Genesis of Alkalic Ocean Island Basalts. *J. Petrol.* 48, 2093-2124.

- Dobson, D.P. et al., 1996. In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 207-215.
- Falloon, T.J., Green, D.H., 1990. Solidus of carbonated fertile peridotite under fluid-saturated conditions. *Geology* 18, 195-199.
- Foley, S.F., 2008. Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere. *Nature Geosci.* 1, 503-510.
- Gaillard, F., 2004. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* 218, 215-228.
- Gaillard, F., Iacono-Marziano, G., 2005. Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by their residual liquid composition. *J. Geophys. Res.* 110, 1-12.
- Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science* 322, 1363-1366.
- Genge, M.J., Price, G.D., Jones, A.P., 1995. Molecular dynamics simulations of CaCO_3 melts to mantle pressures and temperatures: implications for carbonatite magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131, 225-238.
- Ghosh, S., Litasov, K., Ohtani, E., 2014. Phase relations and melting of carbonated peridotite between 10 and 20 GPa: a proxy for alkali- and CO_2 -rich silicate melts in the deep mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 167, 964.
- Grant, F. S., West, G.F., 1965. Introduction to the electrical methods, in *Interpretation Theory in Applied Geophysics*, edited by R. R. Shrock, pp. 385– 401, McGraw-Hill, New York.
- Gruener, G., Odier, P., De Sousa Meneses, D., Florian P., Richet, P., 2001. Bulk and local dynamics in glass-forming liquids: A viscosity, electrical conductivity, and NMR study of aluminosilicate melts. *Phys. Rev. B* 64, 024206.
- Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 357-368.
- Hashim, L., Gaillard, F., Champallier, R., Le Breton, N., Arbaret, L., Scaillet, B., 2013. Experimental assessment of the relationships between electrical resistivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan-Tibetan belt. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 20-30.
- Henderson, P., Nolan J., Cunningham G. C., Lowry R. K., 1985. Structural controls and mechanisms of diffusion in natural silicate melts, *Contrib. Mineral. Petrol.* 89, 263– 272.
- Jambon, A., 1982. Tracer diffusion in granitic melts: Experimental results for Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Ce, Eu to 1300°C and a model of calculation, *J. Geophys. Res.* 87, 797– 810.
- Jones, A.G., Fullea, J., Evans, R.L., Muller, M.R., 2012. Water in cratonic lithosphere: Calibrating laboratory determined models of electrical conductivity of mantle minerals using geophysical and petrological observations. *Geochem. Geophys. Geosystems* 13.
- Jones, A.P., Genge, M., Carmody, L., 2013. Carbonate melts and carbonatites. *Review in Mineralogist* 75, 289-322.

- Klein-BenDavid, O., Izraeli, E.S., Hauri, E., Navon, O., 2007. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 723-744.
- Klein-Bendavid, O., Logvinova, A.M., Schrauder, M., Spetius, Z.V., Weiss, Y., Hauri, E.H., Kaminsky, F.V., Sobolev, N.V., Navon, O., 2009. High-Mg carbonatitic microinclusions in some Yakutian diamonds - a new type of diamond-forming fluid. *Lithos* 112, 648-659.
- Kojima, T., Miyazaki, Y., Nomura, K., Tanimoto, K., 2008. Density, surface tension, and electrical conductivity of ternary molten carbonate system $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ and methods for their estimation. *J. Electrochem. Soc.* 155, 150-156.
- Kono, Y., Kenney-Benson, C., Ohfuji, H., Park, C. Shen, G., Wang, Y., 2013 Low viscosity of carbonate melts determined by falling sphere viscometry using ultrafast x-ray imaging at high pressures up to 6 GPa. *AGU2013*.
- Laumonier, M., Gaillard, F., Sifré, D., (under review) The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: implication for Magnetotelluric imaging in subduction areas
- Mibe, K., Ono, S., 2011. Electrical conductivity of MgCO_3 at high pressures and high temperatures. *Physica B* 406, 2018-2020.
- Mirwald, P.W., 1979. The electrical conductivity of calcite between 300 and 1200°C at CO_2 pressure 40 bars. *Phys. Chem. Minerals* 4, 291–297.
- Mungall, J. E., 2002. Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 125–143.
- Ni, H., Keppler, H., Behrens, H., 2011. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162, 637–650.
- Pfeiffer, A., 1998. Viscosities and electrical conductivities of oxidic glass-forming melts. *Solid State Ionics* 105, 277-287.
- Pinto, L.G.R., Banik de Pádua, M., Ussami, N., Vitorello, Í., Padilha, A.L., Braitenberg, C., 2010. Magnetotelluric deep soundings, gravity and geoid in the south São Francisco craton: Geophysical indicators of cratonic lithosphere rejuvenation and crustal underplating. *Earth Planet. Sci. Lett.* 297, 423–434.
- Pommier, A., Gaillard, F., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 113, B05205.
- Pollack, H.N., Chapman, D.S., 1977. On the regional variation of the heat flow, geotherms, and lithospheric thickness. *Tectonophysics* 38, 279–296.
- Presnall, D.C., Gudfinnsson, G.H., 2005. Carbonate-rich melts in the oceanic low velocity zone and deep mantle. In: Foulger, G.R., Natland, J., Presnall, D.C., Anderson, D.L. (eds) *Plates, Plumes, and Paradigms*. Geol. Society of America, Special Papers 388, 207-216.
- Reid, J. E., Poe, B. T., Rubie, D. C., Zotov, N., Wiedenbeck, M., 2001. The self-diffusion of silicon and oxygen in diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) liquid up to 15 GPa, *Chem. Geol.* 174, 77 –86.

- Rohrbach, A., Schmidt, M.W., 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature* 472, 209-212.
- Rudnick, R.L., McDonough, W.F., Chappell, B.W., 1993. Carbonatite metasomatism in the northern Tanzanian mantle: Petrographic and geochemical characteristics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 463-475.
- Schmeling, H., 1986. Numerical models on the influence of partial melt on elastic, anelastic and electric properties of rocks. part II: Electrical conductivity, *Phys. Earth Planet. Inter.* 43, 123– 136.
- Shirey, S.B., Cartigny, P., Frost, D.J., et al., 2013. Diamonds and the geology of mantle carbon. *Review in Mineralogist* 75, 355-421.
- 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.
- Simonetti, A., Neal, C.R., 2010. In-situ chemical, U-Pb dating, and Hf isotope investigation of megacrystic zircons, Malaita (Solomon Islands): Evidence for multi-stage alkaline magmatic activity beneath the Ontong Java Plateau. *Earth Planet. Sci. Lett.* 295, 251-261.
- Stachel, T., Harris, J.W., 2008. The origin of cratonic diamonds - Constraints from mineral inclusions. *Ore Geol. Rev.* 34, 5-32.
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., Frost, D.J., 2013. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature* 493, 84.
- Suito, K., Namba, J., Horikawa, T., Taniguchi, Y., Sakurai, N., Kobayashi, M., Onodera, A., Shimomura, O., Kikegawa, T., 2001. Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature. *Am. Mineral.* 86, 997–1002.
- Tyburczy, J.A., Waff, H.S., 1983. Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: geophysical significance and implications for charge transport and melt structure. *J. Geophys. Res.* 88, 2413-2430.
- Vuilleumier, R., Seitsonen, A., Sator, N., Guillot, B., 2014. Structure, equation of state and transport properties of molten calcium carbonate (CaCO₃) by atomistic simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* in Press.
- Walter, M.J., Bulanova, G.P., Armstrong, L.S., Keshav, S., Blundy, J.D., Gudfinnsson, G., Lord, O.T., Lennie, A.R., Clark, S.M., Smith, C.B., Gobbo, L., 2008. Primary carbonatite melt from deeply subducted oceanic crust. *Nature* 454, 622-U30.
- Wang, D., Mookherjee, M., Xu, Y., Karato, S., 2006. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature* 443, 977-980.
- Watson, E. B., 1994. Diffusion in volatile-bearing magmas, in *Volatiles in Magmas*, *Rev. Mineral.*, vol. 30, edited by M. R. Carroll and J. R. Holloway, pp. 371– 411, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C.
- Wyllie, P.J., Huang, W.L., 1975. Influence of mantle CO₂ in generation of carbonatites and kimberlites. *Nature* 257, 297-299.
- Wyllie, P.J., Lee, W., 1998. Model System Controls on Conditions for Formation of Magnesiocarbonatite and Calciocarbonatite Magmas from the Mantle. *J. Petrol.* 39, 1885–1893.

Yaxley, G.M., Crawford, A.J., Green, D.H., 1991. Evidence for carbonatite metasomatism in spinel peridotite xenoliths from western Victoria, Australia. *Earth Planet. Sci. Lett.* 107, 305-317.

Yoshino, T., Matsuzaki, T., Yamashita, S., Katsura, T., 2006. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature* 443, 973-976.

Yoshino, T., Laumonier, M., McIsaac, E., Katsura, T., 2010. Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 295, 593–602.

Yoshino, T., McIsaac, E., Laumonier, M., Katsura, T., 2012. Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 194–195, 1–9.

Supplementary Figures

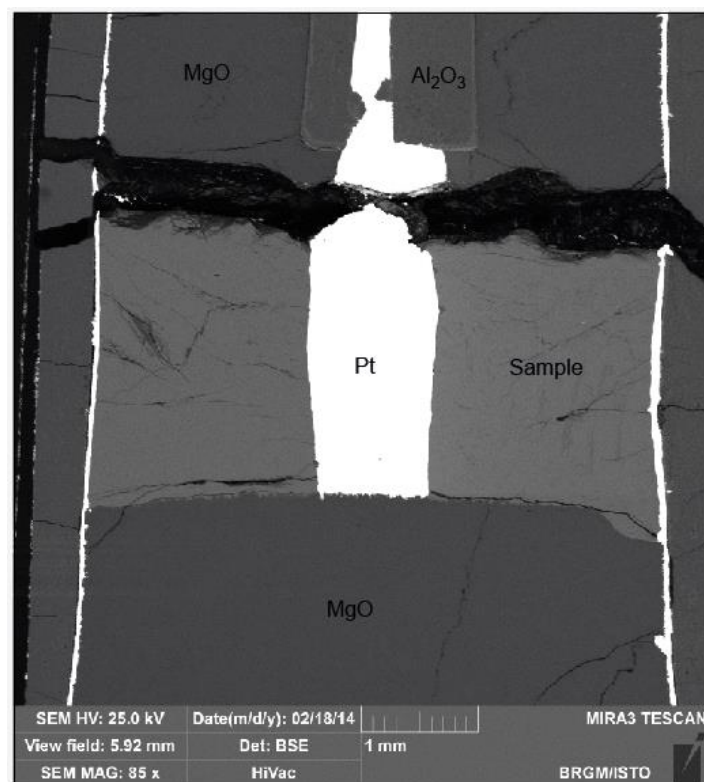


Figure S1. SEM image of sample C after experiment (up to 1497°C and 1 GPa). Porosity loss during melting was observed leading to an average decrease of 20% compared to the initial cell geometry. The cell geometry parameters (r_{in} , r_{out} and h from equation 1) are determined from SEM images for each experiment.

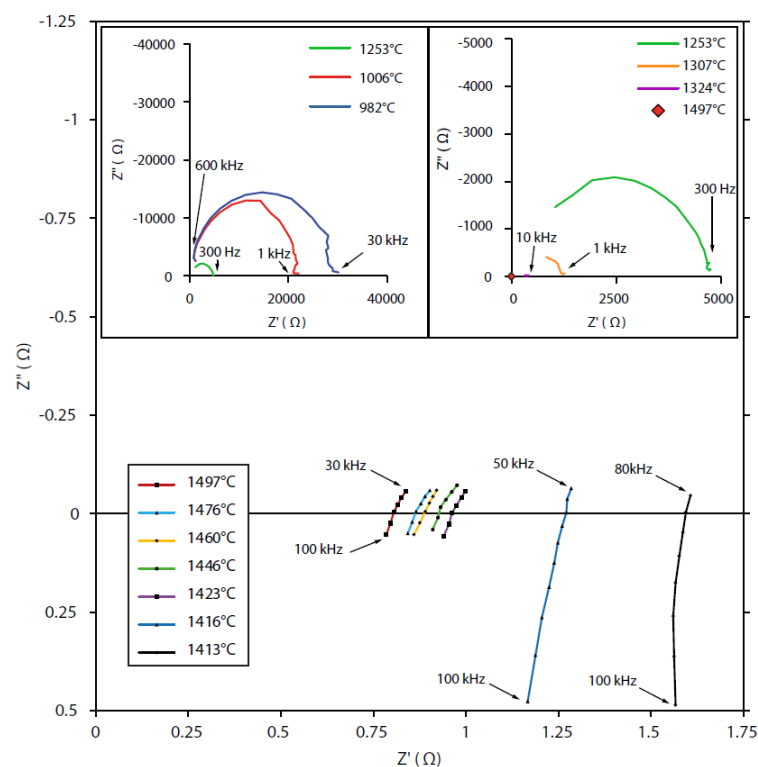


Figure S2. Impedance Spectra for sample C at 1 GPa.

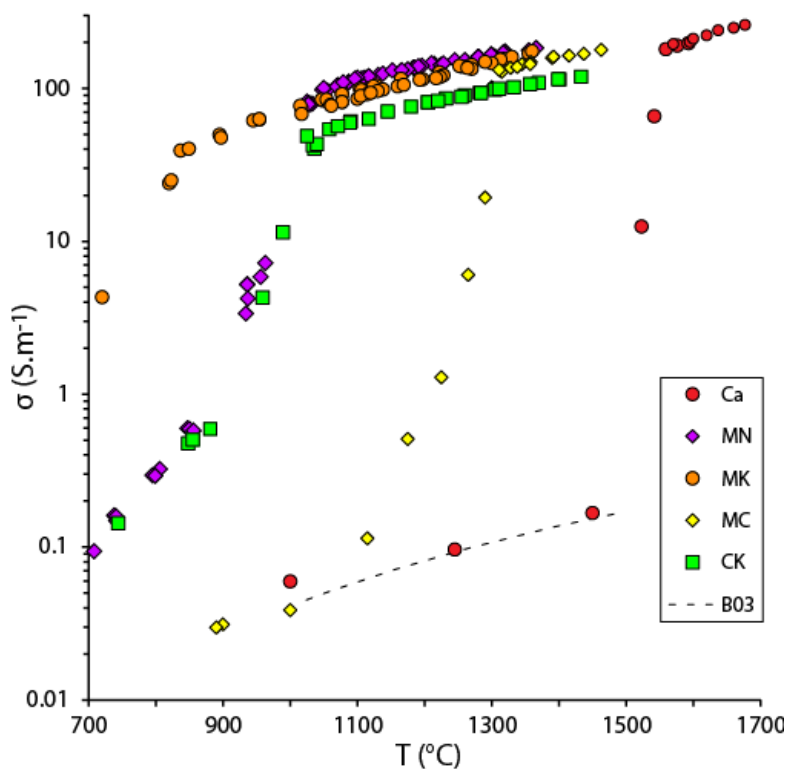


Figure S3. Electrical conductivity vs. temperature of the complete dataset of the solid and molten parts of samples shown in Figure 4 at 3 GPa. Dotted line indicates the electrical conductivity of solid CaCO_3 at 2.5 GPa (Bagdassarov and Slutskii, 2003).

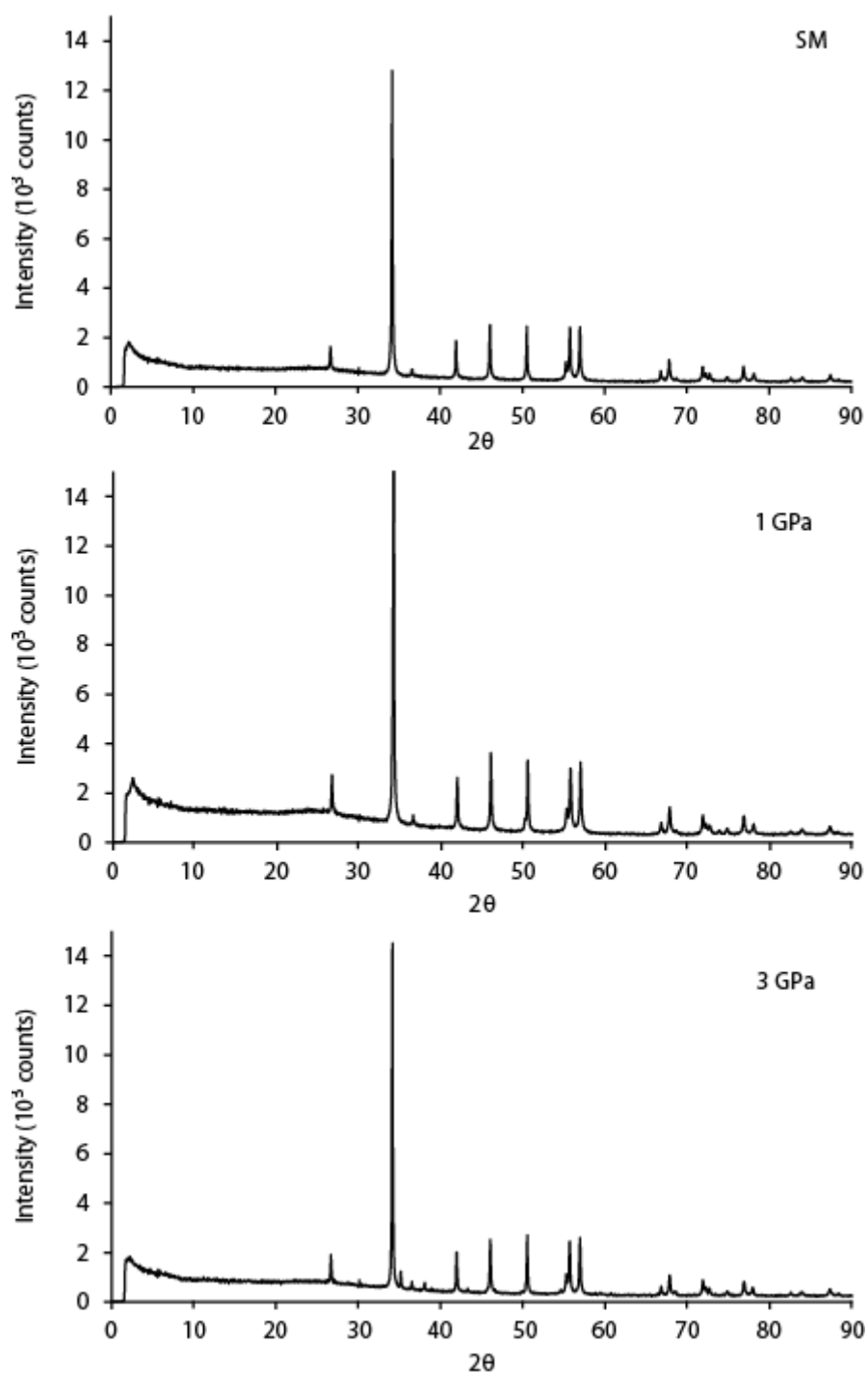


Figure S4. X-ray diffraction spectra of sample C before experiment (SM) and after experiment at 1 and 3 GPa.

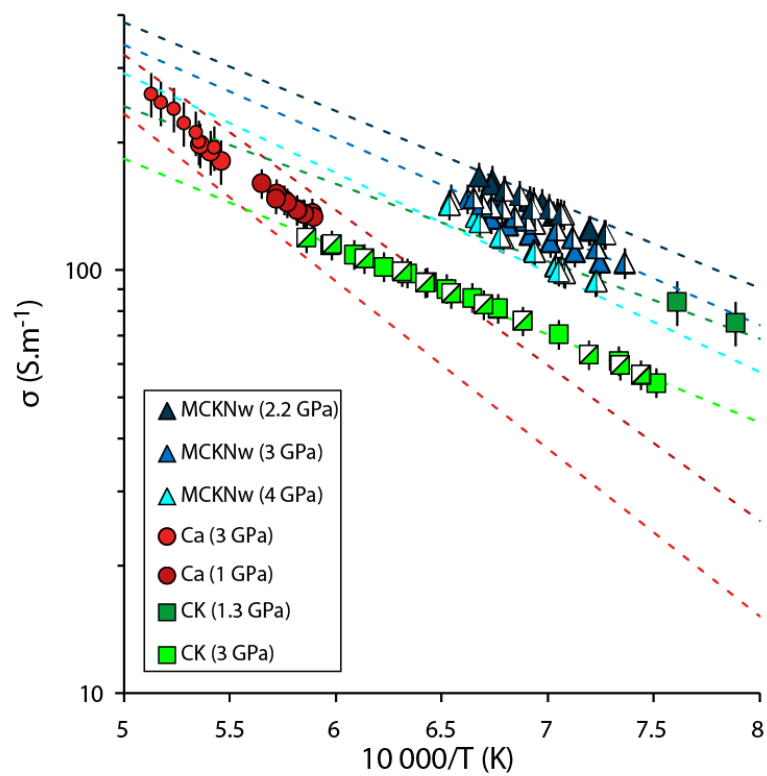


Figure S5. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for each set of experiment from this study. Dashed lines indicate electrical conductivities calculated with equations 2 to 3.

Chapitre IV

Conductivités électriques des liquides carbonato-silicatés

Ce chapitre va se concentrer sur les liquides intermédiaires, à savoir les liquides carbonato-silicatés, à mi-chemin entre carbonates et basaltes pour les teneurs en CO_2 et SiO_2 .

En début de chapitre, les résultats expérimentaux qui concernent un carbonate, un basalte, et ces liquides intermédiaires qui sont qualifiés ici de carbonato-basaltes. L'étude montre donc l'effet du CO_2 et de la silice sur les conductivités électriques de ces différents liquides. L'impact de l'eau est également montré.

De ces différentes mesures de conductivités électriques, un modèle semi-empirique a été développé pour prédire la conductivité électrique d'un liquide en fonction de sa teneur en CO_2 et H_2O pour des compositions entre carbonates et basaltes.

La relation entre ce modèle utiliser avec les lois de mélanges et la fraction de liquide qui prend en compte les coefficients de partage des volatiles entre solide et liquide a été discuté. Elle permet de mettre en évidence l'évolution d'un liquide en fonction de la fraction de liquide, et dans le même temps l'évolution de la conductivité électrique.

Celle relation permet de faire le lien entre les mesures de conductivités électriques en laboratoire et les mesures magnétotelluriques réalisées sur le manteau. Ici une discussion sur la nature de la LAB clos ce chapitre.

Il a été publié dans le journal Nature (2014, **509**, p. 81-85).

The electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low velocity zone.

David Sifré^{1,2,3}, Emmanuel Gardés^{1,2,3,4}, Malcolm Massuyeau^{1,2,3}, Leila Hashim^{1,2,3}, Saswata Hier-Majumder^{1,2,3,5,6}, Fabrice Gaillard^{1,2,3}.

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

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

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

⁴CEA-CNRS-ENSICAEN-Université de Caen Basse Normandie, CIMAP, UMR 6252, BP 5133, 14070 Caen, France.

⁵Department of Geology and CSCAMM, University of Maryland, MD 20742, USA.

⁶Dept. of Earth Sciences, Royal Holloway University of London Egham, Surrey, UK.

A low viscosity layer in the upper mantle, the Asthenosphere, is a requirement for plate tectonics¹. The seismic low velocities and the high electrical conductivities of the Asthenosphere are attributed either to sub-solidus water-related defects in olivine minerals²⁻⁴ or to a few volume percents of partial melt⁵⁻⁸ but these two interpretations have shortcomings: (1) The amount of H₂O stored in olivine is not expected to be higher than 50 ppm due to partitioning with other mantle phases⁹, including pargasite amphibole at moderate temperatures¹⁰, and partial melting at high temperatures⁹; (2) elevated melt volume fractions are impeded by the too cold temperatures prevailing in the Asthenosphere and by the high melt mobility that can lead to gravitational segregation^{11,12}. Here we determined the electrical conductivity of CO₂-H₂O-rich melts, typically produced at the onset of mantle melting. Electrical conductivity modestly increases with moderate amounts of H₂O and CO₂ but it dramatically increases as CO₂ content exceeds 6 wt% in the melt. Incipient melts, long-expected to prevail in the asthenosphere^{10,13-15}, can therefore trigger its high electrical conductivities. Considering depleted and enriched mantle abundances in H₂O and CO₂ and their effect on the petrology of incipient melting, we calculated conductivity profiles across the Asthenosphere for various plate ages. Several electrical discontinuities are predicted and match geophysical observations in a consistent petrological and geochemical framework. In moderately aged plates (>5Ma), incipient melts most likely trigger both the seismic low velocities and the high electrical conductivities in the upper part of the asthenosphere, whereas for young plates⁴, where seamount volcanism occurs⁶, higher degree of melting is expected.

The lithosphere is a chemically depleted and mechanically strong region of the uppermost mantle, overlying the chemically enriched and mechanically weak asthenosphere^{1-3,8,16}. Volatile enrichments in the asthenosphere have long been shown to trigger incipient melting^{10,13-15} (that is small degree of partial melting due to small amounts of CO₂ and H₂O) in the upper part of the asthenosphere and a link between incipient melting and seismic low velocity zone has also long been suggested^{13,15,17}. In this article, we demonstrate that incipient melting of the mantle by the presence of small amounts of CO₂ and H₂O can also trigger high electrical conductivities. We herein assume that the low viscosity layer, the high electrical conductivity layer (ECL) and low seismic velocity layer (LVZ) are coincident, and use the term Asthenosphere for this layer.

The Asthenosphere is characterized by high electrical conductivities^{4,5,18} and reduced S-wave velocities^{8,16}. While the characteristics of the Asthenosphere are commonly related to water related defects in olivine²⁻⁴, a number of multidisciplinary observations^{5-8,10,13,15,17-20} and the discovery of petit spot volcanoes²¹ indicate that the Asthenosphere most likely contains partial melt.

Two issues arise when the observed features of the Asthenosphere are attributed to partial melting: (1) a few volume percentages of basaltic melt are generally required to explain high electrical conductivities, which is problematic as melt would unavoidably tend to rise if present at such high amounts¹¹⁻¹² and (2) the lithosphere-asthenosphere boundary (LAB) occurs at a near constant depth of 50-75 km for both warm/young and cold/ancient lithospheres^{4,5,8,16,18}, where the temperature may not be sufficiently high to produce such amounts of melt.

However, incipient CO₂-H₂O rich melts, that are stable under the P-T-fO₂ conditions of the Asthenosphere^{10,13-15,17,22-23}, allow melting in both warm and cold regions of the Asthenosphere¹⁷. Low temperature carbonatite melts, composed of almost 50% CO₂, are characterized by high electrical conductivities¹⁹, but their stability is restricted to the coldest and driest regions of the Asthenosphere¹⁷. Increasing temperature or water content changes the composition of the prevailing melts to intermediates between basalts and carbonatites, often described as carbonated basalts^{17,22}. Very little is known about the physical properties of such intermediate volatile-rich melts (CO₂ and H₂O). In particular, their electrical properties have never been measured. In order to address the issues regarding onset of partial melting at the LAB, and to permit a test of the incipient melting model suggested by petrological studies^{15,17}, we performed electrical conductivity measurements on CO₂-H₂O-rich melts.

We developed a new experimental set-up, specifically adapted for liquids with high conductivities (Extended Data Fig.1). The high performance of this modified 4-wire method, adapted to ½ inches piston cylinders, is discussed in the Methods section and Extended data figures 1, 2 and 3a. Five melts, with CO₂ and H₂O contents ranging from 10 to 48 wt% and 0 to 10 wt%, respectively, were analysed by impedance spectroscopy in the temperature range 900 - 1500°C at a confining pressure of 3 GPa. We tested the reproducibility of the measurements by taking measurements during both cooling and heating of the samples (Extended Data Fig.3a) and we verified that decarbonation and dehydration of samples at high temperature did not affect the conductivity results. Figure 1 reports the measured electrical conductivities as a function of reciprocal temperature. For similar water contents, the electrical conductivity of carbonated basalts is higher than that of hydrated basalts and the difference increases with an increase in the CO₂ content of the melt to a maximum of nearly one log unit. The most CO₂-rich melt has conductivities higher than 200 S.m⁻¹. We develop a semi-empirical law that takes into account the two parallel conductive processes operating in carbonated basalts: conduction by covalent polymer-like hydrous silicate melts and ionic conduction by carbonate melts¹⁹.

$$\sigma_{model} = \left(\sigma_0^{H_2O} \times \exp\left(\frac{-E_a^{H_2O}}{RT}\right) \right) + \left(\sigma_0^{CO_2} \times \exp\left(\frac{-E_a^{CO_2}}{RT}\right) \right) \quad (1)$$

The calculated conductivities using equation 1, as shown in figure 1, reproduce our measurements and those of ref. 7 on CO₂-free hydrated basalts with an average precision of 5% in σ (see Methods). The effect of CO₂ on melt conductivity, predicted by equation 1, is negligible at low CO₂ content, but increases sharply for CO₂ content higher than 6 wt%. Such a change is most likely caused by an abrupt transition in the melt structure and properties from silicate-type to carbonate-type.

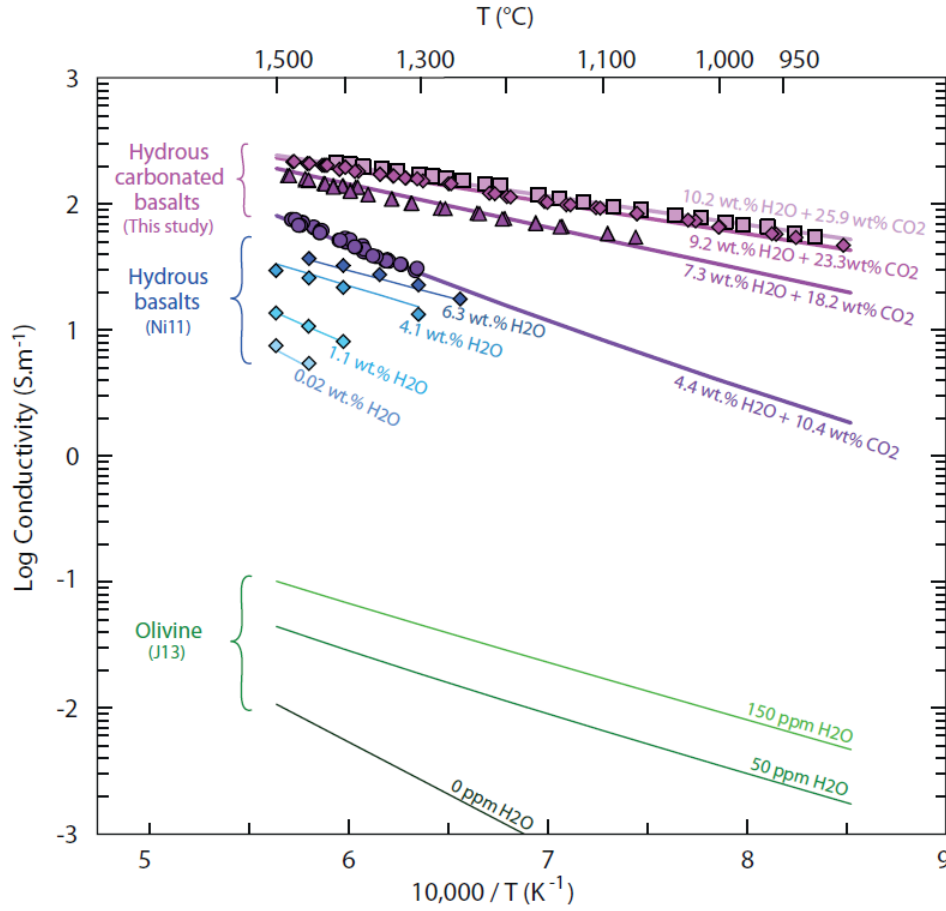


Figure 1. Electrical conductivity of hydrous carbonated basalts vs. hydrated basalts and hydrous olivine. The conductivities of the hydrous carbonated basalts experimentally measured in this study are by far the highest, reaching up to 200 S/m and being about one and four order of magnitude higher than hydrated basalts⁷ and hydrous olivine²⁵, respectively. The fitting curves are calculated according to our conductivity model for CO₂- and H₂O-bearing melts (Eq. 1).

We calculate the mantle electrical conductivity for variable amounts of bulk H₂O and CO₂ contents in a partially molten peridotite. We assume that the interconnected melt is equally distributed between grain edge tubules and grain boundary melt films^{18,20,24} (see Methods). The conductivity of hydrated olivine was calculated from ref. 25 and equation 1 was used for CO₂-H₂O-bearing melts. We assume that carbon is exclusively soluble in the melt²³ (carbonate units) and computed the partitioning of water between carbonated melt, pargasite, olivine, and peridotite combining ref. 9, 10 and 22. We report results for partially molten peridotite containing only H₂O (Fig.2a) and both CO₂ and H₂O (Fig. 2b and 2c). In all simulations, partitioning constraints for CO₂ and H₂O between solids and melts impose

that (1) CO₂-H₂O-rich melts can only be produced at the onset of mantle partial melting and (2) that small melt fractions always contain far more CO₂ than H₂O (see top axis in Fig.2). If > 1% melting is attained, the melt volatile contents drop to values that modestly impacts on their electrical conductivity.

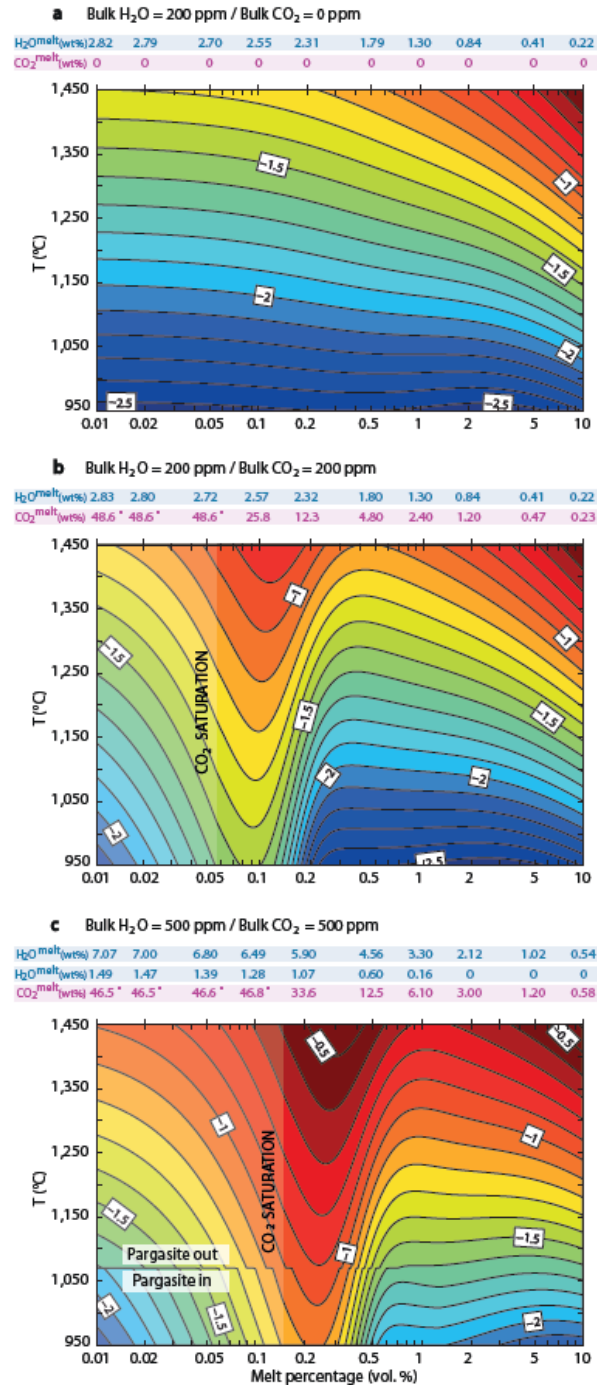


Figure 2. The incipient melt effect on the electrical conductivity of depleted and enriched carbonated peridotites. The conductivity of partially molten peridotite (log values increasing from cold to warm colours) is reported as a function of melt content and temperature for **a**, CO₂-free peridotite with 200 ppm H₂O and **b**, **c**, depleted and enriched CO₂-bearing hydrous systems. H₂O partitions between minerals and melt, and CO₂ distributes in melt only (Methods). Addition of CO₂ triggers a peak in conductivity at 0.1-0.3 vol.% of melt, where the intergranular liquid is CO₂-rich and therefore highly conductive. At higher degrees of melting, the bulk conductivity decreases since volatiles are diluted in the melt (melt H₂O and CO₂ are tabulated atop each panel), which becomes basaltic. A peridotite with 0.1 vol.% carbonated basalt is as conductive as with 10 vol.% basalt. Two sets of melt H₂O contents are given for the bottom panel (500 ppm H₂O and CO₂), which correspond to pargasite-saturated (low T<1070°C, italics) and pargasite-undersaturated (T>1070°C, normal) melt water contents.

The CO₂-free depleted mantle, containing ca. 200 ppm H₂O²⁶⁻²⁸, cannot be conductive at temperatures below 1350°C (i.e. $\sigma \geq 0.1 \text{ S.m}^{-1}$), unless it contains more than ~5 vol.% basaltic melts (Fig.2a). Only unreasonably high temperatures for the LAB (>1450°C) can make the mantle conductive with small amounts of melt (<1 vol%). Moreover, at high melt percentage, water has almost no effect on mantle conductivity, since its content in the melt remains small (i.e. <1 wt% H₂O negligibly affects basalt conductivity). If an enriched mantle is considered (500 ppm H₂O), a reasonably low melt content (1 vol.%) can trigger high conductivity but it still requires high temperature (>1325°C; Extended Data Fig.4), and the enriched mantle is also CO₂-rich²⁶⁻²⁸.

In presence of CO₂, the formation of incipient CO₂-rich melts (<0.5 vol.%) disproportionately increases the effective electrical conductivity of the mantle (Fig. 2b and 2c). For example, in the depleted mantle, containing 200 ppm H₂O and 200 ppm CO₂²⁶ and fuelling the dominant part of MORBs²⁷⁻²⁸, 0.1-0.15 vol.% of melt at 1325°C can explain the high electrical conductivity of the ECL reported in oceanic domains^{5,18,29}. The melt is a carbonated basalt, typically containing 15-35 wt% CO₂ and about 2-3 wt% H₂O (Fig.2b). Remarkably, the enriched mantle²⁷⁻²⁸ with 500 ppm H₂O and 500 ppm CO₂ can produce high conductivities at temperature and melt fractions as low as 1050°C and 0.2 vol%. We also notice that incipient melting of the enriched mantle triggers conductivities that are 2.5 times greater than the depleted mantle making variations in electrical conductivity a powerful probe of the chemical enrichment in the upper mantle.

The stability of incipient melts in the upper part of the asthenosphere has long been shown by petrological constraints¹³⁻¹⁵, that are not considered in figure 2. The P-T region of incipient melting in peridotite is shown in Extended Data Fig.5 together with the stability domain of pargasite, that is the main solid host for water in peridotite containing more than 150-200 ppm¹⁰. We calculate that the presence of pargasite restricts the amount of water to 40-50 ppm in olivine, according to partition coefficient among peridotite minerals^{9,10}. Pargasite is however unstable at T>1070°C¹⁰ and its occurrence must be merely considered for the enriched mantle (>200 ppm H₂O). Based on the P-T phase diagram of Extended Data Fig.5 and considering oceanic geotherms at 23.5, 35 and 70 Ma, we have calculated 1D conductivity profiles illustrating the impact of several petrological discontinuities (Fig.3). We have considered the depleted mantle (200 ppm H₂O plus CO₂ varying from 100 to 500 ppm) and the enriched mantle (500 ppm H₂O and 500 ppm CO₂). Variable CO₂ contents in the depleted mantle account for the fact that MORBs have degassed their CO₂ and the carbon content of their source is therefore highly uncertain²⁶⁻²⁸.

The upper discontinuity (Fig.3) predicted by our model is the beginning of incipient melting at ~50 km depth for young/warm plates and at ~70 km for colder/older plates. This discontinuity marks the thermodynamic boundary between CO₂-rich melt and CO₂-rich vapour¹⁴: the melt being stable at greater depth. In the case of an enriched mantle, an additional discontinuity occurs due to the pargasite dehydration melting reaction (producing CO₂-H₂O rich, low SiO₂ melt) that can be shallower than the previously described discontinuity for young plates (ie. 23.5Ma) and deeper for old plates (70 Ma). At 35 Ma, these two discontinuities occur at the same depth (60 km). The lowest discontinuity shown in figure 3 occurs in the depth interval 120-150 km and is described as the region of redox melting^{22,23}; that is the boundary separating diamonds from CO₂-rich melts, the melt being stable at shallower depth. Incipient melting, which triggers the conductive region of the asthenosphere, is therefore permitted between the redox melting lower boundary and the decarbonation upper boundary and this agrees well with electromagnetic observations in oceanic domains^{4,5,18,22,29}, though ref. 29 indicates slightly deeper ranges.

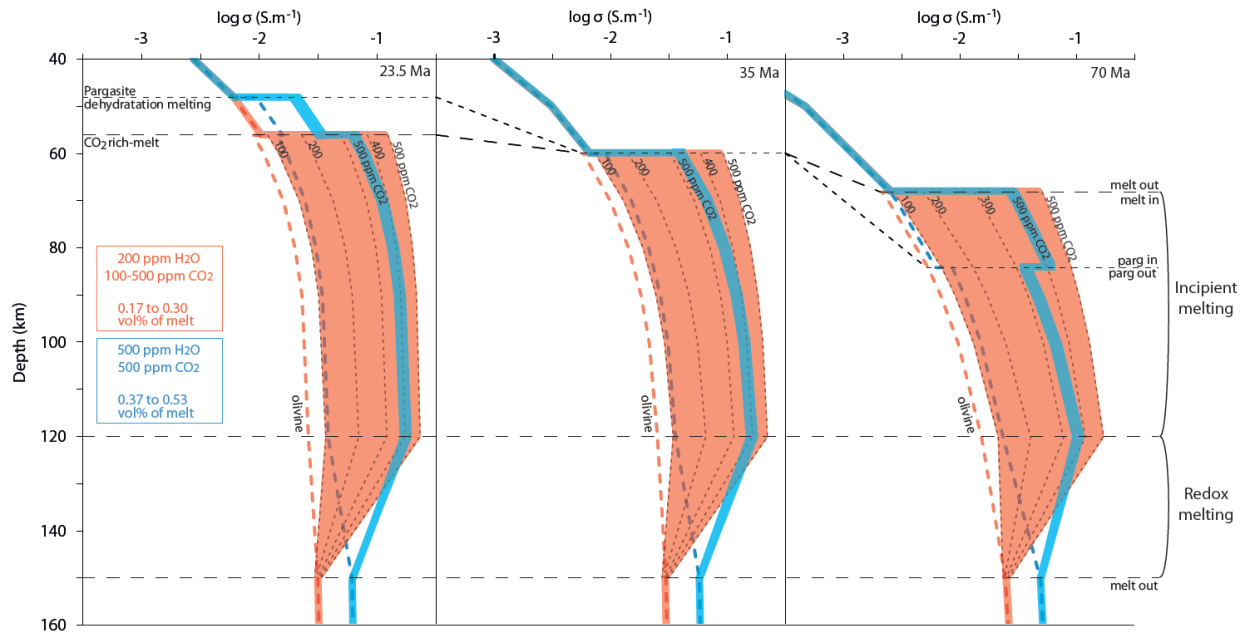


Figure 3. Petrologically-based conductivity profiles across the incipient melting region under the lithosphere-asthenosphere boundary for various ages. Top axis indicates electrical conductivity and how it varies with depth during cooling of the lithosphere for ages of 23.5, 35 and 70 Ma (see choices of geotherm in Fig.4). Conductivities were calculated according to the same model used in Fig. 2 (Methods). Several electrical discontinuities are predicted at variable depths based on the phase-equilibria relationships shown in Extended Data Fig.5-6; the most striking conductivity jumps is related to the upper and lower boundaries of incipient melting (55-150 km). The volatile depleted and enriched mantles are considered and one can appreciate that the conductivity during incipient melting is strongly correlated to CO₂ contents (grey dashed lines labelled from 100 to 500 ppm).

The increase in conductivity in the incipient melting region is major, being half a log-unit for the depleted mantle (200 ppm CO₂) and more than one log-unit for the mantle containing 500 ppm CO₂. High conductivities of 0.1 S/m or more can be reached for CO₂ contents as low as 300 ppm in the case of young plates. Note that the surprising effect of water (Fig.3), where incipient melting in a mantle with 500 ppm H₂O and 500 ppm CO₂ induces lower conductivities than in a mantle with 200 ppm H₂O the same amount of CO₂. The imaging of the 23.5 Ma old LAB by ref. 5 at ~50 km depth revealed conductivities of 0.1-0.2 S.m⁻¹. These are definitely not explainable by melting of a CO₂-free H₂O-depleted mantle, since too high temperatures and/or too high melt contents are demanded (Fig.2). They cannot be explained by pargasite dehydration melting in a CO₂-free H₂O-enriched mantle either, as this process cannot produce high enough conductivities (Fig. 3, Extended Data Fig.4). Once deciphered in a petrological framework, the conductivities of the LAB in ref. 5 can be reached by incipient melting of a mantle containing 400 ppm CO₂ (Fig.3). We recall that ref. 5 introduced moderate electrical anisotropy in the inversion of their magnetotelluric data whereas we merely discuss here the geometric mean conductivity, which is much less model dependent.

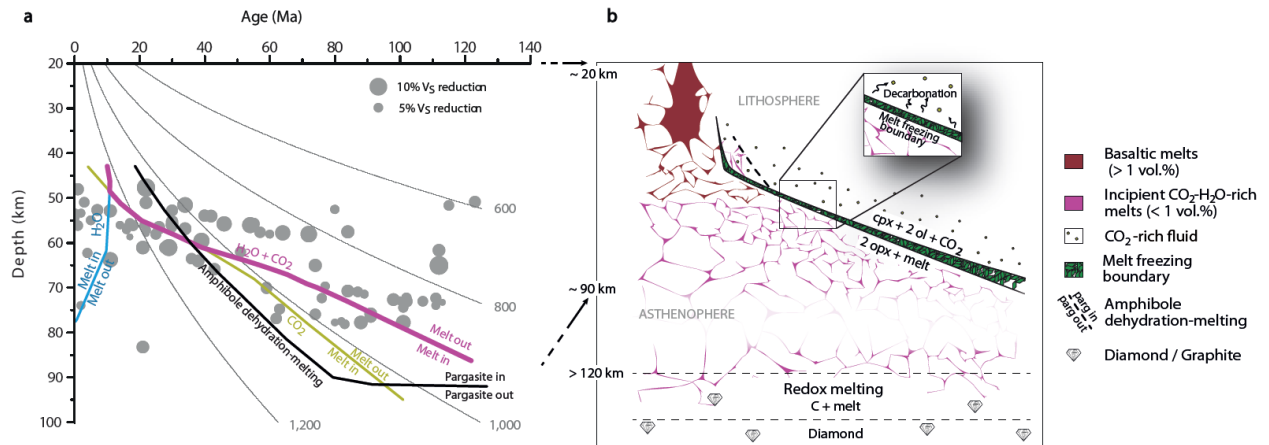


Figure 4. The oceanic seismic low velocity zone bracketed by the upper and lower boundary of incipient melting. a, Oceanic crustal ages versus depth of seismic discontinuities (Vs reductions) marking the LAB (grey circles⁸) beneath the Pacific Ocean. Colour curves designate the solidi for hydrated (200 ppm H₂O; blue), carbonated (green) and H₂O-undersaturated carbonated (purple) peridotites. Isotherms (grey curves) are calculated from a half-space sudden cooling model, assuming⁸ $\Delta T = 1350^\circ\text{C}$, an average plate velocity of $8 \text{ cm}\cdot\text{yr}^{-1}$ and a thermal diffusivity of $1 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Varying the plate velocity does not change the plot. **b,** A visual picture capturing the domain of incipient melting in the oceanic low velocity zone. The LVZ is lower-bounded by the redox melting^{22,23} and upper-bounded by the decarbonation¹⁴ leading to the freezing of incipient melts. This boundary constitutes an impermeable layer leaving a clinopyroxene-rich residue and a CO₂-rich vapour phase.

The presence of CO₂-rich melts in the asthenosphere not only better explains the electrical properties of the Asthenosphere, but also explains the weak dependence of the lithosphere thickness on the age of the oceanic crust (Fig.4). The bottom of the lithosphere in figure 4 marks a seismic discontinuity characterised by a reduction in S-waves velocity of 5 to 15 %^{8,16}. This discontinuity cannot be caused by partial melting of a dry or water under-saturated mantle, as this may only occur at higher depths and temperatures⁹ (see blue melting curve on Fig.4). Previously suggested melting reactions such as the dehydration melting of amphibole¹⁰ also fail to reproduce the depth-age relationships of the LAB (Fig.4). Remarkably, the CO₂+H₂O melting curve¹⁴, which delimits the upper boundary of the incipient melting region already shown in figure 3, ranges from 50 km down to 80 km depths from the youngest to the oldest lithospheres (purple curve in Fig.4). This correlates pretty well with the bottom of the lithosphere as imaged by the seismic discontinuity. The lower limit of incipient melting, i.e. the redox melting^{22,23}, matches also well the lower part of the seismic low velocity zone⁸ at depth of about 140-180 km. At low pressures, above the incipient melting region, the decarbonation of the melt forms an impermeable layer in which buoyant CO₂-rich melts are frozen into clinopyroxene-rich residue (with pargasite) and CO₂-rich fluids (Fig.4). Melting is therefore permitted in the Asthenosphere and the melt cannot rise through the LAB because of the existence of this melt-freezing boundary (see Methods). It is only where the mantle is hot enough to suppress the freezing reaction (that is melting does not anymore require CO₂) and where melt fractions are large enough¹² (2-5 vol%) that melts can rise through the LAB. This occurs for young plates (<5Ma), where volcanic seamounts are observed, and this has also been related⁶ to the electrical properties of the young LAB⁴.

Incipient melting has long been described as a key petrological process operating in the seismic low velocity region marking the upper asthenosphere^{13,15,17}. The mantle geochemistry and petrology in this region argues for production of incipient CO₂-enriched melts^{9,10,13,15}. We demonstrate that these melts have conductivities of hundreds of S/m, much higher than CO₂-free hydrated melts or hydrated minerals. Our modelling, despite unavoidable simplifications, considers geochemical and petrological constraints and indicates that mantle with small fractions of CO₂-rich melts at 50-150 km reproduces the electrical properties as well as the depth of the LAB pretty well, whereas CO₂-free systems yields too poor or no

agreement with geophysical observations. The presence of CO₂-rich incipient melts in the Asthenosphere has important implications for radiogenic heat production as such melts are enriched in heat-producing elements like K-U-Th³⁰. Moreover, the involvement of CO₂-rich incipient melts is also recognized in petrological processes occurring in the continental and in the cratonic LAB³⁰. The Asthenosphere - incipient melting association we suggest here can therefore be extended to geodynamic settings other than the oceanic domains. It remains however to be defined how the mechanical strength of the Asthenosphere can be impacted by small amount of CO₂-H₂O-rich melts and how this can be connected to plate motions.

Methods summary

Starting materials were mixtures of basaltic glass and hydrated Ca-Mg-Carbonates, so that water and CO₂ were all together introduced in our sample with a constant molar CO₂/H₂O ratio of 2 (in mole; see Extended Table 1a). Two dry carbonate melts were also investigated. The extent of dehydration and decarbonation of our samples during high temperature-high pressure experiments were shown to be small (Extended Table 1a vs. 1b). The effect of H₂O was disentangled from that of CO₂ by using published experimental conductivity measurements on hydrated basalts⁷ and the empirical equation 1. This empirical simplification is in line with the effect of water on the conductivity of carbonated melts that we determined here (circles vs. squares in Extended Data Fig.3a): it is moderate and almost similar to that recently determined for basalts⁷. Equation 1 was used for simulations in figure 2 and figure 3 remaining within the range of experimentally investigated H₂O and CO₂ contents.

Figures 2 and 3 have been constructed considering that incipient melts are well connected^{20,24}. Ref. 24 constitutes the only work specifically tackling the connectivity of incipient carbonated melts in olivine and it shows interconnection at the small melt fractions we are considering. Ref. 20 confirmed the good connection for melt contents of ~1%. Mixtures of melt tubes and melt films have been considered in our plots; the difference between both geometries implies conductivities differing by ca. 0.2 log-units.

The isotherms in figure 4 were obtained considering the sudden half space cooling model with similar parameters as in ref. 8. The use of more complicated models such as the plate model (see ref. 17, which is, conversely to us, *a priori* deciding for a thickness of the lithosphere) yields similar isotherms⁸ for the moderate depths we discuss here.

References

1. Höink, T., Jellinek, A.M. & Lenardic, A. Viscous coupling at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **12**, Q0AK02 (2011).
2. Hirth, G. & Kohlstedt, D.L. Water in the oceanic upper mantle: Implications for rheology, melt extraction and the evolution of the lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **144**, 93-108 (1996).
3. Karato, S. On the origin of the asthenosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **321**, 95-103 (2012).
4. Evans, R.L., Hirth, G., Baba, K., Forsyth, D., Chave, A. & Mackie, R. Geophysical evidence from the MELT area for compositional controls on oceanic plates. *Nature* **437**, 249-252 (2005).
5. Naif, S., Key, K., Constable, S. & Evans, R.L. Melt-rich channel observed at the lithosphere-asthenosphere boundary, *Nature* **495**, 356-359 (2013).
6. Caricchi, L., Gaillard, F., Mecklenburgh, J. & Le Trong E. Experimental determination of electrical conductivity during deformation of melt-bearing olivine aggregates: Implications for electrical anisotropy in the oceanic low velocity zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **302**, 81-94 (2011).
7. Ni, H., Keppler, H. & Behrens, H. Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* **162**, 637–650 (2011).
8. Schmerr, N. The Gutenberg discontinuity: melt at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Science* **335**, 1480-1483 (2012).
9. Hirschmann, M., Tenner, T., Aubaud, C. & Withers, A.C. Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Phys. Earth Planet. Inter.* **176**, 54-68 (2009).
10. Green, D.H., Hibberson, W.O., Kovács, I. & Rosenthal, A. Water and its influence on the lithosphere-asthenosphere boundary. *Nature* **467**, 448-U97 (2010).
11. Hier-majumder, S., Courtier, A. Seismic signature of small melt fraction atop the transition zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **308**, 334–342 (2011). doi:10.1016/j.epsl.2011.05.055.
12. Faul, U. H., Melt retention and segregation beneath mid-ocean ridges. *Nature* **410**, 920–3 (2001). doi:10.1038/35073556.
13. Presnall, D.C. & Gudfinnsson, G.H. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle. *Geol. Society of America, Special Papers* **388**, 207-216 (2005).
14. Wallace, M.E. & Green, D.H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* **335**, 343-346 (1988)
15. Green, D.H., Liebermann, R.C, Phase-equilibria and elastic properties of a pyrolite model for oceanic upper mantle, *Tectonophysics* **32**, 61-92 (1976)
16. Fischer, K.M., Ford, H.A., Abt, D.L. & Rychert, C.A. The Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **38**, 551-575 (2010).
17. Hirschmann, M.M. Partial melt in the oceanic low velocity zone. *Phys. Earth Planet. Inter.* **179**, 60–71 (2010).
18. Utada, H., Baba, K., Estimating the electrical conductivity of the melt phase of a partially molten asthenosphere from seafloor magnetotelluric sounding data, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pepi.2013.12.004>.

19. Gaillard, F., Malki, M., Iacono-Marziano, G., Pichavant, M. & Scaillet, B. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science* **322**, 1363-1365 (2008).
20. Yoshino, T., Laumonier, M., McIsaac, E. & Katsura, T. Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **295**, 593–602. (2010).
21. Hirano, N., Takahashi, E., Yamamoto, J. et al. Volcanism in Response to Plate Flexure. *Science* **313**, 1426-1428 (2006).
22. Dasgupta, R., Mallik, A., Tsuno, K., Withers, A.C., Hirth, G. & Hirschmann, M.M. Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature* **493**, 211-U222 (2013).
23. Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A. & Frost, D.J. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature* **493**, 84 (2013).
24. Minarik, W.G. & Watson, E.B. Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. *Earth Planet. Sci. Lett.* **133**, 423-437 (1995).
25. Jones, A. G., Fulla, J., Evans, R. L., Muller, M.R. Water in cratonic lithosphere: Calibrating laboratory determined models of electrical conductivity of mantle minerals using geophysical and petrological observations. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **13**, Q06010 (2012)
26. Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C. & Javoy, M. Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H₂O/Ce, δ D, CO₂/Nb) in the North Atlantic mantle (14° N and 34° N). *Earth Planet. Sci. Lett.* **265**, 672–685 (2008).
27. Marty B., The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313-314**, 56–66 (2012).
28. Dasgupta, R., Hirschmann, M.M., The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* **298**, 1–13 (2010)
29. Lizarralde, D., Chave, A., Hirth, G., Schultz, A., Northeastern Pacific mantle conductivity profile from long-period magnetotelluric sounding using Hawaii-to-California submarine cable data. *J. Geophys. Res.*, **100(B9)**, 17837–17854 (1995).
30. O'Reilly, S.Y. & Griffin, W.L. The continental lithosphere-asthenosphere boundary: Can we sample it? *Lithos* **120**, 1-13 (2010).

Extended Data (6 figures, 3 Tables)

Acknowledgments- This work, part of the ElectroLith project, benefited from funding by the European Research Council (ERC project #279790) and the French agency for research (ANR project # 2010 BLAN62101). SH-M acknowledges support from the NSF grant EAR1215800 and a grant from the University of Orleans.

Authors contributions- F.G. is leading the project and wrote the first draft. All authors equally contributed to the writing. D.S. and F.G. developed the experimental setup and D.S. performed the conductivity measurements. S.H-M contributed to the discussion and provided editorial assistance with manuscript. D.S. and L.H. did figure 1, E.G. and L.H. did figure 2, D.S. did figure 3 and L.H., M.M. did figure 4.

Methods:

Starting materials (Extended Data Table 1a). Electrical measurements were performed on five mixtures: 2 dry carbonated melts ($\text{CO}_2=44-48\text{wt}\%$), 1 hydrous carbonated melt ($\text{CO}_2=25.9\text{ wt}\%$; $\text{H}_2\text{O}=10.2\text{ wt}\%$) and 3 hydrous carbonated basalts ($\text{CO}_2=10.39\text{ to }23.32\text{ wt}\%$; $\text{H}_2\text{O}=4.43\text{ to }9.22\text{ wt}\%$). Starting materials used to obtain these mixtures were natural dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$), a natural basalt (popping rock³¹), salt (NaCl), sodium carbonates (Na_2CO_3) and brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Experiments. All experiments were performed at 3 GPa in ½-inches piston cylinders (graphite-Pyrex-talc assemblages), which was connected to a 1260 Solartron Impedance/Gain Phase Analyzer for electrical conductivity measurements. The temperature was measured with a B-type thermocouple localized on sample top ((Extended Data Fig.1a)). Oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) was not controlled during the measurements but the presence of graphite (furnace) and molten carbonates (sample) should imply an oxygen fugacity close to FMQ-2²³.

We have developed a new protocol specifically adapted for electrical conductivity measurements on highly conductive molten materials (Extended Data Fig.1). The new design employs a pseudo-4-wire configuration, which removes the electrical contribution of the electrical cell itself (Extended Data Fig.2a). Such a configuration previously adapted at 1 atm^{19,32} is necessary for our measurements at pressure.

Cold pressed pellets (5 mm outer diameter) were cored in their centre in order to place an inner Pt electrode (1 mm). A Pt foil surrounding the sample was used as outer electrode. An alumina jacket isolated the entire electrical cell from the graphite furnace. The sample impedance was measured between the two electrodes arranged in a co-axial geometry^{33,34}. The inner electrode was connected to the impedance spectrometer via the two wires of the thermocouple³⁴. The outer electrode was connected to a nickel cylinder (located 5 mm above the sample) that was mounted in series with two additional wires (B-type thermocouples) (Extended Data Fig.1a).

Impedance spectra, conductivity calculations and uncertainties. The impedance spectra were collected during heating and cooling cycles (Extended Data Table 2a) at different temperature plateaus in the frequency range 1 Hz to 1 MHz. Conversely to the spectra collected at low temperatures (i.e. solid samples showing impedance arcs), high temperature spectra (i.e. molten samples) indicated vertical lines (Extended Data Fig.2b). These spectra correspond to inductance-dominated signals and the intercept of each spectrum with the X-axis yielded the resistance of the sample.

Reproducibility of electrical measurements was validated by performing the measurements during heating and cooling cycles. For the hydrated experiments (HC and HCB-9, -7, -4), a step of about 10 min was operated at 700°C (before brucite dehydration) and temperature was rapidly raised (< 10 sec) to 1300-1410°C (i.e. temperature of molten state), which limited sample dehydration.

Data reductions and uncertainties. The electrical conductivities of the samples were calculated from the measured resistances using the following relationship^{33,34}:

$$\sigma = \frac{\ln(r_{out}/r_{in})}{2\pi h R} \quad (2)$$

with σ being the electrical conductivity in S.m^{-1} , r_{out} , r_{in} , h , respectively the outer radius, the inner radius and the height of the samples in m, and R , the resistance of the sample in Ω (Extended Data Fig. 1b and 2b).

Uncertainties in σ were calculated considering geometrical factors of the samples (Extended Data Fig.1b) and propagated errors of each measured resistance. The uncertainties on σ are 7 % on average for all measurements and reach a maximum of 16% on HCB-4.

Sample characterization. Scanning electron microscope (SEM) imaging and electron microprobe analyses (EMPA) were systematically operated after each experiment. Determination of r_{out} , r_{in} and h by SEM imaging showed an average decrease of 20% compared to the initial geometry, most likely due to porosity loss during melting (Extended Data Fig.1b). No melt leak was observed and the entire sample remained sandwiched between the MgO plugs and the electrodes.

EMPA were conducted at 15 KeV, 10 nA and 10 sec counting on peak elements. The beam size (100 μm x 100 μm) was adapted to obtain average chemical compositions, smoothing the heterogeneities due to quench crystallizations. Compositions before and after experiments indicates no contamination by the MgO surrounding the sample and no considerable volatile loss from the sample (Extended Data Table 1b). CO_2 content were determined using the by-difference method²² and indicate negligible decarbonation.

An elemental analyser, type Flash 2000 (Thermo Scientific), was used to measure H_2O content of sample (before and) after experiments. Samples are heated to $>1500^\circ\text{C}$ and the released H_2O is reduced into elemental H being finally detected by a highly sensitive thermal conductivity detector. This gives water content with a precision of ± 0.5 wt%. We observed a negligible dehydration during conductivity measurements.

Conductivity Results. Extended Data Fig.3a shows the good reproducibility of the electrical measurements during heating and cooling cycles. The conductivity-temperature relationships for each sample were fitted using an Arrhenius law:

$$\sigma = \sigma_0 \times e^{-E_a/RT} \quad (3)$$

with σ , the conductivity of the sample (S.m^{-1}), σ_0 , the pre-exponential factor (S.m^{-1}), E_a the activation energy (J.mol^{-1}), R , the gas constant and T , the temperature (K).

Calculated pre-exponential factors and activation energies are presented in Extended Data Table 2b.

Increasing the CO_2 concentration in the melt drastically increases its conductivity. Furthermore, we observed that CO_2 tends to decrease both activation energies and pre-exponential factors.

Conductivity Modelling. The semi-empirical law that we have developed can be considered as the sum of two conductive processes operating in carbonated basalts: (i) conduction in the hydrous silicate melts by interstitial sodium mobility^{7,33-34} and (ii) conduction in CO_2 -rich melts caused by the motion of all species in ionic liquids¹⁹ (equation 1).

The pre-exponential factor σ_0 and the activation energy E_a for both H_2O and CO_2 terms are related by a compensation law^{35,36} (Extended Data Fig.3b):

$$\ln \sigma_0^{\text{volatile}} = (E_A^{\text{volatile}} \times d) + e \quad (4)$$

the decrease of activation energy as a function of volatile content is exponential:

$$E_A^{\text{volatile}} = a \times \exp(-b \times C^{\text{volatile}}) + c \quad (5)$$

C^{volatile} is the CO_2 and H_2O content in wt%.

Thus, the set of Eqs 1, 4 and 5 directly relate melt conductivities to melt H_2O and CO_2 contents. We have determined the Arrhenius parameters for the melt composition as a function of H_2O contents using data in ref. 7 in the temperature range 1200 - 1500°C . a, b, c, d and e parameters for H_2O were obtained by fitting these data with Eqs 4 and 5 (Extended Data Table 3). The best parameters for CO_2 were

obtained by minimizing the differences between our measured conductivities and the CO₂-free values returned by equation 1 (Extended Data Table 3). In doing so, we assumed that the effect of water on electrical conductivity is similar and modest in both silicate and carbonate melts, which is indeed what our measurements show (see Extended Data Fig.3a, samples C vs. HC). Our model reproduces the experimental measurements on σ , in S/m, (ours and that of ref. 7) within an average error of 5% (max 10%).

Figures 2 & 3. The bulk rock is considered as a peridotite containing a fraction of interconnected melt, where volatiles partition between the solid and the melt phase. The bulk H₂O content is related to H₂O in melt and in peridotite as:

$$C_{H_2O}^{melt} = \frac{C_{H_2O}^{bulk}}{X_m^{melt} + (1 - X_m^{melt})D_{H_2O}^{perid/melt}} \quad (6a)$$

and

$$C_{H_2O}^{perid} = \frac{C_{H_2O}^{bulk} D_{H_2O}^{perid/melt}}{X_m^{melt} + (1 - X_m^{melt})D_{H_2O}^{perid/melt}} \quad (6b)$$

where X_m^{melt} is the mass fraction of melt and $D_{H_2O}^{perid/melt}$ is the partition coefficient of H₂O between peridotite and melt (0.007, i.e. average partition coefficient over 1.5-4 GPa^{9,37}).

The concentration of H₂O in olivine is:

$$C_{H_2O}^{ol} = C_{H_2O}^{perid} \frac{D_{H_2O}^{ol/melt}}{D_{H_2O}^{perid/melt}} \quad (7)$$

differs from that of peridotite since $D_{H_2O}^{ol/melt}$ is about 0.002 according to ref. 9. (see also figure 6 of ref.9 for modal proportion of mineral phases in peridotite Ol₅₈Opx₂₈Cpx₁₂Spn₂).

Pargasite amphibole was considered to affect the distribution of water for bulk water content exceeding 200 ppm (enriched mantle in Fig.2c, Fig.3 and Extended Data Fig.4). We computed that the water content exceeding 200 ppm bulk goes in pargasite and computed the partitioning of water among NAMs following ref. 9. If temperatures exceed ca. 1070°C (see Extended Data Fig.5), then pargasite dehydration melting occurs and water partitions between melt and the solids as described above.

CO₂ distributes exclusively in the liquid phase^{23,38}, i.e. $D_{CO_2}^{perid/melt} = 0$. Therefore:

$$C_{CO_2}^{melt} = \frac{C_{CO_2}^{bulk}}{X_m^{melt}} \quad (8a)$$

and

$$C_{CO_2}^{perid} = 0 \quad (8b)$$

At small melt fractions, this can lead to CO₂ concentrations higher than that of carbonate (>~45 wt. %) or, in other words, to CO₂ saturation; Calculations performed in saturated-ranges are mentioned in Fig. 2b and 2c.

Conversion from mass to volume fraction of melt is done considering volume properties of silicate melts³⁹ and carbonate melts^{40,41}:

$$X_v^{melt} = \left(1 + \left(\frac{1}{X_m^{melt}} - 1 \right) \frac{d_{melt}}{d_{perid}} \right)^{-1} \quad (9)$$

where d_{perid} is the density of peridotite, i.e. 3.3, and d_{melt} is the density of melt. As there are no data for the density of hydrous carbonated basalts, we estimate the density of these melts using a simple mixing law:

$$d_{melt} = \frac{C_{H_2O}^{melt}}{100} d_{H_2O} + \frac{C_{carb}^{melt}}{100} d_{carb} + \left(1 - \frac{C_{H_2O}^{melt} + C_{carb}^{melt}}{100} \right) d_{basalt} \quad (10)$$

where concentrations are expressed as wt. %. $d_{H_2O} = 1.4$ (considering 12 cc/mol for H₂O partial volume in melts). The mass percent of carbonate (M-CO₃, where M denotes cations such as Ca, Mg and others) in melt C_{carb}^{melt} is approximated as $2 \times C_{CO_2}^{melt}$. Carbonate density d_{carb} was set to 2.4 according to the density of molten carbonates at 1 bar⁴⁰. The use of CO₂ partial molar volume calculated in ref. 41 yields similar density results. The density of basalt d_{basalt} was taken as 2.8 (ref. 39).

The conductivity of the melt $\sigma_{melt}(C_{H_2O}^{melt}, C_{CO_2}^{melt}, T)$ was calculated using equation 1. The conductivity of the peridotite was assumed to be controlled by that of hydrous olivine²⁵.

The bulk conductivity was calculated using the mean of tube⁴²⁻⁴⁴:

$$\sigma_{tube} = \frac{1}{3} X_v^{melt} \sigma_{melt} + (1 - X_v^{melt}) \sigma_{ol} \quad (11)$$

and film⁴⁴⁻⁴⁷:

$$\sigma_{layer} = \frac{[(1 - X_v^{melt})^{2/3} - 1] \sigma_{melt} - (1 - X_v^{melt})^{1/3} \sigma_{ol}}{[1 - X_v^{melt} - (1 - X_v^{melt})^{2/3}] \sigma_{melt} + [(1 - X_v^{melt})^{2/3} - (1 - X_v^{melt}) - 1] \sigma_{ol}} \sigma_{melt} \quad (12)$$

Geometries resulting in values almost similar to refs 20 and 46. Remarkably, our system is rather insensitive to melt geometry since the difference between both laws is mostly lower than 0.2 log units. We therefore averaged the two laws:

$$\sigma_{bulk}(X_v^{melt}, C_{H_2O}^{bulk}, C_{CO_2}^{bulk}, T) = \frac{\sigma_{tube} + \sigma_{layer}}{2} \quad (13)$$

The bulk conductivity of partially molten peridotite reported in Fig. 2 and 3 as well as in the text was calculated using this last equation (13).

Melt fraction in Fig. 3 was approximated as⁴⁸ $X_m^{melt} = 2.5 \times CO_2^{bulk} + 6 \times H_2O^{bulk}$ (Extended Data Fig.6).

Buoyant basalts versus incipient melts. An impermeable layer has been suggested to prevent the melt prevailing in the LAB from rising to the surface⁴⁹. The rate of melt ascent due to buoyancy is otherwise

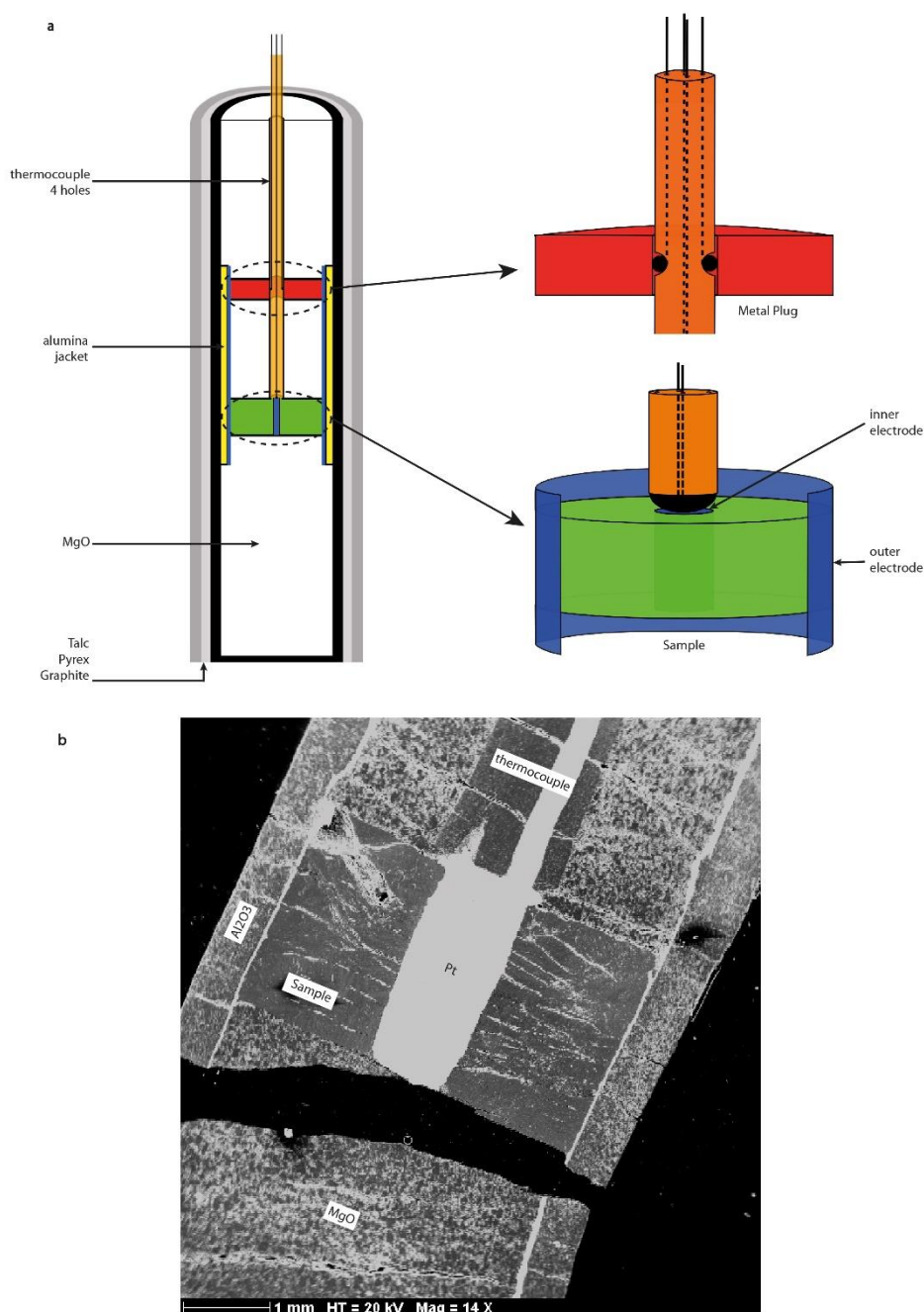
expected to be of the order of several cm/year^{11,12}, if melt content is 3-5 vol. %. Our model of incipient melting implies an impermeable boundary that is caused by phase relationships¹⁴, i.e. a thermodynamic boundary through which melt cannot rise. We furthermore emphasise the limited melt mobility⁵⁰ at the small melt fraction of interest as, in particular, surface tensions would unavoidably tend to retain the buoyant melt⁵¹. To conclude, if basalts, being anyway not thermodynamically stable in the asthenosphere, tend to migrate out of the asthenosphere⁵², small melt fractions may in contrast be mechanically stable in the LAB.

Additional references for methods:

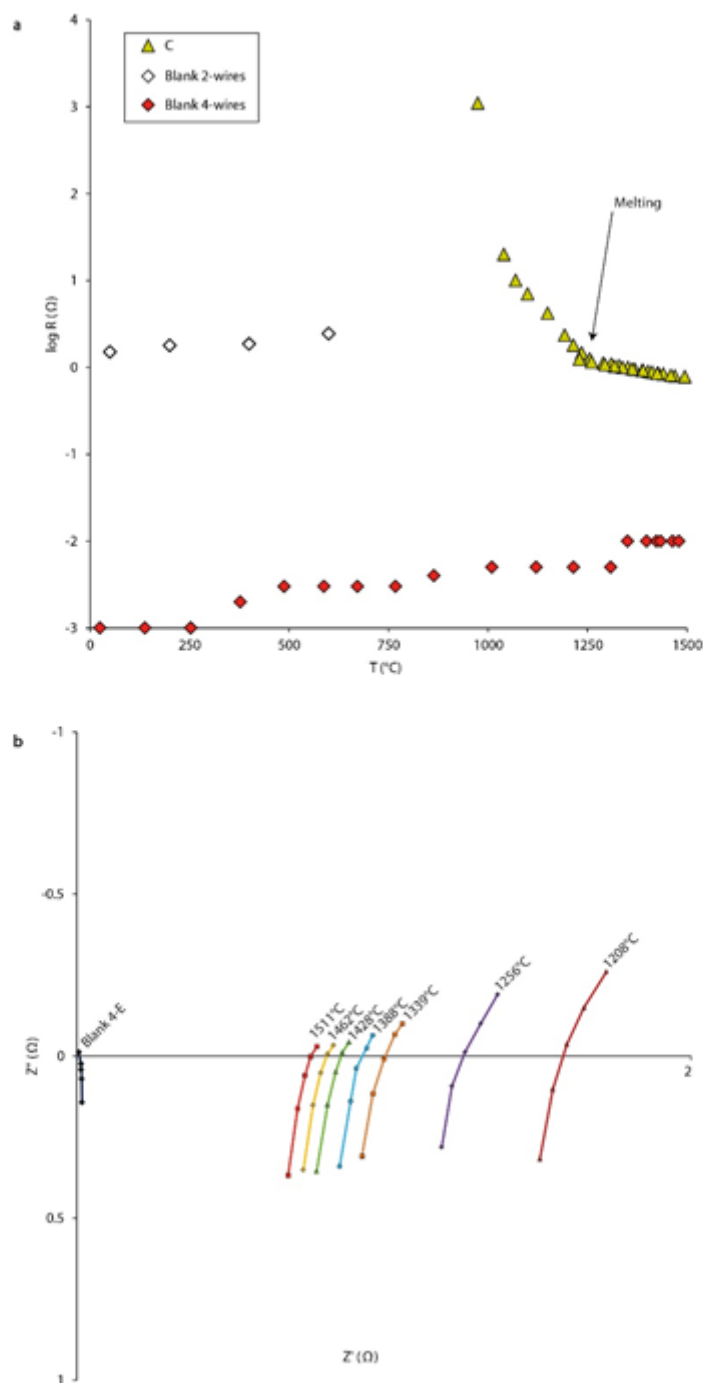
31. Javoy, M. & Pineau, F. The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 ° N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**, 598-611 (1991).
32. Pommier, A., Gaillard, F., Malki, M. & Pichavant, M. Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts. *Am. Mineral.* **95**, 284-291 (2010).
33. Gaillard, F. Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.* **218**, 215-228 (2004).
34. Hashim, L., Gaillard, F., Champallier, R., Le Breton, N., Arbaret, L., Scaillet, B. Experimental assessment of the relationships between electrical resistivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan-Tibetan belt. *Earth Planet. Sci. Lett.* **373**, 20-30 (2013) doi:10.1016/j.epsl.2013.04.026.
35. Pommier, A., Gaillard, F., Pichavant, M. & Scaillet, B. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **113**, B05205 (2008).
36. Tyburczy, J. & Waff, H.S. Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: Geophysical significance and implications for the charge transport and melt structure. *J. Geophys. Res.* **88**, 2413-2430 (1983).
37. Katz, R. F., M. Spiegelman, and C. H. Langmuir, A new parameterization of hydrous mantle melting, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 4(9), 1073, doi:10.1029/2002GC000433, 2003.
38. Keppler, H., Wiedenbeck, M. & Shcheka, S.S. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature* **424**, 414-416 (2003).
39. Lange, R.A. & Carmichael, I.S.E. Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis on density thermal expansion and compressibility. *Rev. Mineral.* **24**, 25-64 (1990).
40. Liu, Q. & Lange, R.A. New density measurements on carbonate liquids and the partial molar volume of the CaCO₃ component. *Contrib. Mineral. Petrol.* **146**, 370-381 (2003).
41. Guillot B. & Sator N. Carbon dioxide in silicate melts: A molecular dynamics simulation study. *Geoch. Cosmoch. Acta* **75**, 1829–1857 (2011).

42. ten Grotenhuis, S. M., Drury, M. R. Spiers, C. J. & Peach, C. J. Melt distribution in olivine rocks based on electrical conductivity measurements, *J. Geophys. Res.* **110**, B12201 (2005).
43. Hammouda, T., Laporte, D. Ultrafast mantle impregnation by carbonatite melts. *Geology* **28**, 283–285 (2000).
44. Glover, P.W.J., Hole, M.J. & Pous J. A modified Archie’s law for two-conducting phases. *Earth Planet. Sci. Lett.* **180**, 369-383(2000).
45. Partzsch, G.M., Schilling, F.R. & Arndt, J. The influence of partial melting on the electrical behaviour of crustal rocks: laboratory examinations, model calculations and geological interpretations. *Tectonophysics* **317**, 189-203 (2000).
46. Yoshino, T., McIsaac, E., Laumonier, M. & Katsura, T. Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite. *Phys. Earth Planet. Inter.* **194**, 1-9 (2012).
47. Garapić, G., Faul, U.H., Brisson, E. High-resolution imaging of the melt distribution in partially molten upper mantle rocks: evidence for wetted two-grain boundaries. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **14**, 556–566 (2013).
48. Green, D.H., Falloon, T.J. Primary magmas at mid-ocean ridges, “hotspots,” and other intraplate settings: Constraints on mantle potential temperature. *Geol. Society of America, Special Papers* **388**, 217-247 (2005) 10.1130/0-8137-2388-4.217.
49. Katz, R.F., Weatherley, S.M. Consequences of mantle heterogeneity for melt extraction at mid-ocean ridges. *Earth Planet. Sci. Lett.* **335-336**, 226-237 (2012).
50. Hier-Majumder, S., Ricard, Y. & Bercovici, D. Role of grain boundaries in magma migration and storage. *Earth Planet. Sci. Lett.* **248**, 735-749 (2006).
51. Takei, Y.& Holtzman, B. K. Viscous constitutive relations of solid-liquid composites in terms of grain boundary contiguity: 1. Grain boundary diffusion control model. *J. Geophys. Res.* **114**, B06205 (2009) <http://dx.doi.org/10.1029/2008JB005850>.
52. Sakamaki, T., Suzuki, A., Ohtani, E., Terasaki, H., Urakawa, S., Katayama, Y, Funakoshi, K-I, Wang, Y., Hernlund, J.W., Ballmer, M.D. Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere. *Nature Geosciences* **6**, 1041–1044 (2013) doi:10.1038/ngeo1982.
53. Hirschmann, M.M. Mantle solidus: Experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochem. Geophys. Geosystems* **1** (2000).
54. Dasgupta, R. Ingassing, storage, and outgassing of terrestrial carbon through geologic time. *Reviews in Mineral. Geoch.* **75**, 183-229 (2013).
55. Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E. & Gaillard, F. New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O-CO₂ solubility in mafic melts. *Geoch. Cosmoch. Acta* **97**, 1-23 (2012).

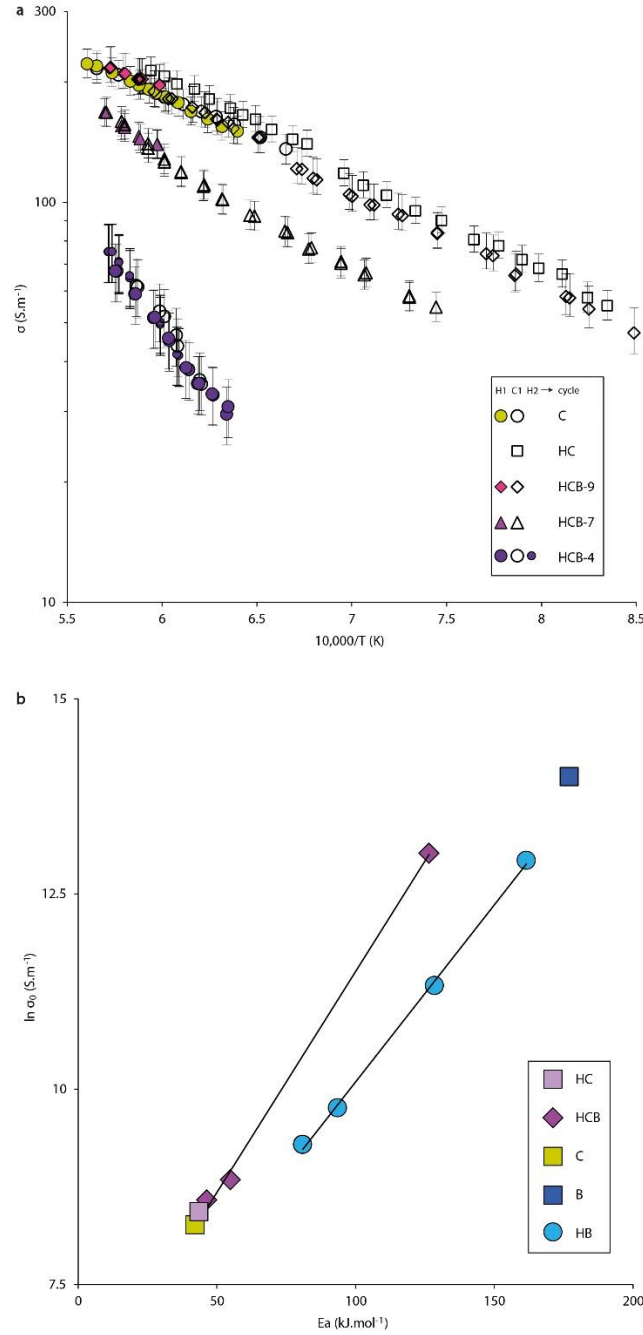
Extended data figures:



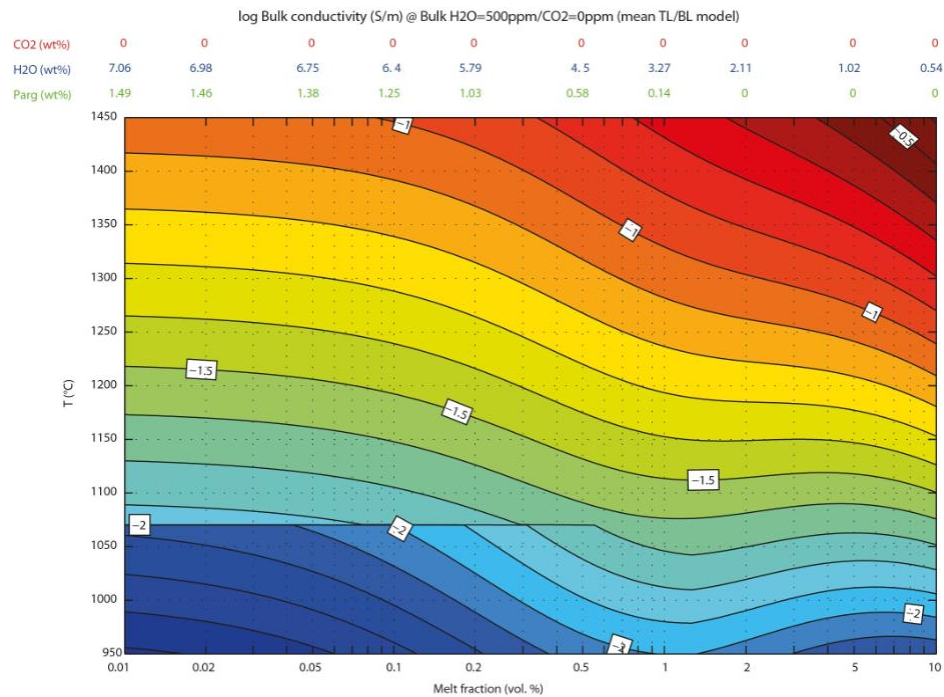
Extended Data Figure 1. a, Modified piston cylinder assembly for electrical conductivity measurements using a 4-wires configuration. The cored sample (in green) contains in its centre an inner electrode in platinum (in blue). A platinum foil (in blue) surrounds the sample, which extends upwards and downwards from the sample and corresponds to the outer electrode. The sample is sandwiched by machined MgO ceramics (in white). The electrode-sample assemblage is isolated from the graphite furnace by an Al₂O₃ jacket (in yellow). The 4-electrode wires are emplaced using a 4-hole Al₂O₃ tube (in orange). Two of these wires, i.e. the thermocouple, are in contact with the inner electrode, whereas the outer electrode is in contact with two other wires by means of a top Ni plug (in red). **b, SEM image of the assemblage of sample C after experiments** (up to 1463°C and 3 GPa). We observed an average decrease of 20% compared to the initial cell geometry (corresponding to the porosity loss during melting). Cell geometry parameters (h and r_{in} , r_{out} in equation SI2) are determined from SEM images for each sample.



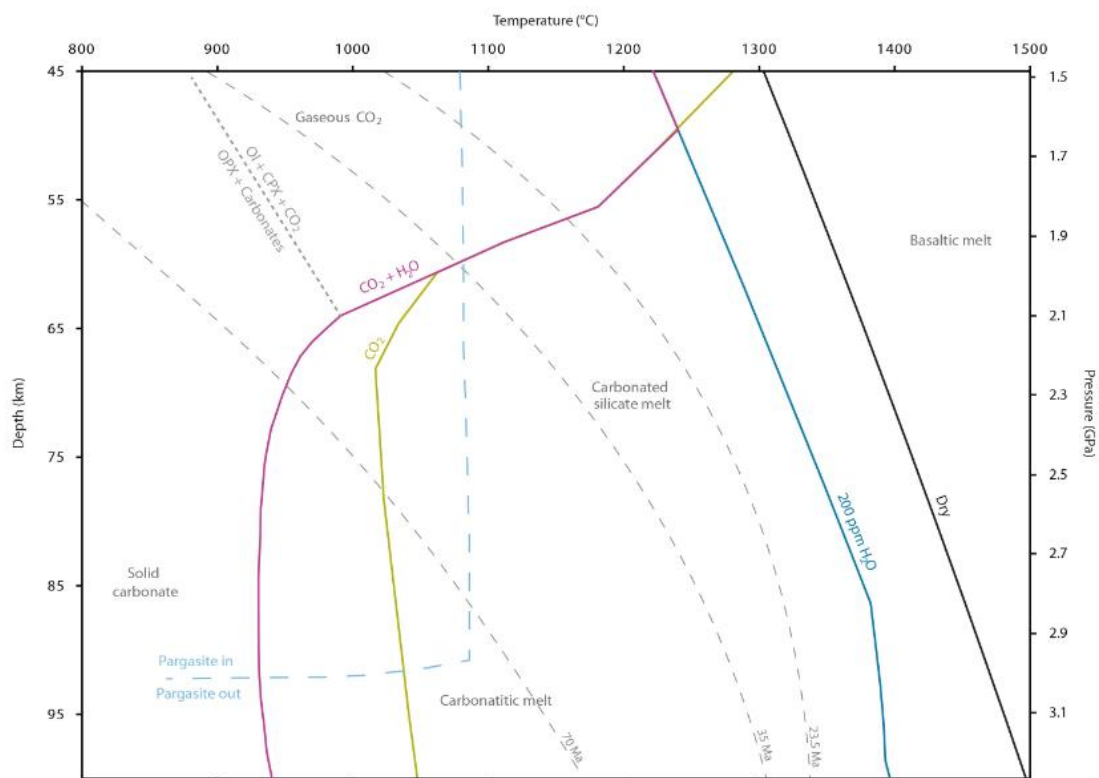
Extended Data Figure 2. a, The electrical cell resistance versus temperature. We show the resistance of a sample made of nickel measured using either a 2-wire setup (empty diamond) or a 4-wire setup (red diamond). There are several orders of magnitude of difference between the two measurements showing that the 2-wire setup is not suitable at all for conductive materials. We also show the resistance of carbonate in 4 wires setup (it is the sample C, molten at $T > 1230^{\circ}\text{C}$, green triangle). **b, Impedance spectra obtained on molten carbonate (sample C) at 3 GPa as a function of temperature.** Impedance spectra show vertical lines indicating an inductance-dominated signal for all temperatures. The resistance is taken from the intercept with the horizontal axis. Data are obtained at frequencies ranging from 19905 to 315479 Hz. The black line represents an impedance spectrum of a nickel sample (blank) with a 4-wire configuration obtained at 1464°C .



Extended Data Figure 3. a, Electrical conductivity vs. reciprocal temperature measured on carbonated melts and hydrous carbonated basalts. Samples: a carbonated melt (C), a hydrous carbonated melt (HC) and 3 hydrous carbonated basalts with water contents ranging from 4.43 to 9.22 wt% (HCB-9, HCB-7 and HCB-4) and CO₂ contents ranging from 10.39 to 23.32 wt%. In order to complete figure 1, we distinguished heating-cooling temperature cycles and reported error bars. Solid symbols = heating cycle (H1); open symbols = cooling cycle (C1); small solid symbols = second heating cycle (H2) (cf. Extended Data Table 2a). The error bars include uncertainties on the geometrical factors of the samples and on the measured resistance. **b, Compensation plots showing the correlation between activation energy, E_a , and pre-exponential terms, $\ln \sigma_0$.** Hydrous basalts (HB) are from the experimental dataset of ref. 7 between 1200 and 1500°C and the data point for the dry basalt (B) is from ref. 32. The dry carbonated melt (C), the hydrous carbonated melts (HC) and the hydrous carbonated basalts (HCB) are from this study (see Extended Data Table 2b for the Arrhenius parameters).



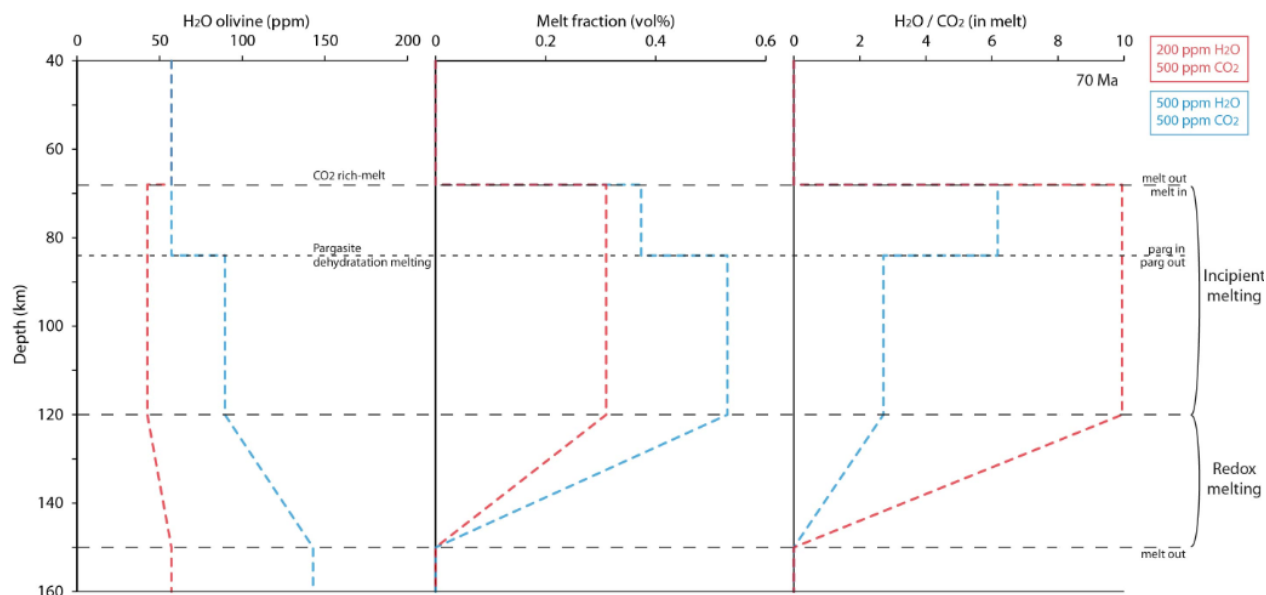
Extended Data Figure 4. The incipient melt effect on the electrical conductivity of an H₂O-enriched CO₂-free peridotite. This figure completes the scenarios illustrated in Fig.2. The conductivity of partially molten peridotite, in which H₂O partitions between minerals and melt, (Methods), is reported as a function of melt content and temperature for CO₂-free peridotite with 500 ppm H₂O (log values; conductivity increases from cold to warm colours). The discontinuity at T=1070°C is due to pargasite amphibole breakdown (Extended Data Fig.5) that redistribute H₂O between NAMs and the melt as explained in the Methods. Melt H₂O contents (blue if pargasite out, green if pargasite in) are tabulated atop the panel.



Extended Data Figure 5. Melting curves for different bulk peridotitic systems as a function of temperature and depth. The solidus of dry peridotite (black curve) is calculated from ref. 53. The dehydration solidus of nominally anhydrous peridotite at 200 ppm H₂O (blue curve) is modelled from ref. 9. The dehydration solidus of pargasite lherzolite is after ref. 10. Nominally anhydrous carbonated, fertile peridotite solidus is after ref. 54 and references therein (green curve). The H₂O-undersaturated

carbonated, fertile peridotite curve (purple curve) corresponds to the solidus of a pyrolite with 0.5-2.5 wt.% CO₂ and 0.3 wt.% H₂O (ref. 14).

For pressures ≤ 1.7 GPa, carbonated melts are unstable and gaseous CO₂ prevails. We connected the melting curve of CO₂-bearing peridotite to that of the dry peridotite at low pressures, which slightly differs from previously published phase diagrams. We considered that, for $P \leq 1.7$ GPa, gaseous CO₂ must have a negligible influence on the peridotite solidus due to the small solubility of CO₂ in basaltic melts⁵⁵. Similarly, at low pressures, the H₂O-undersaturated carbonated, fertile peridotite solidus was connected to the dehydration solidus of nominally anhydrous peridotite (considering peridotite with 200 ppm water), neglecting the presence of pargasite owing to the NAM's water capacity storage.



Extended Data Figure 6. Phase equilibria control on H₂O-CO₂ partitioning, ultimately resulting in a change in conductivity as shown in Fig.3. We show changes in water content in olivine (left), melt fraction (centre) and melt CO₂/H₂O (right) for the 70 Ma age used for calculation in Fig. 3. We illustrate that for two compositions: bulk with 200 ppm H₂O and 500 ppm CO₂ and bulk with 500 ppm H₂O and 500 ppm CO₂.

a

Sample	Carbonated Melt			Hydrous Carbonated Basalt			Starting Material	
	dry		hydrous	H C B -9	H C B -7	H C B -4	Dolomite	Basalt
	C	C +	H C					
SiO ₂	0.24	0.24	0.02	5.23	15.67	31.32	0.27	52.18
TiO ₂	0.03	0.03	0.02	0.20	0.56	1.10	0.03	1.81
Al ₂ O ₃	0.02	0.02	0.01	1.52	4.54	9.07	0.02	15.11
FeO	0.20	0.20	0.02	0.82	2.41	4.80	0.22	7.99
MgO	18.68	18.68	23.79	22.16	18.90	14.01	20.76	7.49
CaO	26.50	26.50	32.19	30.01	25.66	19.13	29.44	10.42
Na ₂ O	0.02	5.87	0.01	0.31	0.91	1.82	0.02	3.02
K ₂ O	0.03	0.03	0.01	0.07	0.21	0.41	0.03	0.67
MnO	0.03	0.03	0.01	0.03	0.06	0.11	0.03	0.17
P ₂ O ₅	0.33	0.33	0.33	0.36	0.38	0.41	0.37	0.49
NaCl	10.00	-	7.50	6.75	5.25	3.00	-	-
Total	56.07	51.92	63.91	67.46	74.55	85.18	51.19	0.00
CO ₂	43.93	48.08	25.91	23.32	18.15	10.39	48.81	0.05
H ₂ O	-	-	10.18	9.22	7.30	4.43	-	0.60

b

Sample	Carbonated Melt			Hydrous Carbonated Basalt		
	dry		hydrous	H C B -9	H C B -7	H C B -4
	C	C +	H C			
SiO ₂	0.4	0.32	0.26	5.49	15.83	32.12
TiO ₂	0.03	0.03	0.01	0.29	0.22	1.05
Al ₂ O ₃	0.07	0.02	0.35	1.25	4.82	10.43
FeO	0.01	0.03	0.03	0.04	0.29	3.98
MgO	17.76	18.02	23.39	22.94	20.69	14.52
CaO	26.63	26.74	32.05	30.29	26.16	19.25
Na ₂ O	5.32	5.65	3.75	3.95	3.54	3.02
K ₂ O	0.05	0.03	0.01	0.1	0.05	0.48
MnO	0.04	0.03	0.05	0.08	0.03	0.1
P ₂ O ₅	0.33	0.33	0.04	0.38	0.27	0.51
NaCl	6.12	-	4.51	4.02	3.11	1.92
Total	56.76	51.19	64.45	68.83	75.01	87.38
CO ₂	-	-	10.11	8.09	6.89	3.46
H ₂ O	43.24	48.81	25.44	23.08	18.10	9.16

Extended Data Table 1. a Bulk chemical composition of the starting materials (wt%). b Analysed chemical compositions (in wt%) of the bulk systems after each experimental runs. H₂O contents were analysed using an elemental analyser (Flash 2000). CO₂ contents were obtained by difference on EMPA.

a		C	C +	HC	HBC-9	HBC-7	HBC-4
	Heating cycle	0-1511	0-1404	-	1397-1472	1383-1482	1304-1465
	Cooling cycle	1511-1120	-	1410-650	1472-850	1482-1070	1465-1338
	Heating cycle 2	-	-	-	-	-	1338-1470

b		E_a (J.mol ⁻¹)	error (J.mol ⁻¹)	$\ln a_0$ (S.m ⁻¹)	error (S.m ⁻¹)
	C	42150	700	8.26	0.05
	C +	41950	1330	8.2	0.12
	HC	43460	670	8.47	0.05
	HBC-9	46360	2300	8.58	0.17
	HBC-7	54900	3400	8.84	0.32
	HBC-4	126500	2700	13.02	0.2

Extended Data Table 2. a Heating and cooling cycles. Cycles of the different experimental runs with corresponding temperature ranges (in °C). Runs HC, HCB-9, -7 and -4 were heated up from room temperature to 700°C. A step of 10 min was operated at 700°C before a rapid increase to the temperature of measurement. **b Arrhenius parameters and their errors determined for each melt studied.**

	H ₂ O	CO ₂
a	88,774	789,166
b	0.3880	0.1808
c	73,029	32,820
d	4.54E-05	5.50E-05
e	5.5607	5.7956

Extended Data Table 3. Parameters used for equations 4 and 5.

Chapitre V

Conductivités électriques des basaltes

Ce chapitre est une étude de la conductivité électrique des basaltes.

L'effet de la pression, de la température et de la teneur en eau sont étudiés. De ces mesures, un modèle permettant de calculer la conductivité électrique d'un basalte en fonction de la teneur en eau, de la pression et de la température est proposé.

Enfin, une discussion plus générale sur la conductivité des liquides carbonatés à silicatés est discutée. Et l'effet de ces compositions sur les paramètres arrhéniens clos ce chapitre.

Ce chapitre doit faire l'objet d'une publication.

A. Introduction

Les basaltes sont les liquides magmatiques mantelliques les plus courants sur Terre. La majeure partie est produite au niveau des dorsales océaniques, à savoir les MORB (pour mid-ocean ridge basalts). D'où l'importance de bien contraindre leurs conductivités électriques afin de pouvoir les identifier correctement au sein du manteau. C'est le cas pour des études géophysiques au niveau de la zone d'étude MELT dans l'océan Pacifique de Baba et al. (2006) notamment. Hors, à part une étude récente de Ni et al. (2011), les mesures de conductivités électriques à des pressions mantelliques pour les basaltes hydratés sont sous représentée. Des études comme celle menée par Tyburczy and Waff (1983) n'est faite que sur des basaltes secs, et l'étude plus récente de Pommier et al. (2010) a été réalisée à 1 atmosphère, donc sec. Concernant l'étude de Ni et al. (2011), elle se révèle imprécise concernant les paramètres arrhéniens, et elle ne prend pas en compte un potentiel effet de pression. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les effets de pressions, de température et de teneurs en eau, et de construire un modèle capable de prédire la conductivité du basalte pour ces 3 paramètres.

B. Méthodes expérimentales

Matériel de départ

Le basalte qui a servi à cette étude est un basalte (composition tableau 1) appelé Popping Rock. Il a été dragué au niveau de la ride océanique atlantique et a été décrit pour la première fois par Javoy et Pineau (1991). Sa particularité est d'être enrichie en volatiles. En effet, ce basalte est saturé en H₂O et CO₂, à savoir 0.6 pds% et 500ppm respectivement. Cela correspond à la solubilité du basalte à la profondeur de la ride.

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O
52.18	1.81	15.11	7.99	7.49	10.42	3.02	0.67	0.17	0.49	0.05	0.6

Tableau 1 : composition de la popping rock (en pds%).

Le basalte a été recuite 2h à 1 atmosphère afin d'obtenir un verre sans cristaux ni volatiles. Ce verre a ensuite été broyé finement. Une partie du matériel obtenue va servir à réaliser des mesures sur le basalte sans volatiles, FT-IR et microsonde. La seconde partie va servir à préparer des échantillons de verres hydratés à 2.75 et 6 pds% H₂O.

Le verre a été hydraté en capsule Au₈₀Pd₂₀ à 1200°C pendant 2 jours en autoclave à chauffage interne, à 2kbar pour 2.75 pds% et 3kar pour 6 pds% H₂O. Une trempe rapide a été réalisée en fin d'expérience. Une partie du verre hydraté va servir aux analyses. L'autre partie est également réduite en une fine poudre afin de réaliser des pellets pour les mesures de conductivités électriques.

Les teneurs en eau des échantillons naturels et hydraté à 2.75 et 6 pds% H₂O ont été mesurés par infrarouge (ou FTIR pour Fourier Transform Infrared Spectroscopy). Pour cela, un double poli des échantillons de moins de 30 µm a été réalisé. Plusieurs points d'analyses ont été faits (5-10) avec un

spot de 50 μm afin de vérifier l'homogénéité de l'échantillon. Pour le matériel de départ, la longueur d'onde 3530 cm^{-1} a été utilisée, ce qui correspond à la vibration d'élongation de la fondamentale de l'eau. Grâce à la loi de Beer-Lambert et les coefficients d'extinction de (Dixon and Stolper, 1995), les teneurs en eau des échantillons de départ ont pu être confirmées. Après expériences, les teneurs en eau ont été mesurées, mais sur des échantillons plus épais. En effet, étant donnée la faible quantité d'échantillon, les doubles pols font 150 μm en moyenne. Il en résulte une saturation à 3530 cm^{-1} . C'est donc les vibrations d'élongation d' OH^- à 4500 cm^{-1} et de l'eau moléculaire à 5200 cm^{-1} qui ont été utilisées pour déterminer les teneurs en eau. L'incertitude des mesures est due à des cristallisations partielles des échantillons, voir totale pour l'échantillon 4 GPa et 6 pds% H_2O (ce qui a rendu impossible d'éventuelles mesures).

Protocole expérimentale

Le protocole utilisé pour les mesures de conductivités électriques est similaire à Sifré et al., (2014). La poudre est compactée pour obtenir un pellet de 5 mm de diamètre. Un trou de 1 mm de diamètre est percé en son centre. Un disque d'alumine est ensuite placé au-dessus et en dessous pour limiter l'interattraction avec le MgO (analogue à Laumonier et al., 2015). Au centre du pellet, un cylindre de platine d'1 mm de diamètre et de hauteur de l'échantillon est inséré, et une feuille de platine vient entourer l'échantillon. Ils serviront respectivement d'électrode interne et externe. Au-dessus de l'échantillon, il y a donc un disque d'alumine, un cylindre de MgO de 4.5 mm de haut, puis un cylindre de Nickel. Ce cylindre servira à faire le contact entre l'électrode externe, et 2 fils amenés par le thermocouple, tandis que les 2 autres fils du thermocouple viendront faire le contact avec l'électrode interne. L'ensemble de la cellule est séparé du four en graphite par une jaquette en alumine.

Les expériences de conductivités électriques ont été menées en piston cylindre avec des pressions variant entre 2 et 4 GPa et des températures supérieures au solidus. La chauffe a été très rapide, et les mesures électriques ont commencé directement aux températures où l'on attend avoir du liquide pour éviter toute cristallisation ou déshydratation durant la chauffe.

C. Résultats

Conductivité électrique

La conductivité électrique a été calculée en fonction à partir de la résistance, et du facteur géométrique de l'échantillon (fig. 1). Celui-ci est vérifié après expérience. En effet, la fusion du pellet cause une perte de volume allant jusqu'à 30%. De plus, une légère déformation de l'électrode interne durant la mise sous pression peut survenir.

$$\sigma = \frac{\ln(r_{out}/r_{in})}{2\pi h R} \quad (1)$$

avec r_{out}/r_{in} le rapport du rayon externe sur le rayon interne de l'échantillon, h la hauteur de l'échantillon (m) et R la résistance de l'échantillon (Ω). L'erreur sur la mesure apparaît plus loin sur la

figure 6. Elle prend en compte l'erreur sur la mesure de la résistance, ainsi que l'incertitude sur le facteur géométrique mesuré après expérience.

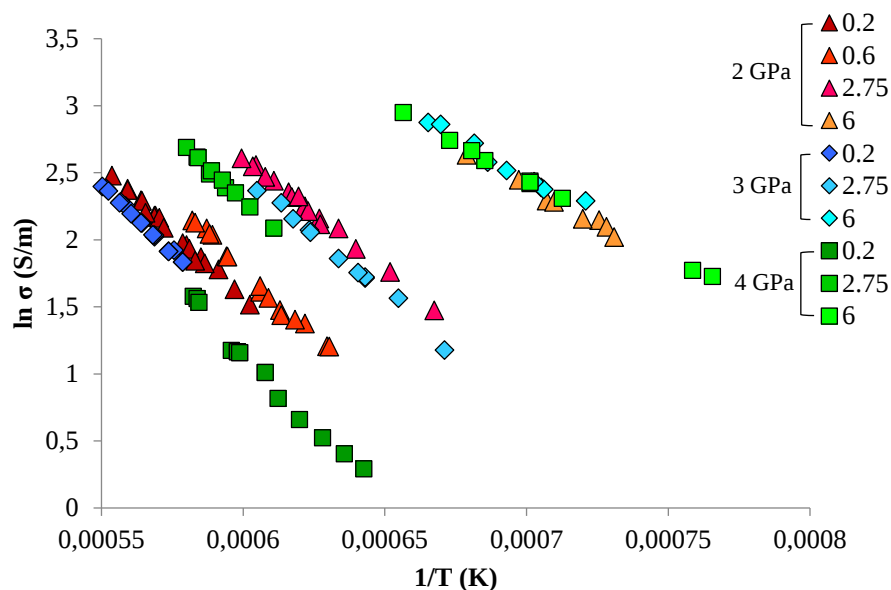


Fig. 1: Conductivité électrique mesurée en fonction de la température du basalte liquide. Différentes teneurs en eau (cf. couleurs) et différentes pressions.

A partir de la conductivité électrique et de la température, il est possible de tracer une loi d'Arrhenius et de déterminer les 2 paramètres la composant, à savoir l'enthalpie d'activation et le facteur pré-exponentiel (Tableau 2 et fig. 2).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{H_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Avec σ la conductivité électrique (S.m^{-1}), σ_0 le factor pré-exponentielle, H_a l'enthalpie d'activation (J.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) and T la température (K).

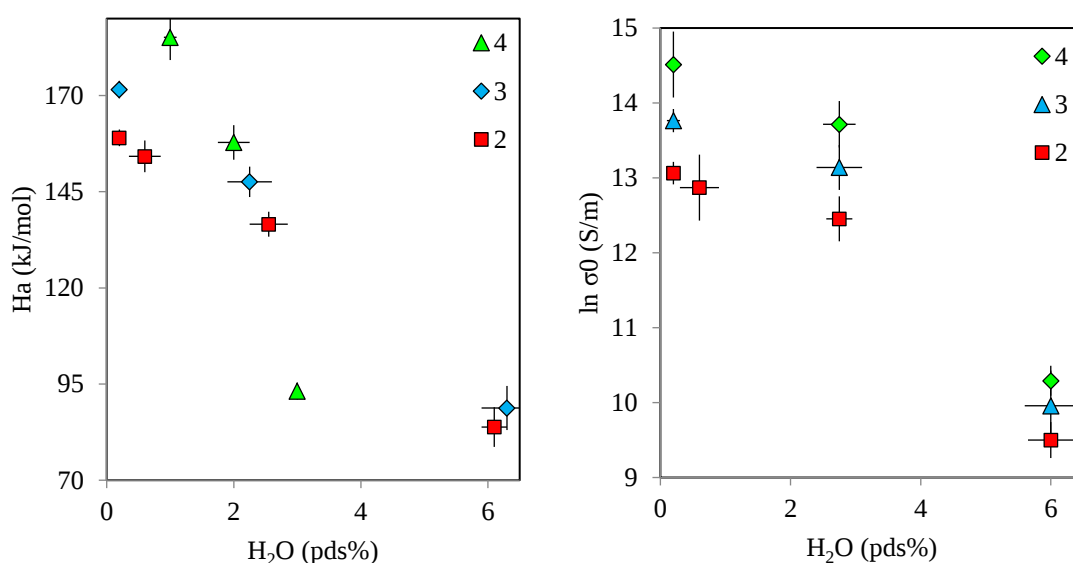


Fig. 2 : Energie d'activation et facteur pré-exponentiel en fonction de la teneur en eau déterminé avec l'équation 2.

Pression (GPa)	H2O avant (wt%)	H2O après (wt%)	H2O erreur	Ha (kJ/mol)	erreur Ha	ln σ_0 (S/m)	erreur ln σ_0
2	0	0.2	0.1	159.00	2.16	13.06	0.15
	0.6	0.6	0.2	154.19	4.12	12.87	0.30
	2.75	2.55	0.35	136.55	3.24	12.45	0.24
	6	6.1	0.3	83.81	5.15	9.50	0.44
3	0	0.2	0.1	171.54	2.29	13.76	0.16
	2.75	2.25	0.35	147.56	3.95	13.14	0.30
	6	6.3	0.4	88.77	5.74	9.96	0.47
4	0	0.2	0.1	185.14	5.92	14.51	0.44
	2.75	2.65	0.25	157.80	4.49	13.72	0.31
	6	-	-	93.19	2.20	10.29	0.20

Tableau 2 : paramètres arrhéniens, teneur en eau et erreurs.

Effet de la température

Quel que soit la pression ou la teneur en eau, la conductivité électrique augmente avec la température (fig. 1), et de façon constante, d'où la possibilité de déterminer des paramètres arrhéniens (fig. 2 et tableau 2).

Effet de l'eau

L'augmentation de la teneur en eau au sein du basalte augmente la conductivité électrique (fig. 1). Cela se vérifie pour les 3 pressions étudiées. Concernant les paramètres arrhéniens, l'énergie d'activation diminue avec l'augmentation de la teneur en eau (fig.2 et tableau 2). Il en va de même pour le facteur pré- exponentiel.

Les échantillons ne montrent pas de déshydratations significatives durant les expériences de conductivités (tableau 2). En revanche, les échantillons secs montrent une légère hydratation.

Effet de la pression

Le volume d'activation est défini par l'équation suivante Keyes, 1963 – Hughes and Isard, 1972 – Hensel, 1979 – Nachtrieb, 1980 :

$$\Delta V = -RT \left[\partial \ln \sigma / \partial P \right]_T \quad (3)$$

Cette équation décrit ΔV comme un paramètre empirique et il décrit la dépendance à la pression de la conductivité (Tyburczy and Waff, 1983). A teneur en eau égale, la pression fait diminuer la conductivité électrique (fig. 1). Mais cet effet semble s'atténuer avec l'augmentation de la teneur en eau. A l'inverse, le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation augmentent avec la pression. L'enthalpie d'activation peut d'ailleurs être décrite de la manière suivante :

$$-H_a = -E_a - P \cdot \Delta V \quad (4)$$

Avec H_a l'enthalpie d'activation (J/mol), E_a l'énergie d'activation (J/mol), P la pression et ΔV le volume d'activation (cm³/mol).

D. Discussion

Modèle de conductivité du basalte

Des expériences ayant été menées à différentes pressions et différents teneurs en eau, un modèle peut être envisagé pour prédire la conductivité électrique du basalte quelques soient les conditions. Il va s'articuler autour de l'équation 3 qui décrit l'enthalpie d'activation comme 3 paramètres : le volume d'activation, la pression et l'énergie d'activation. Un autre paramètre va être ajouté, à savoir la teneur en eau. L'équation suivante va dorénavant décrire l'enthalpie d'activation :

$$-H_a(W) = -E_a(W) - P \cdot \Delta V(W) \quad (5)$$

Ce qui va donner avec les différents paramètres (tableau 3) la formule suivante :

$$-H_a(W) = [a \times W + b] + P \cdot [c \times W + d] \quad (6)$$

Pour chaque teneur en eau et chaque pression, une énergie d'activation a été déterminée (fig. 2), sauf pour les mesures sur la popping rock naturelle (0.6 pds% H₂O), car il n'y a qu'une pression. Pour chaque teneur en eau, une régression linéaire avec un R^2 proche de 1 peut être obtenue. Cette régression linéaire décrit l'équation 5, à savoir l'énergie d'activation et le volume d'activation en pour une teneur en eau donnée (fig.3). Trois jeux de ces paramètres sont ainsi obtenus pour les 3 teneurs en eau. Et il est possible de faire de nouveau une régression linéaire en fonction de la teneur en eau (fig. 4). Il apparaît que volume d'activation diminue avec la teneur en eau. Il en va de même pour l'enthalpie d'activation.

Avec l'augmentation de la teneur en eau, le volume d'activation diminue, passant de 13.07 à 4.69 kJ/mol/GPa. Un comparatif avec d'autres études est discuté après.

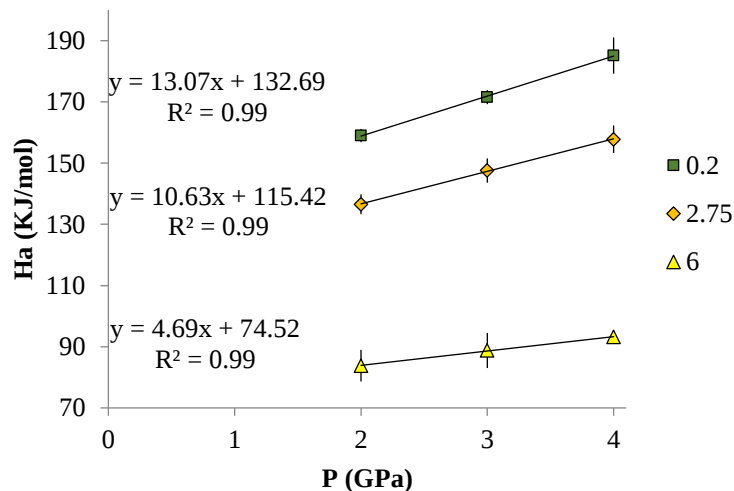


Fig. 3 : Energie d'activation en fonction de la pression pour 0.2, 2.75 et 6 pds% H₂O.

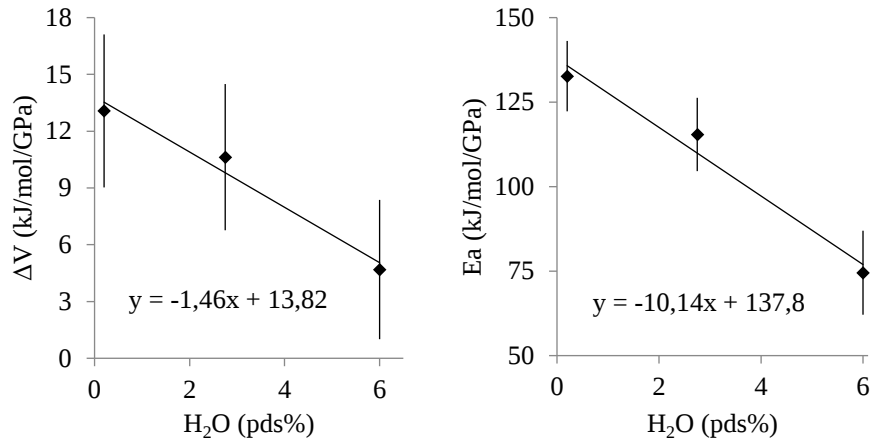


Fig. 4 : Volume d'activation et enthalpie d'activation en fonction de la teneur en eau.

Ce qui a été réalisé pour l'énergie d'activation va également s'appliquer au facteur pré-exponentiel. Même si physiquement discutable, ce terme étant purement phénoménologique, il semble y avoir un effet de la pression et de la teneur en eau sur le facteur pré-exponentiel (fig. 5). La formule suivante (équation 7) permet de reproduire le facteur pré-exponentiel en fonction de la pression et de la teneur en eau. Les différents paramètres sont déterminés de la même manière que pour l'enthalpie d'activation (tableau 3) :

$$\log \sigma_0(W) = [e \times W + f] + P \times [g \times W + h] \quad (7)$$

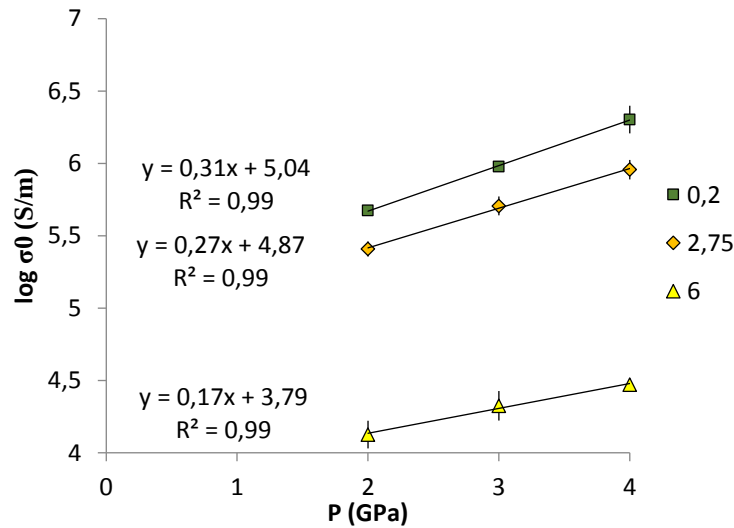


Fig. 5 : log du facteur pré-exponentiel en fonction de la pression pour 0.2, 2.75 et 6 pds% H₂O

H _a (W)	a	b	c	d
	-10.14	137.8	-1.46	13.82
log σ ₀ (W)	e	f	g	h
	-0.22	5.22	-0.0249	0.328

Tableau 3 : paramètre de la loi empirique pour l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel.

Le modèle empirique s'articule donc autour des équations 6 et 7 et des paramètres du tableau 2. L'équation finale donne :

$$\ln \sigma = \ln(10^{\log_0(W)}) + \frac{-H_a(W) \times 1000}{RT} \quad (8)$$

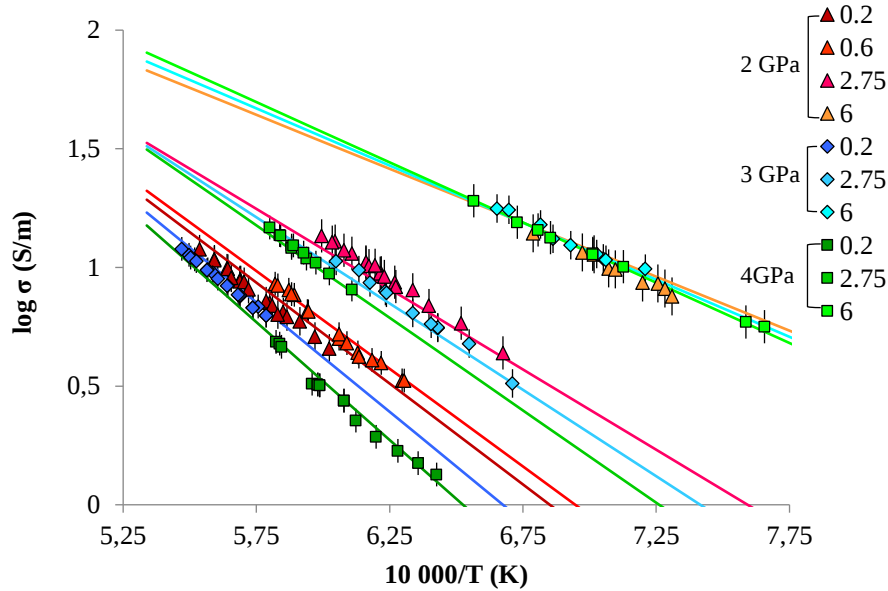


Fig. 6 : données (avec barres d'erreurs) versus modèle (équation 7).

Les données de conductivités et le modèle calculé avec les paramètres du Tableau 3 sont tracés en log dans la figure 6. Le modèle reproduit très bien les données expérimentales. La popping Rock naturelle à 0.6pds% H₂O à 2 GPa est bien reproduite par le modèle. Le modèle est donc fiable entre 2 et 4 GPa, et pour des teneurs en eau comprises entre 0 et 6 pds%.

Autres études sur la conductivité électrique des basaltes

La première observation importante est qu'il existe des disparités entre les conductivités électriques des basaltes secs (fig. 7). Dans le détail, à pression atmosphérique, les données de Pommier et al. (2010) sont moins conductrices que les données de Presnall et al. (1972). Il y a presque ½ ordre de grandeur de différences, et l'énergie d'activation déterminée par Presnall et al. (1972) est plus importante. L'utilisation du modèle à 1 atmosphère montre une conductivité proche de Presnall et al. (1972), mais avec une énergie d'activation beaucoup plus faible, d'où une différence qui s'accroît entre le modèle et les mesures avec l'augmentation de la température. Concernant les données sous pression, à savoir 2 GPa, les données présentent un meilleur accord. Les valeurs mesurées par Ni et al. (2011) et ce chapitre sont similaires. Celles de Tyburczy and Waff (1983) le sont également, même si une différence au niveau de l'énergie d'activation est observable.

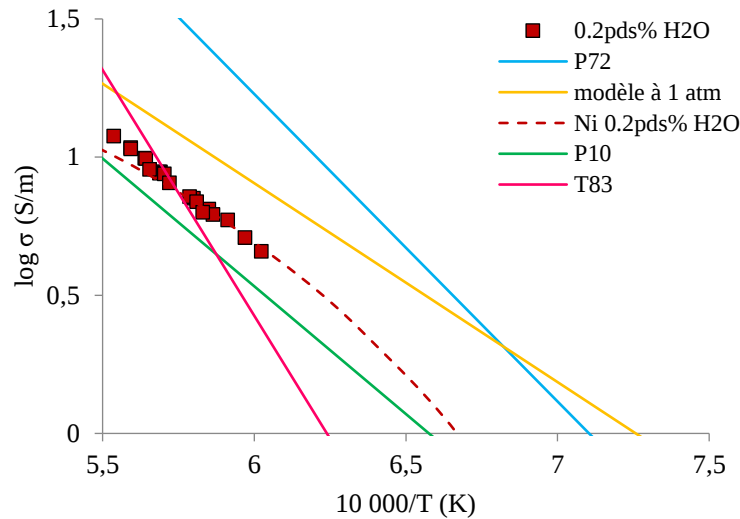


Fig. 7 : conductivité des compositions basaltiques « sec » à 1 atm (Pommier et al. (2010) - Presnall et al. (1972) – ce chapitre), à 1.7 GPa (Tyburczy and Waff (1983)) et à 2 GPa (ce chapitre et Ni et al. (2011)).

Concernant les données hydratés, à basse teneur en eau, Ni et al. (2011) et cette étude sont relativement similaire (Fig. 8). Une exception, les données à 6 pds% d'H₂O sont un peu plus conductrice dans ce chapitre que Ni et al. (2011). Une explication qui peut être avancé est un biais expérimentale. En effet, à 6 pds% H₂O, la résistance des échantillons devient très faible. Les mesures ayant étaient réalisées avec un protocole en 2 fils, la contribution des fils et de la cellule électrique devient alors très forte, et peut donc faire sur-estimer la résistance réel de l'échantillon, donc la conductivité électrique. Cela a déjà pu être mis en lumière par Pommier et al. (2010). Un autre argument qui va dans ce sens est le caractère non-arrhézien des données de Ni. En observant l'apparence des données, la première chose qui apparait est que plus la teneur en eau est élevée, moins la conductivité suit une loi de type Arrhenius. Cet effet s'observe également avec l'augmentation de la température, mais dans une moindre mesure. Hors, lorsque la température devient élevée, et/ou la teneur en eau importante, la résistance de l'échantillon diminue. Comme dis précédemment, les mesures ont été réalisé en 2 fils, l'influence des fils et de la cellule électrique sur la résistance totale devient de plus en plus importante, et elle peut venir biaiser les données. C'est peut-être ce qui se passe, ce qui explique que les données de Ni et al. (2011) ne respecte pas une loi de type Arrhenius à hautes températures et hautes teneurs en eau, car la résistance devient très faible, contrairement à cette étude qui utilise un protocole 4 fils.

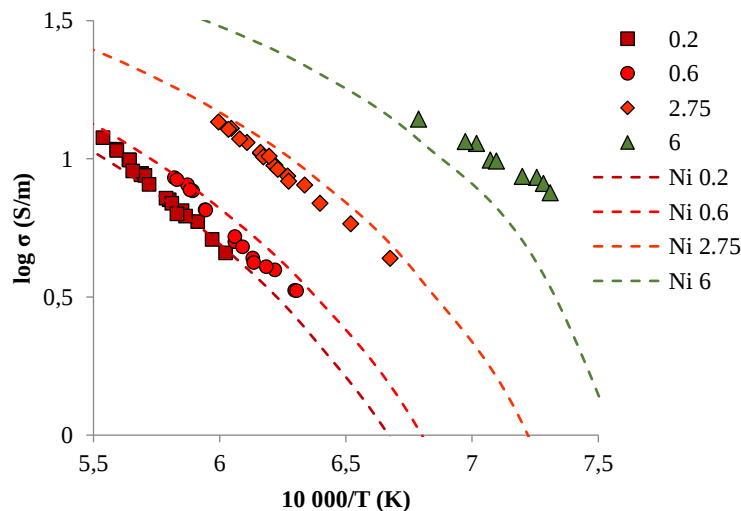


Fig. 8 : cette étude à 2 GPa comparée au modèle de Ni et al (2011) pour des teneurs en eau similaire.

La conductivité électrique des liquides

Mesurer la conductivité électrique permet de mettre en lumière la mobilité et le nombre de transporteur de charge mobilisé par un gradient de potentiel électrique.

Ainsi, la nature du liquide influence fortement la conductivité électrique (fig. 9). Un moyen d'observer cela est de s'intéresser aux constructeurs de réseau, à savoir Al_2O_3 et SiO_2 . Il serait également possible d'utiliser le NBO/T (Mysen et al, 1982), à savoir le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre. Cela permet de mesurer le degré de polymérisation du liquide, mais les liquides carbonatés étant des liquides plus ou moins dépolymérisés, il ne serait pas possible de les comparer avec les liquides silicatés.

A 1200°C et 3 GPa, un liquide carbonaté, donc entièrement dépolymérisé, va être très conducteur. L'influence de la composition chimique va être faible sur ce genre de liquide (Sifré et al., 2015). Il en va de même pour l'influence de l'eau, qui va être très faible, même à teneur élevée (Sifré et al., 2014). Lorsque de faible quantité de SiO_2 et Al_2O_3 vont être ajouté (<20 pds%, Sifré et al., 2014), l'influence sur la conductivité électrique est faible, mais observé : elle va passer en $\log_{10}$ de 2.1 S/m à 1.9 S/m. En revanche, avec 32 pds% de SiO_2 et Al_2O_3 (Sifré et al., 2014) la conductivité chute d'un ordre de grandeur. Et lorsqu'on arrive au liquide basaltique, c'est 2 ordres de grandeurs de différence qu'il y a entre un liquide de type carbonate et un basalte sec. Cette diminution de la conductivité électrique s'observe encore lorsqu'on passe d'un liquide basaltique à rhyolitique (Gaillard, 2004 - Guo et al., 2016). Et c'est encore une chute d'un ordre de grandeur qui est observé. Au final, à 1200°C et 3 GPa, c'est 3 ordres de grandeur de différence qu'il y a entre un carbonate liquide et une rhyolite liquide. Du fait des fortes énergies d'activation des liquides basaltiques et des faibles énergies d'activation de liquide rhyolitique, à basse température (900°C), les conductivités de ces liquides vont être relativement similaires, même si un basalte sec n'est pas fondu à cette température. Enfin, il y a toujours 2 ordres de grandeurs de différences avec les carbonates liquides. L'ajout d'eau dans les liquides basaltiques à rhyolitique fait augmenter la conductivité d'un ordre de grandeur (fig. 9). Mais même pour les liquides basaltiques, la conductivité reste inférieure à celle d'un carbonate liquide (un ordre de grandeur).

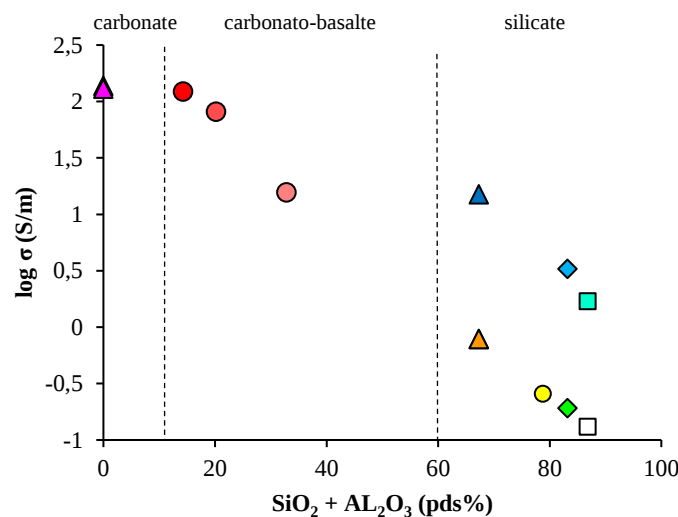


Fig. 9 : conductivité électrique des liquides en fonction de SiO_2 et Al_2O_3 à 1200°C et 3 GPa (calculé à partir des paramètres arrhéniens). Carbonate (triangle magenta) et basalte-carbonaté et hydraté ((rond rouge, Sifré et al. 2014). Basalte presque sèche (triangle orange) et basalte 6 pds% H_2O (triangle bleu) de ce chapitre, andésite (rond jaune, Tyburczy et Waff, 1983), dacite sèche (losange vert) et 7pds% H_2O (losange bleu, Laumonier et al., 2015) et rhyolite presque sèche (carré blanc) et 6 pds% H_2O (Carré bleu, Guo et al., 2016).

Si l'augmentation de la teneur en SiO_2 et Al_2O_3 fait chuter la conductivité électrique, l'influence sur l'enthalpie d'activation est différente. Comme le montre la fig. 10, H_a est très faible (<40 kJ/mol) dans un liquide carbonaté. En effet, ce sont tous les transporteurs de charge qui vont être mobilisés lorsque la conductivité est mesurée. Il s'agit là de conduction ionique. L'enrichissement en SiO_2 et Al_2O_3 va permettre la formation de polymères covalents. Ainsi, l' H_a va augmenter avec l'augmentation de SiO_2 et Al_2O_3 , donc du degré de polymérisation. C'est ce qui est observé jusqu'au liquide de type andésitique, qui semble être à la frontière entre les basaltes et les dacites. Le degré de polymérisation devient alors important, et cela se traduit par $H_a > 150$ kJ/mol (fig. 9). Les liquides de type dacitique et rhyolitique sont eux tellement polymérisés, que le mécanisme de transport dominant est la diffusion de protons, est plus particulièrement le sodium (Gaillard, 2004). Les ions Na, très petits, vont diffuser à travers la chaîne de tétraèdre. Si ce processus donne des conductivités électriques moins élevées, la rapidité de diffusion de Na va donner des enthalpies d'activations très faibles, observable pour les dacites et les rhyolites ($H_a < 110$ kJ/mol, Fig. 10). L'influence de Na sur la conductivité a déjà été liée en évidence sur les andésites par Waff et Weill (1975). L'eau quand elle a pour effet d'accélérer la diffusion des transporteurs de charges en plus d'un effet dépolymérisant. Pour mettre en évidence l'influence de Na_2O , SiO_2 et Al_2O_3 , il convient de déconvoluer H_a comme décrit dans l'équation 3 afin de pouvoir comparer de façon optimale les liquides mafiques à acides.

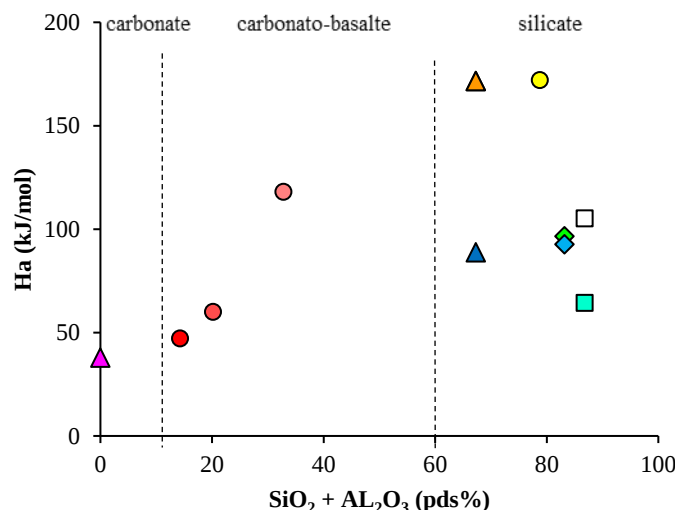


Fig. 10 : H_a en fonction de la teneur en SiO_2 et Al_2O_3 à 3 GPa. Carbonate (triangle magenta) et basalte-carbonaté et hydraté (rond rouge, Sifré et al. 2014). Basalte presque sèche (triangle orange) et basalte 6 pds% H_2O (triangle bleu) de ce chapitre, andésite (rond jaune, Tyburczy et Waff, 1983), dacite sèche (losange vert) et 7 pds% H_2O (losange bleu, Laumonier et al., 2015) et rhyolite presque sèche (carré blanc) et 6 pds% H_2O (carré bleu, Guo et al., 2016).

Influence de la composition sur ΔV et E_a

Les données qui vont être traitées sont celles où les mesures de conductivités électriques ont été réalisées à plusieurs pressions sur les liquides silicatés. Il est ainsi possible de dégager l'effet de pression (équation 3), et ainsi pouvoir comparer l'énergie d'activation (E_a) entre elle-même, ainsi que le volume d'activation (ΔV). Concernant les liquides secs ou assimilés (<0.25 pds% H_2O), il y a une très bonne corrélation entre diminution de l' E_a et l'augmentation de l'IFS, pour Ionic Field Strength (ou intensité du champ ionique - fig. 11a). Cela met en avant qu'il y a une E_a plus forte au sein du basalte car il y a plus d'ions en mouvement au sein de la structure silicatée. En revanche, pour des liquides comme les rhyolithes, la charpente silicatée est tellement présente, que seuls des ions comme le sodium sont mobiles, d'où une

Ea très faible. Pour le volume d'activation, exception faite concernant l'andesite de Tyburczy et Waff (1983) et la dacite de Laumonier et al. (2015), il y a une très bonne corrélation entre ΔV et la teneur en K_2O (fig. 11d). L'hypothèse qui peut être avancée, c'est que la taille du potassium fait de lui un élément chimique ayant une forte influence sur la structure.

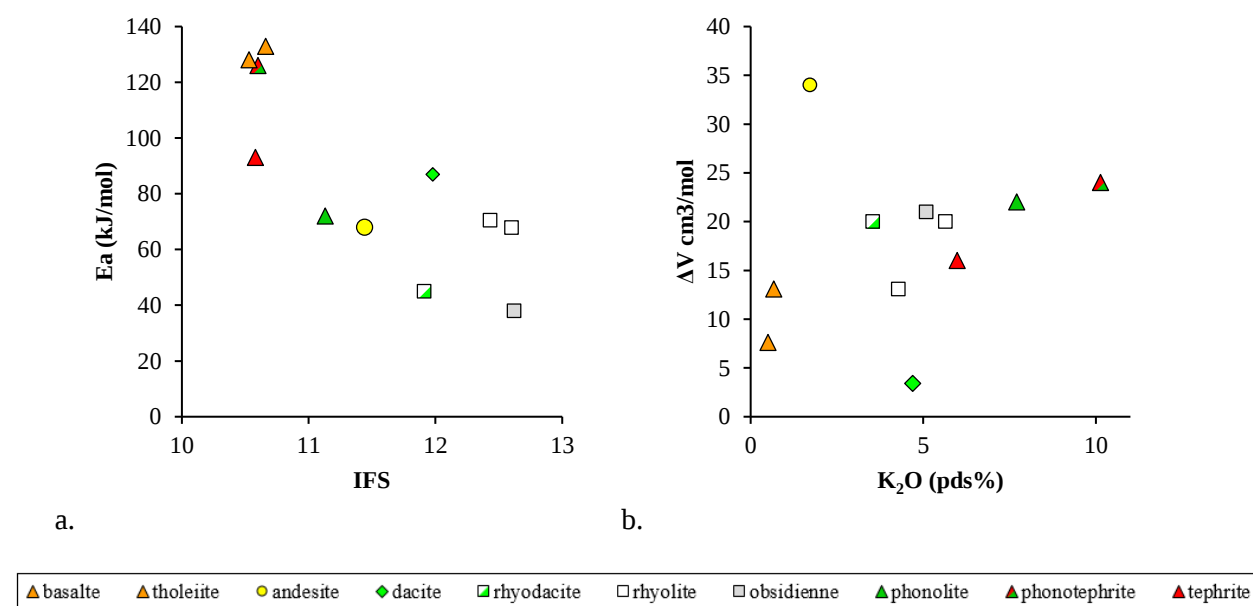


Fig. 11: a. IFS en fonction de E_a ; b. ΔV en fonction de K_2O . Basalte (cette étude) Tholeiite et andésite (Tyburczy and Waff, 1983), dacite (Laumonier et al., 2015), rhyodacite et obsidienne (Tyburczy and Waff, 1985), rhyolite (Gaillard, 2004 – Guo et al., 2016), phonolite, phonotephrite et tephrite (Pommier et al., 2008).

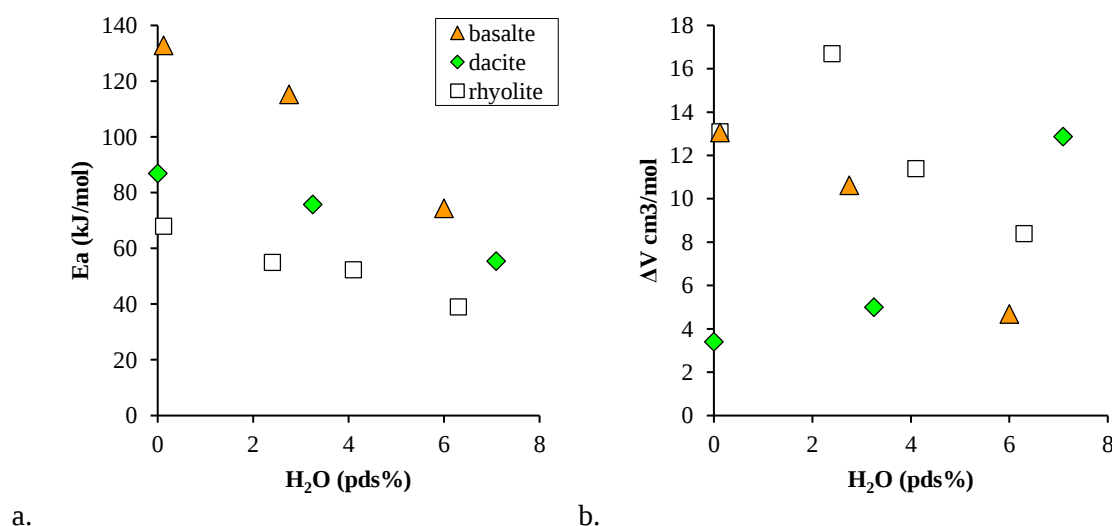


Fig. 12: a. E_a en fonction de H_2O b. ΔV en fonction de H_2O . Basalte (cette étude), dacite (Laumonier et al., 2015) et rhyolite (Guo et al., 2016).

À propos de l'influence de l'eau, seule 3 études permettent une comparaison, à savoir ce chapitre, Laumonier et al. (2015) et Guo et al. (2016). Il en résulte qu'il y a un effet de l'eau sur E_a . L'augmentation de la teneur en eau diminue l'énergie d'activation. Il est à noter quel que soit le degré de polymérisation, la diminution d' E_a semble constante. Ainsi l' E_a passe de 132 kJ/mol à 74 kJ/mol pour le basalte entre

0.2 et 6 pds% H_2O et 67.9 kJ/mol à 39 kJ/mol pour la rhyolite entre 0.12 et 6.3 pds% H_2O , soit une diminution de 40%. Si pour l'Ea, l'effet de l'eau est clair, ce n'est pas le cas de ΔV . Ainsi, l'eau fait diminuer le ΔV pour le basalte et pour la rhyolite, alors que dans l'étude de Laumonier et al. (2015), l'augmentation de la teneur en eau fait augmenter le volume d'activation. Devant le peu de données, aucunes explications ne peuvent être réellement avancées, même si la diminution de ΔV avec l'augmentation de la teneur en eau est plus compatible avec le côté dépolymérisant de l'eau, et donc un effet moindre de la pression.

E. Conclusion

Ce chapitre a pu mettre en évidence l'influence de l'eau et de la pression sur la conductivité électrique des basaltes. De ces mesures un modèle semi-empirique capable de calculer la conductivité électrique en fonction de la pression, de la température et de la teneur en eau a été mis en place.

Enfin dans la discussion, un lien direct a pu être montré entre la conductivité électrique d'une part, et avec les paramètres arrhéniens d'autres par en fonction de la chimie, et plus particulièrement des constructeurs de réseaux, des alcalins et de l'eau.

Références

- Baba K., Chave A. D., Evans R. L., Hirth G. and Mackie R. L. (2006) Mantle dynamics beneath the East Pacific Rise at 17°S: Insights from the Mantle Electromagnetic and Tomography (MELT) experiment, *J. of Geophys. Res.* **111**.
- Dixon J.E. and Stolper E.M. (1995) An experimental study of H_2O and carbon dioxide solubilities in mid-ocean ridge basaltic liquids. Part II: Application to degassing of basaltic liquids. *Journal of Petrology*, **36**, 1633–1646.
- Gaillard F. (2004) Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melts under pressure, *Earth Planet. Res. Lett.* **218**, 215-228.
- Guo X., Zhang L., Behrens H. and Ni H. (2016) Probing the status of felsic magma reservoirs: Constraints from the P–T– H_2O dependences of electrical conductivity of rhyolitic melt, *Earth Planet. Res. Lett.* **433**, 54-62.
- Hensel F. (1979) Electrical properties of unusual ionic melts, *Adv. Phys.*
- Hughes K. and Isard J.O. (1972) *Physics of Electrolytes*.
- Javoy M. and Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 ° N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Plan. Let. Sc.* **107**, 598-611.
- Keyes R.W. (1963) *Solids Under Pressure*.

- Laumonier M., Gaillard F. and Sifré D. (2015) The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: Implication for magnetotelluric imaging in subduction areas. *Chem. Geol.* **418**, 66-76.
- Mysen B., Virgo D. and Seifert F.A. (1982) The Structure of Silicate Melts: Implications for Chemical and Physical Properties of Natural Magma, *Review of Geophy. And Space Phys.* **20**, 353-383.
- Nachtrieb N.H. (1980) Conduction in fused salts and salt-metal solutions, *Ann. Rev. Phys. Chem.*
- Ni H., Keppler H. and Behrens H. (2011) Electrical conductivity of hydrous basaltic melts: implications for partial melting in the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol* **162**, 637-650.
- Pommier, A., Gaillard, F., Pichavant, M., Scaillet, B., 2008. Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **113**, B05205.
- Pommier A., Gaillard F., Malki M. and Pichavant M. (2010) Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts. *Am. Min.* **95**, 284-291.
- Presnall D.C., Simmons C.L. and Porath H. (1972) Changes in Electrical conductivity of a synthetic basalt during melting, *J. of Geophys. Res.* **77**, 5665-5672.
- Sifré D., Gardés E., Massuyeau M., Hashim L., Hier-Majumder S. and Gaillard F. (2014) Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. *Nature* **509**, 81–85.
- Sifre D., Hashim L. and Gaillard F. (2015) Effects of temperature, pressure and chemical composition on the electrical conductivity of carbonated melts and its relationships with viscosity. *Chem, Geol* **418**.
- Tyburczy J.A. and Waff H.S. (1983) Electrical conductivity of molten basalt and andesite to 25 kilobars pressure: geophysical significance and implications for charge transport and melt structure. *J. Geoph. Res.* **88**, 2413-2430.
- Tyburczy J.A. and Waff H.S. (1985) High pressure electrical conductivity in naturally occurring silicate liquids.
- Waff H.S. and Weill D.F. (1975) Electrical conductivity of magmatic liquids: effects of temperature, oxygen fugacity and composition, *Earth Planet. Res. Lett.* **28**, 254-260.

Chapitre VI

Discussion

De ces trois chapitres de la conductivité électrique des liquides découlent naturellement une discussion sur leurs applications sur les conductivités électriques du manteau.

Sachant qu'aucune étude de mesures de conductivité électrique n'a été réalisée sur des expériences de fusion partielle de péridotite, la conductivité électrique du manteau peut être étudié de 2 manières : simuler la fusion partielle mesurant la conductivité électrique d'un mélange solide/ liquide ou faire des calculs avec des lois de mélange prenant en compte notamment la conductivité solide/liquide et la fraction solide/liquide.

La discussion va donc s'articuler entre les lois de mélanges et les mesures électriques réaliser sur des mélanges solide/liquide. Les avantages et les limites de ces méthodes vont être mis en lumière. Un choix va être fait pour faire le lien entre laboratoire et mesures magnétotelluriques réalisées sur le manteau terrestre, et plus particulièrement au niveau des dorsales océaniques et de la limite lithosphère-asthénosphère.

A. Loi de mélange

Plusieurs lois de mélange existent dans la littérature. Elles simulent une géométrie du liquide au sein d'un solide. Ces lois de mélanges vont être décrites rapidement et comparées entre elle.

Modèle parallèle

La loi parallèle (Somerton, 1992 - Guéguen and Palciauskas, 1994 - Luo et al., 1994) permet de simuler une couche de liquide et une couche de solide parallèle. C'est le calcul qui donne le maximum de conductivité électrique en termes de loi de mélange (fig. 1). Elle peut être mise en relation dans la nature par une couche de liquide qui se positionne préférentiellement dans une direction entre deux couches de solides.

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \chi_i \sigma_i \quad (1)$$

Loi film

Les lois films Hashin- Shtrikman (HS, Hashin and Shtrikman, 1962 - Guéguen and Palciauskas, 1994) considèrent des sphères avec une matrice qui les entourent. Pour HS+, le liquide va être la matrice avec des sphères de solides. Le liquide est donc interconnecté. Cela simule des films de liquides qui mouillent les grains. Pour HS-, c'est le solide qui va être la matrice, avec des sphères de liquides. Le liquide va donc être isolé aux joints de grains, donc non-connecté. HS donne des résultats similaires aux modèles de Waff (Waff, 1974) qui va simuler des cubes à la place des sphères.

Hashin-Shtrikman upper bound (HS+)

$$\sigma = \sigma_l \left(1 - \frac{3(1 - \chi_l)(\sigma_l - \sigma_s)}{3\sigma_l - \chi_l(\sigma_l - \sigma_s)} \right) \quad (2)$$

Hashin-Shtrikman lower bound (HS-)

$$\sigma = \sigma_s \left(1 + \frac{3\chi_l(\sigma_l - \sigma_s)}{3\sigma_s + (1 - \chi_l)(\sigma_l - \sigma_s)} \right) \quad (3)$$

La loi HS+ est moins conductrice que la loi parallèle (fig. 1) et . La loi HS- a une conductivité similaire à celle du matériau le plus résistif (ici l'olivine). En effet, le liquide n'étant pas interconnecté, quel que soit sa conductivité, il n'aura aucune influence sur la conductivité électrique du mélange.

Loi tube

La loi tube (Grant and West, 1965 – Schmeling, 1986) considère des tubes de liquide répartis dans un carré de solide. Elle simule du liquide interconnecté aux joints triples, mais qui ne mouille qu'une arête sur trois du solide. La conductivité électrique obtenue avec la loi tube est 3 fois moins conductrice que la loi parallèle (fig. 1). Pour les trois lois de mélanges connectées (c'est-à-dire loi parallèle, HS+ et loi tube), l'influence du solide n'est importante que pour des faibles fractions de liquides (>0.1%).

$$\sigma = \frac{1}{3} \chi_l \sigma_l + \chi_s \sigma_s \quad (4)$$

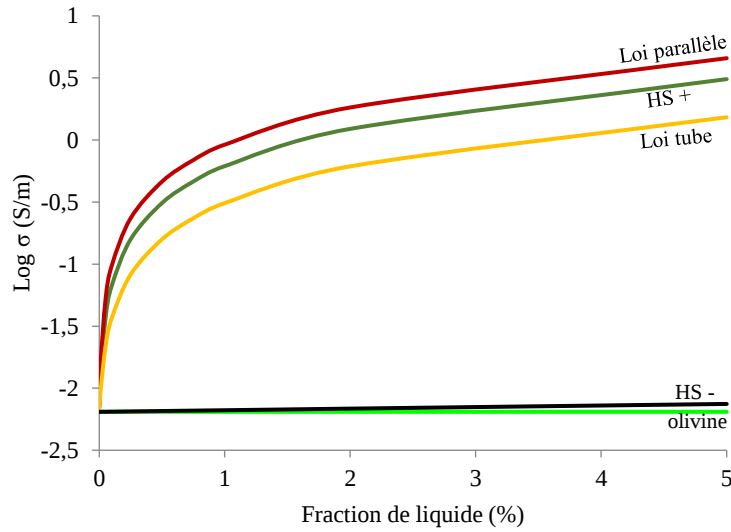


Fig. 1 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide pour les équations 1 à 4, ainsi que la conductivité de l'olivine sèche. Le calcul est fait à 1250°C avec un liquide carbonaté et une olivine sèche.

Loi d'Archie

La loi d'Archie (Archie, 1942 - Guéguen and Palciauskas, 1994) considère, à l'inverse des lois précédentes, que seule la phase conductrice prévaut. Elle est basée sur des modèles empiriques de saumures dans du grès. Au final, le modèle prend en compte la conductivité du liquide, la fraction de liquide avec un facteur de cimentation « m » qui correspond à l'interconnectivité du liquide et C qui est un pré-facteur qui prend en compte la tortuosité du liquide.

$$\sigma = C \sigma_l \chi_l^m \quad (5)$$

La loi d'Archie a deux défauts. Le premier est qu'à faible fraction de liquide, les valeurs obtenues sont aberrantes (fig. 2), car inférieures à celle de la conductivité du solide. Cela provient du fait que le solide n'est pas pris en compte. Or, ce sont surtout les faibles fractions de liquides qui sont étudiées ici. Le second défaut est que les paramètres de la loi d'Archie sont définis empiriquement. Mais cela va être développé dans la deuxième partie.

Loi d'Archie modifié

Pour pallier au premier défaut de la loi d'Archie, à savoir la prise en compte de la conductivité du solide, Glover et al. (2000) propose une amélioration de la loi d'Archie :

$$\sigma = \sigma_s(1 - \chi_l)^p + \sigma_l \chi_l^m \quad (6)$$

Avec :

$$p = \frac{\log(1 - \chi_l^m)}{\log(1 - \chi_l)} \quad (7)$$

Avec la loi d'Archie modifié, il est donc possible de simuler la conductivité électrique des faibles fractions de liquide (fig. 2). Mais il est toujours nécessaire de réaliser des expériences en fusion partielle pour déterminer le paramètre m de la loi.

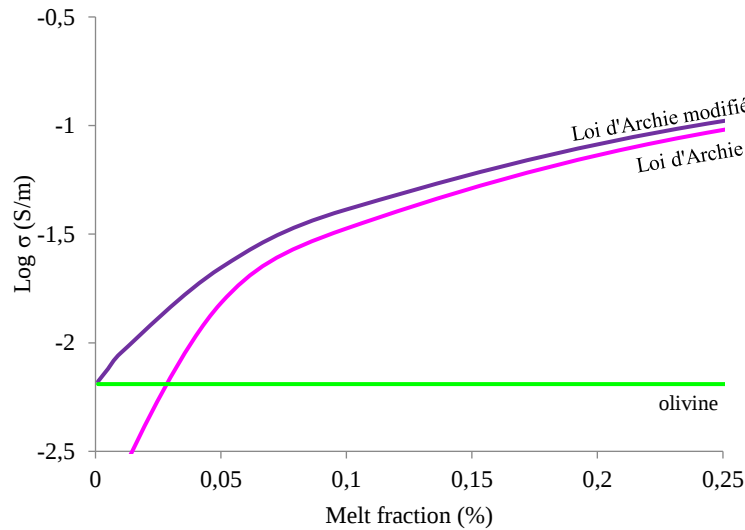


Fig. 2 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide de la Loi d'Archie (Eq. 5), de la Loi d'Archie modifié (Eq. 6) et de l'olivine sèche. Le calcul est fait à 1250°C avec un liquide carbonaté et une olivine sèche et avec les paramètres $m=1.14$ et $C=0.97$ pour les lois d'Archie (Yoshino et al., 2010)

Loi Mixte

Dans le chapitre 4, une loi de mélange a été proposée. Elle est intermédiaire entre la loi HS+ et la loi tube (Sifré et al., 2014). Cette loi est décrite plus en profondeur dans la partie suivante avec sa confrontation face aux expériences de fusion partielle.

$$\sigma_{Mixte} = \sigma_{Tube} + \sigma_{HS+}/2 \quad (8)$$

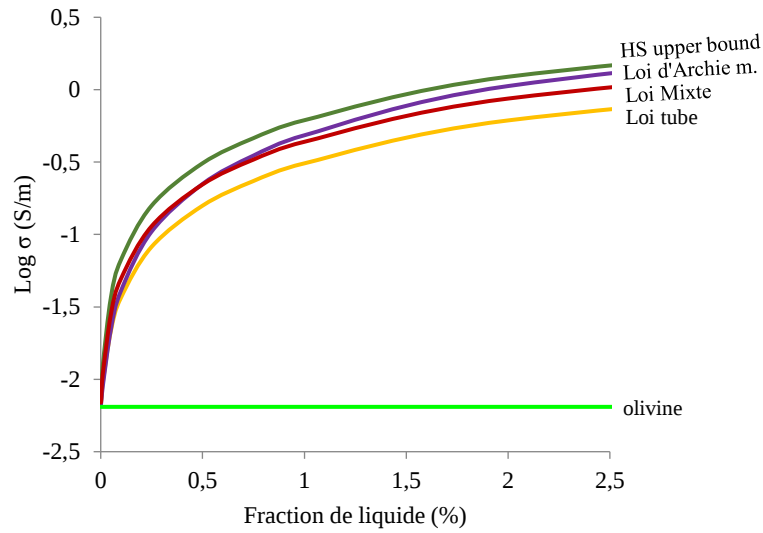


Fig. 3 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide entre les lois de mélanges HS+ (Eq. 2), loi tube (Eq. 4), Loi d'Archie modifié (équation 6, paramètre $m=1.14$, Yoshino et al., 2010) et loi Mixte (Eq. 8).

Sur la Figure 3, les deux lois qui vont être plus profondément étudiées sont comparées, loi Mixte et la loi d'Archie modifiée (le choix est développé dans l'introduction de la partie qui suit). Les deux lois sont assez similaires pour les faibles fractions de liquides (avec les paramètres de Yoshino et al., 2010 pour la loi d'Archie modifié). A partir de 1% de liquide, la conductivité de la loi Mixte est intermédiaire entre la loi tube et HS+, et la conductivité de la loi d'Archie modifié tend vers HS+.

B. Fusion partielle

Comme introduit au début de ce chapitre, il n'existe pas de vraie étude de fusion partielle pour les études de conductivités électriques. Pour connaître la répartition du liquide, à savoir comment il se comporte entre deux grains et au niveau des joints de grains, seules les études 2D sur des images MEB et les études 3D en tomographie peuvent y répondre. Pour la conductivité électrique, la simulation de fusion partielle est obtenue par mélange entre un solide et un liquide interconnecté.

Observations

Les études 2D et 3D ne sont pas assez fines pour mettre en évidence la présence de films de liquide sur des mélanges olivine + liquide. Des études ont été menées sur des mélanges quartz + liquide où il a été possible de mettre en évidence la présence de films (Laporte, 1994) et une potentielle interconnexion des tubes avec 0.04% de liquide.

Les études 3D (Zhu et al., 2011 - Miller et al., 2015) montrent une interconnectivité du liquide sous forme de tube. D'après leurs études, il faut 5% de liquide pour que des films commencent à apparaître. Pour le moment, ces études sont réalisées à forte concentration de liquide silicaté (>2%).

Les études 2D présentent le même problème. Il est difficile de mettre en évidence la présence de film. Mais des angles de mouillage du liquide $<60^\circ$ aux joints de grains indiquent une interconnectivité et laisse supposer la présence de tubules entre deux grains. C'est le cas pour des études sur les liquides silicatés (Beeman and Kohlstedt, 1993 - Hirth and Kohlstedt, 1995a – Riley and Kohlstedt, 1991) qui montrent des angles de mouillage dans des systèmes olivine-basalte compris entre 20° et 50° . Les études sur des liquides carbonatés (Hunter and McKenzies, 1989 - Minarik and Watson, 1995) révèlent des angles de mouillage compris entre 25° et 30° . Ces études montrent donc une interconnexion des liquides silicatés à carbonaté, avec une meilleure mouillabilité pour les cas carbonatés. De plus, l'étude de Minarik and Watson (1995) révèle une interconnectivité du liquide pour des teneurs inférieures à 0.1% de liquide carbonaté.

Enfin, une étude récente réalisée au FIB illustre la présence de films aux joints de grains (Hashim, 2016). Cette imagerie entre la 2D et la 3D a été réalisé sur un échantillon olivine et basalte au niveau d'un joint de grains, et montre la présence du basalte tout le long de cette frontière entre deux grains.

L'utilisation de la loi Mixte est donc un bon intermédiaire. En effet, sa mixité entre la présence de tube et de film au vue des observations actuelles est un bon compromis. Mais est-ce viable face à des expériences de fusion partielle ?

Conductivité électrique

Il y a deux études à 1 atmosphère sur des expériences de conductivité électrique sur des mélanges solide-liquide :

- Roberts et Tyburczy (1999) qui font des mesures sur un mélange forstérite avec 5% de basalte.
- Grotenhuis et al. (2005) qui effectuent des mesures sur un mélange basalte synthétique et 95% de forsterite-5% d'enstatite.

Et deux à 3 GPa :

- Yoshino et al. (2010) sur des mélanges basalte-olivine de San Carlos (entre 1 et 10% de basaltes) et sur des mélanges carbonate-olivine de San Carlos (entre 0.7 et 10% de carbonates).
- Yoshino et al. (2012) sur des mélanges carbonates-péridotite entre (0.5 et 20.3% de carbonates).

Sur les deux études à 1 atmosphère, l'étude de Roberts et Tyburczy (1999) ne sera pas pris en compte. En effet, les quantités de liquides ne sont pas mesurées. L'étude se sert d'un modèle thermodynamique pour déterminer le degré de fusion partielle à trois températures.

Ci-après, chacune des études précédemment citées est reprise, avec pour objectif de reproduire les mesures à partir des conductivités du solide et du liquide. Dans la majeure partie des cas, la conductivité du liquide telle que définie dans ce manuscrit sera considérée.

L'étude de Grotenhuis et al. (2005) est représentée dans la figure 4. Elle est confrontée à la loi d'Archie déterminée dans l'étude, la loi d'Archie modifiée avec le même facteur « m » et la loi Mixte. La conductivité du solide est calculée avec le modèle olivine de Gardés et al. (2014) et la conductivité du liquide est celle mesurée dans l'étude. La loi d'Archie (Ten Grotenhuis et al., 2005) reprend bien les points expérimentaux. La loi Mixte et la loi d'Archie modifiée donnent des conductivités électriques similaires, sauf pour les faibles fractions de liquides (1%). Ces 2 lois surestiment quelque peu les faibles fractions de liquide (moins d'un demi-ordre de grandeur) et sous-estiment légèrement les fortes fractions de liquide.

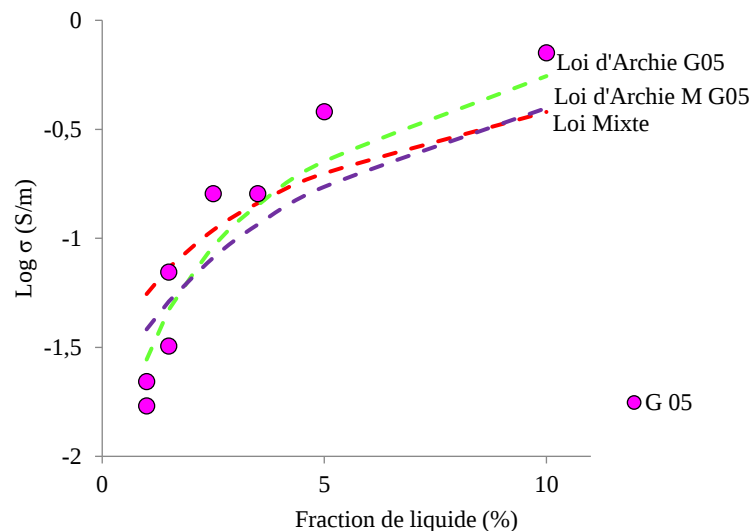


Fig. 4 : Conductivités électriques mesurées par Grotenhuis et al. (2005) en fonction de la fraction de liquide comparée aux lois de mélange. En rouge, la loi Mixte, en vert la loi d'Archie et en violet la loi d'Archie modifiée avec $m=1.3$ déterminé par Grotenhuis et al. (2005). Les conditions expérimentales de Grotenhuis et al. (2005) sont 1475°C et 1 atmosphère

L'étude de Yoshino et al. (2010) a été réalisée sur deux liquides : un basalte et un carbonate. L'étude sur le basalte ne peut être reproduite par les lois de mélanges pour une température de 1327°C, en utilisant le modèle de conductivité du basalte du chapitre 5 pour le liquide et le modèle de Gardés et al. (2014) pour la conductivité électrique de l'olivine. Il y a jusqu'à un ordre de grandeur de différence entre les mesures et les lois de mélanges (fig. 5). Une explication possible est la présence potentielle d'eau dans les expériences, les teneurs en eau nécessaires étant cependant de l'ordre de 5%.

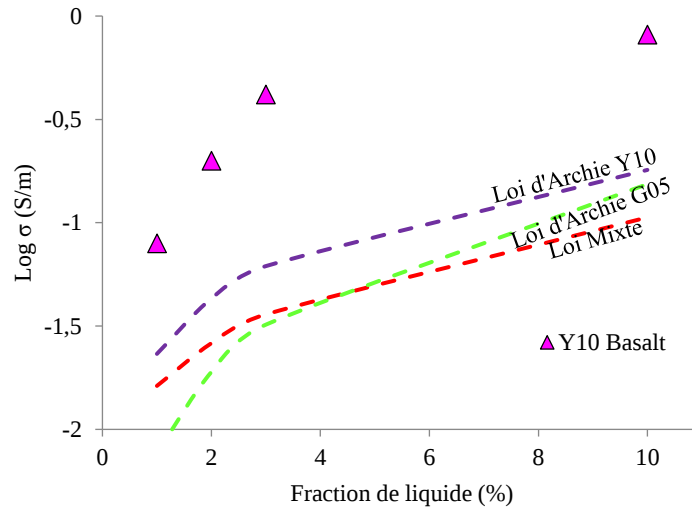


Fig. 5 : Conductivités électriques mesurées par Yoshino et al. (2010) sur un mélange olivine de San Carlos + basalte en fonction de la fraction de liquide et la comparaison avec les lois de mélanges. En rouge, la loi Mixte, en violet la loi d'Archie de Yoshino et al. (2010) pour les basaltes et en vert la loi d'Archie de Grotenhuis et al. (2005). Les conditions expérimentales sont 1600 K et 3 GPa.

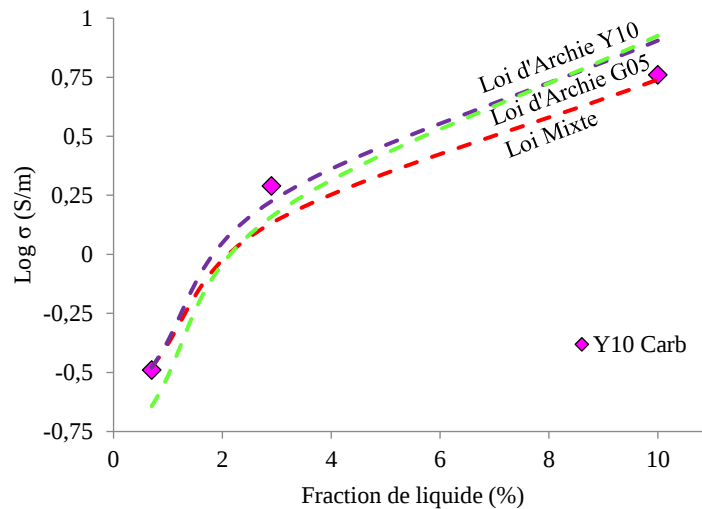


Fig. 6 : Conductivités électriques mesurées par Yoshino et al. (2010) sur un mélange olivine de San Carlos + différentes fractions de carbonates fondus entre 1650 et 1700K et 3 GPa et comparaison avec les lois de mélanges. En rouge, la loi Mixte, en violet la loi d'Archie de Yoshino et al. (2010) pour les carbonates et en vert la loi d'Archie de Grotenhuis et al. (2005).

Concernant la partie carbonate, les lois de mélanges reproduisent fidèlement les mesures expérimentales (fig. 6). Les calculs ont été réalisés avec l'équation Sifré et al. (2014) pour la conductivité du carbonate et Gardés et al. (2014) pour celle de l'olivine.

L'étude de Yoshino et al. (2012) n'est, quant à elle, pas triviale. Différentes fractions de carbonates ont été mélangées avec une péridotite. Les températures ont été jusqu'à 1700 K. Il y a donc

eu interaction entre le solide et le liquide qui se traduit par une diminution de la teneur en CO_2 et une augmentation teneur en SiO_2 . La solubilité du carbone étant négligeable dans les minéraux du manteau (Shcheka et al., 2006), tout le CO_2 se retrouve donc dans le liquide. Il est donc possible de connaître le degré de fusion partielle dans l'étude de Yoshino et al. (2012). Ainsi, les quantités de liquide de cette étude ont été recalculées. Ces données mesurées ont été comparées aux lois de mélanges (fig. 7). Il en résulte une assez bonne corrélation entre loi Mixte et les conductivités électriques mesurées par Yoshino et al. (2012). Cependant, dans cette étude où la fraction de liquide, la température et la composition chimique du liquide évoluent de concert, il est difficile d'être concluant sur le rôle de chacun de ces paramètres.

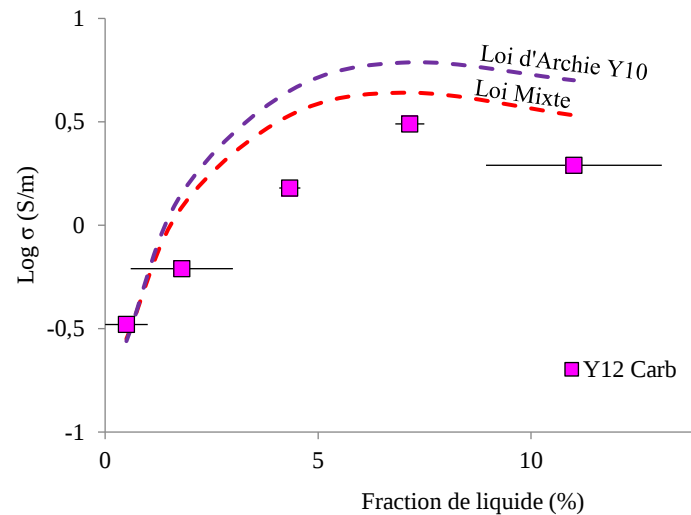


Fig. 7 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide mesurée par Yoshino et al. (2012) sur un mélange olivine de San Carlos + dolomite à 3 GPa et températures variables ; et comparaison avec les lois de mélanges. Les fractions de liquides ont été recalculées en fonction des teneurs en CO_2 . En rouge, la loi Mixte et en violet la loi d'Archie de Yoshino et al. (2010) pour les carbonates. Les barres d'erreurs sont calculées en fonction de l'incertitude sur la teneur en CO_2 .

Les 3 études simulant les fusions partielles en laboratoire entre un solide et un liquide montrent donc des fortes similarités entre les lois d'Archie et Mixte d'une part, et les mesures de conductivités électriques sur des mélanges solide-liquide d'autre part. Mais un choix doit être tranché entre ces deux lois de mélanges pour la suite de l'étude. La loi Mixte simule une géométrie du liquide entre tube et films, ce qui est comparable avec les observations (partie précédente). Elle sera donc utilisée dans la partie géophysique.

C. Géophysique

Principe

La méthode magnétotellurique (MT) a été développée par le russe Tikhonov (1950) et le français Cagniard (1953). C'est une méthode basée sur les champs électromagnétiques. L'acquisition des données se fait par l'intermédiaire de récepteurs positionnés à la surface de la Terre. A partir d'un procédé d'inversion, il est possible de produire une image de la conductivité électrique en profondeur.

Interprétation

Ici vont être détaillées les méthodes de calculs qui vont servir à interpréter les possibles solutions pour expliquer les études géophysiques. De nombreuses similitudes sont présentes avec le chapitre 4, mais il est important de revenir dessus avant d'aller plus loin. Pour les calculs, deux méthodes seront utilisées :

- Une première méthode, plutôt inverse, est basée sur la relation conductivité électrique, fraction de liquide et de tous les paramètres qui vont être dans cette partie. Les informations récoltées vont permettre d'estimer les fractions de liquides et les quantités de volatils nécessaires pour reproduire les conductivités électriques qui sont mesurées dans le manteau.
- Une deuxième méthode, plutôt directe, implique l'utilisation d'un modèle pétrologique (Massuyeau, 2015) basé sur des études expérimentales de la littérature, qui détermine en fonction de nombreux paramètres (tels que la pression, la température, les coefficients de partages, activité de la silice, etc.) les possibles compositions de liquide en SiO_2 , H_2O et CO_2 . De cette composition découle la fraction de liquide (en considérant que l'ensemble du CO_2 va dans le liquide). Il est donc possible de calculer, à partir d'un géotherme prédéfini, un profil 1-D pour être directement être comparé avec les études géophysiques.

a. Géothermes et diagramme de phases

Avant de calculer la conductivité électrique bulk, c'est-à-dire la conductivité obtenue avec la loi Mixte en fonction du solide et du liquide (dont la composition est dépendante des volatiles bulk et des coefficients de partage), il est important de vérifier que la présence de liquide est validée par les diagrammes de phases. La figure 8 reprend les 3 principaux solidus, à savoir sec, avec 150 ppm d'eau et en présence d' H_2O et CO_2 . A droite d'un solidus, il est possible de former du liquide. A sa gauche, il n'y a que du solide. A droite du solidus de la péridotite sèche, il va être possible de former des liquides basaltiques. Il en va de même pour le solidus hydraté de la péridotite. Seul le géotherme des rides océaniques va croiser ce solidus. Pour les géothermes à 23 Ma, 70 Ma et sous la Tanzanie, il n'y a qu'en présence de CO_2 (si on ne considère que 150 ppm H_2O), qu'il sera possible de produire du liquide. Les quantités produites seront assez faibles (qualifié d'incipient melting, à savoir de faibles taux de fusion partielle, inférieurs à 1% - Sifré et al., 2014) et de type carbonaté à carbonato-silicaté. Entre 50 et 70 km de profondeur, le solidus $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ présente une forme non-conventionnelle nommé ledge, qui va correspondre à la limite de stabilité des carbonates. Au-dessus de cette limite, le liquide va se décarbonater, ce qui signifie ces liquides ne pourront pas aller au-delà de cette frontière.

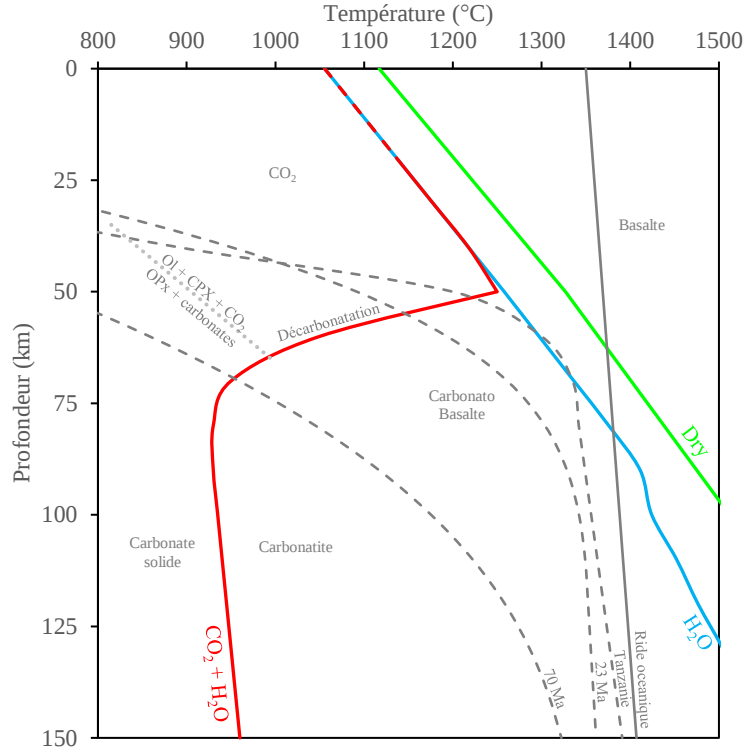


Fig. 8 : diagramme de phases du système péridotite + H₂O + CO₂ et différents géothermes. En vert, le solidus de la péridotite sèche (Hirschmann, 2000), en bleu le solidus de la péridotite avec 150 ppm H₂O (Hirschmann et al, 2009) et en rouge le solidus pour une péridotite enrichie en CO₂ et H₂O (Wallace and Green, 1988) et plus précisément une pyrolite contenant 0.5-2.5 pds% de CO₂ et 0.3 pds% d'H₂O. Les géothermes ont été déterminés avec Ita and Stixrude (1992), McKenzie et al. (2005) et Selway et al. (2014). Ils correspondent au contexte et âges qui vont être discutés.

b. conductivité du liquide

La conductivité du liquide en fonction des quantités d'H₂O et de CO₂ est calculée avec le modèle semi-empirique de Sifré et. al. (2014) :

$$\sigma_{model} = \left(\sigma_0^{H_2O} \times \exp\left(-E_a^{H_2O}/RT\right) \right) + \left(\sigma_0^{CO_2} \times \exp\left(-E_a^{CO_2}/RT\right) \right) \quad (9)$$

avec les équations suivantes et le tableau 1 pour faire le calcul :

$$\ln \sigma_0^{volatile} = (E_A^{volatile} \times d) + e \quad (10)$$

$$E_A^{volatile} = a \times \exp(-b \times C^{volatile}) + c \quad (11)$$

	H ₂ O	CO ₂
a	88 774	789 166
b	0.3880	0.1808
c	73 029	32 820
d	4.53E-05	5.49E-05
e	5.5607	5.7956

Tableau 1 : paramètres des équations 10 et 11.

Le défaut du modèle est qu'il ne prend pas en compte l'effet de pression. Il est idéal pour les calculs à 3 GPa, mais devient moins performant avec la profondeur. Cependant, les liquides étudiés sont riches en volatile en raison du faible taux de fusion partielle. Comme vu dans le chapitre 5, les liquides riches en volatiles ont un ΔV faible, donc un effet de la pression minime sur la conductivité électrique pour les profondeurs qui vont être examinées dans la partie qui suit.

c. Conductivité du solide

Le manteau supérieur terrestre est composé entre 2 GPa (environ 60 km de profondeur) et 10 GPa (environ 300 km de profondeur) d'un assemblage d'olivine, de grenat, de clinopyroxène et d'orthopyroxène. Comme montré précédemment, l'influence du solide sur la conductivité électrique du manteau est faible. Cependant, dans un souci de rigueur, la comparaison entre conductivité de l'olivine et de la péridotite est nécessaire.

En considérant une péridotite sèche (Yoshino et al., 2012) et une olivine sèche (Gardés et al., 2014), la conductivité est la même, à savoir -1.87 S/m (en unité log) à 1700 K.

Cependant, le manteau n'est probablement pas sec, et aucune étude sur la conductivité électrique d'une péridotite hydratée n'existe. L'olivine hydraté a été très étudiée (Yoshino et al, 2006 – Wang et al, 2006 – Gardés et al, 2014), et dans une moindre mesure, le grenat à 3 GPa (Dai et al., 2012), l'orthopyroxène avec le modèle de Zhang et al. (2012) à 3 GPa et le clinopyroxène grâce à l'étude de Yang (2012) à 1 GPa. Concernant l'effet de l'eau sur les minéraux, il n'y a que sur l'olivine et l'orthopyroxène qu'elle est réellement quantifiée. Pour le grenat et le clinopyroxène, les valeurs de conductivité électrique ne peuvent qu'être interpolées.

Le calcul suivant a été réalisé : une teneur en H₂O bulk de 150 ppm dans la péridotite a été considérée. Les teneurs en eau dans chaque minéraux sont calculés grâce au coefficient de partage pour les trois profondeurs (Hirschmann et al., 2009). Les températures à 100 – 200 et 300 km de profondeur au niveau d'une ride océanique et les fractions des quatre minéraux utilisées proviennent de Strixrude and Bertelloni (2007).

Les conductivités électriques obtenues sont retranscrites dans la figure 9a. Pour déterminer la conductivité de la péridotite, donc de l'assemblage de ces quatre minéraux, il est nécessaire d'utiliser des lois de mélanges. Dans le cas de quatre constituants, il est considéré que seuls les deux constituants les plus abondants permettent d'obtenir la conductivité finale. Pour les trois profondeurs, il s'agit de l'olivine et du grenat. Les lois de mélanges EM, GM et HS+ ont été utilisés afin de donner une gamme de conductivité électrique possible pour la péridotite (fig.9b). Cette gamme est comparée à la conductivité électrique de l'olivine avec 150 ppm d'H₂O.

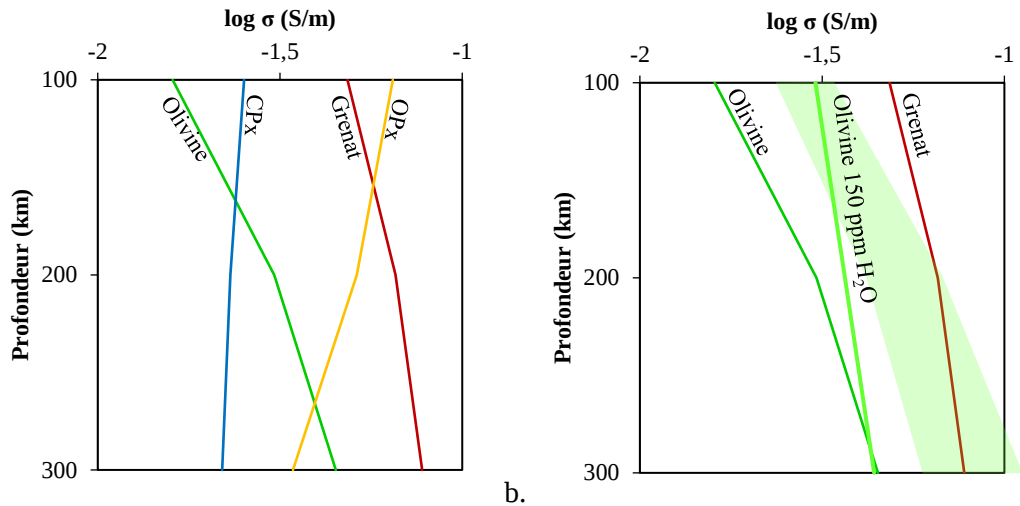


Fig. 9 : conductivité électrique des constituants de la péridotite avec une teneur en eau bulk de 150 ppm a. conductivité des quatre constituants de la péridotite b. conductivité des deux principaux constituants de la péridotite et de l'olivine avec 150 ppm H₂O. La zone verte correspond à la gamme de conductivité électrique obtenue avec les lois de mélanges EM, GM et HS+ entre l'olivine et le grenat.

Il en ressort que l'olivine avec 150 ppm H₂O se trouve dans la même gamme de conductivité que la péridotite entre 100 et 200 km de profondeur et elle diffère quelque peu à 300 km de profondeur (mais mon utiliser dans le cas de cette étude ; de plus, l'effet de pression, même faible, ne peut être pris en compte par manque de données).

Pour la conductivité du solide utilisée dans la loi de mélange, la conductivité électrique de l'olivine calculé avec le modèle de Gardés et al. (2014) sera utilisé. La teneur en eau utilisée sera celle obtenu avec le coefficient de partage entre une péridotite et un liquide.

d. Loi de mélange

La loi de mélange choisit pour tous les calculs de mélange est la loi mixte, comme développé dans la partie B.

e. Coefficient de partage H₂O et CO₂

Le partage de H₂O et CO₂ entre péridotite et liquide sont totalement différents.

Dans le cas du CO₂, il n'y a pas d'étude à proprement parlé sur le partage de cet élément entre la péridotite et le liquide. Mais les études sur la solubilité du carbone dans les minéraux du manteau montre qu'elle est quasiment nulle (Shcheka et al., 2006). Il va donc être considéré que l'ensemble du CO₂ va dans le liquide.

Concernant le coefficient de partage de l'eau entre la péridotite et le liquide, les études existent seulement pour les liquides silicatés. Les coefficients de partage déterminé par Hirschmann et al. (2009), qui considèrent les données de la littérature en plus de nouvelle données, vont être utilisés. Il prend en compte le coefficient de partage de l'eau entre péridotite et liquide en fonction de la pression. Il est à noter que les études récentes de Yang et al. (2015) et Baptiste et al. (2015) montrent qu'en présence de CO₂, la solubilité de l'eau diminue dans l'olivine. Cela ne sera pas considéré ici, par manque de données, notamment sur la péridotite, mais cette donnée aurait pour conséquence d'augmenter la teneur en eau dans le liquide.

f. Concentration des volatiles pour le solide et le liquide

Comme vu précédemment, l'ensemble du CO₂ va dans le liquide. La concentration du CO₂ dans le liquide est donc :

$$C_{CO_2}^{melt} = C_{CO_2}^{bulk} / \chi_{melt} \quad (12)$$

Pour l'eau, il y a donc partage entre la péridotite et le liquide. Les équations sont les suivantes :

$$C_{H_2O}^{melt} = C_{H_2O}^{bulk} / \chi_{melt} + (1 - \chi_{melt}) D_{H_2O}^{perid/melt} \quad (13)$$

$$C_{H_2O}^{perid} = C_{H_2O}^{bulk} D_{H_2O}^{perid/melt} / \chi_{melt} + (1 - \chi_{melt}) D_{H_2O}^{perid/melt} \quad (14)$$

g. Fraction de liquide et volume de liquide

$$\chi_{v melt} = 1 / (1 + (1/\chi_{melt} - 1) d_{melt} / d_{perid}) \quad (15)$$

La densité du liquide est calculée de la manière suivante (cf. aussi Sifré et al., 2014).

$$d_{melt} = \left(C_{H_2O}^{melt} / 100 \right) d_{H_2O} + \left(C_{carb}^{melt} / 100 \right) d_{carb} + \left(1 - \left(C_{H_2O}^{melt} + C_{carb}^{melt} / 100 \right) \right) d_{basalt} \quad (16)$$

h. CO₂ et H₂O dans le bulk

Les teneurs en CO₂ et H₂O dans le bulk sont les inconnues qui vont avoir une forte influence sur les quantités de liquide formé et les concentrations en volatiles. Typiquement, au niveau des MORB appauvris, les quantités d'H₂O serait de 100 ppm ±50 (Saal et al., 2002; Workman and Hart, 2005). Pour le CO₂, l'inconnue est encore plus grande. La solubilité du CO₂ dans les MORB est très faible. Les basaltes arrivant à la surface ont déjà dégazé. Des études comme Javoy and Pineau (1991) ou Okumura and Hirano (2013) montrent que les teneurs en CO₂ peuvent être de XX de carbone. Mais le manteau n'est pas homogène (Chavrit et al., 2014), les calculs qui vont suivre sont effectués avec des teneurs variables en H₂O et CO₂ bulk.

Applications

La méthode de calcul va être appliquée à quatre zones d'études au contexte géologique différent (Fig. 10) :

- une ride océanique du pacifique (MELTS : Baba et al., 2006 – Tarits (communication personnelle)).
- une jeune lithosphère océanique (23 Ma) avant qu'elle ne parte en subduction au Nicaragua (Naif et al., 2013).
- une zone ancienne (70 Ma) au milieu d'une plaque tectonique du Pacifique (No Melt : Sarafian et al., 2015).
- une zone de début de rifting, non loin du point triple des Afars, en Tanzanie (Tarits, communication personnel)

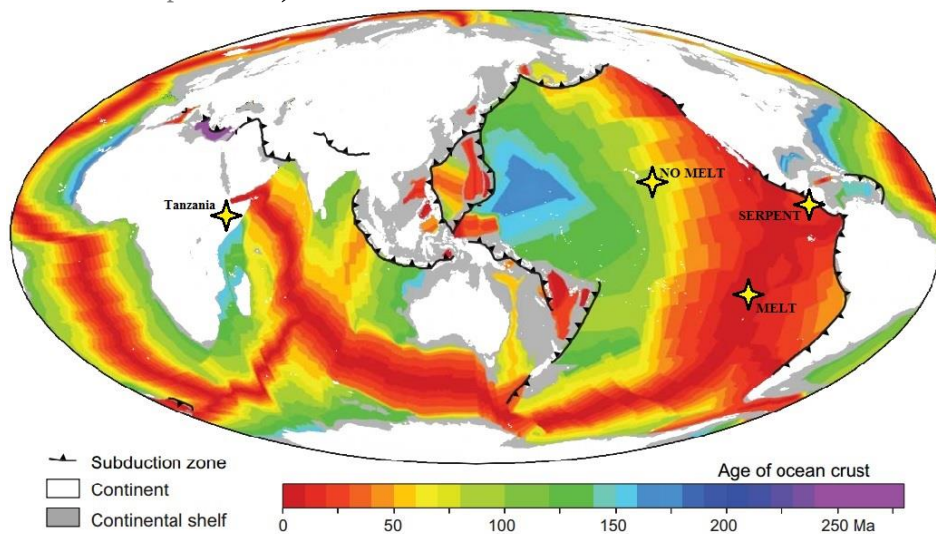


Fig. 10 : emplacements des quatre zones étudiées (étoiles jaunes). Carte modifié de Buiter et al. (2013) avec l'âge du plancher océanique déterminé par Müller et al. (2008).

MELTS

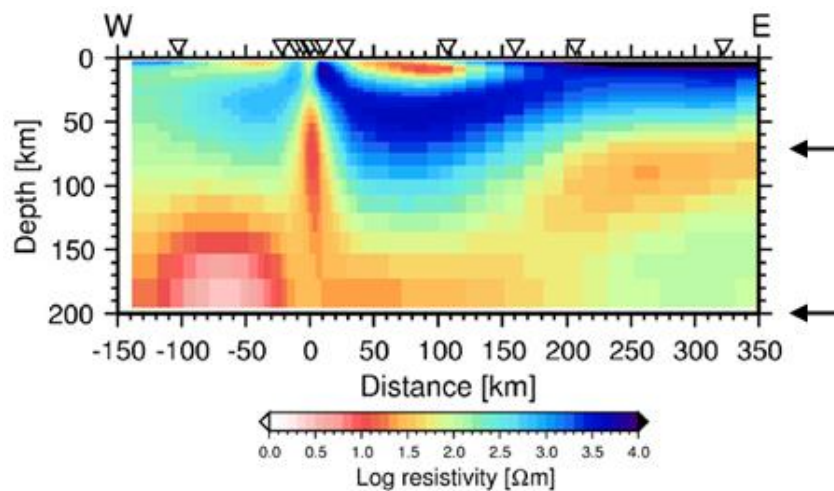


Fig. 11 : Profil 2-D de la résistivité sous la zone d'étude Melt imagé par Baba et al. (2006). Les flèches correspondent aux profondeurs des figures 11 et 12, à savoir 70 et 200 km.

L'étude de Baba et al. (2006) sous la ride océanique Pacifique (zone d'expérimentation MELT, Fig. 11) image la conductivité électrique de la lithosphère et de l'asthénosphère. Les couleurs chaudes indiquent des conductivités électriques élevées, et les couleurs froides des zones peu conductrices. Une conductivité électrique de l'ordre de 0.1 S.m^{-1} au niveau de l'axe de la ride, entre 40 et 140 km de profondeur, et de 0.05 S.m^{-1} jusqu'à 200 km de profondeur sont mis en évidence. Entre 100 et 200 km de profondeur de part et d'autre de la ride, la conductivité électrique est d'environ 0.05 S.m^{-1} en moyenne, avec une grosse anomalie qui présente une conductivité supérieure à 0.1 S.m^{-1} . Ces anomalies comprises entre 0.05 et 0.1 S.m^{-1} sont confirmées par Tarits (communication personnelle) qui les mesure sous la zone MELT entre 150 km et 400 km de profondeur (zone bleu, fig. 14). Les couleurs froides sont similaires à la conductivité de l'olivine contenant de faible quantité d'eau. Pour les couleurs chaudes, les simulations ci-dessous vont tenter d'apporter des éclaircissements.

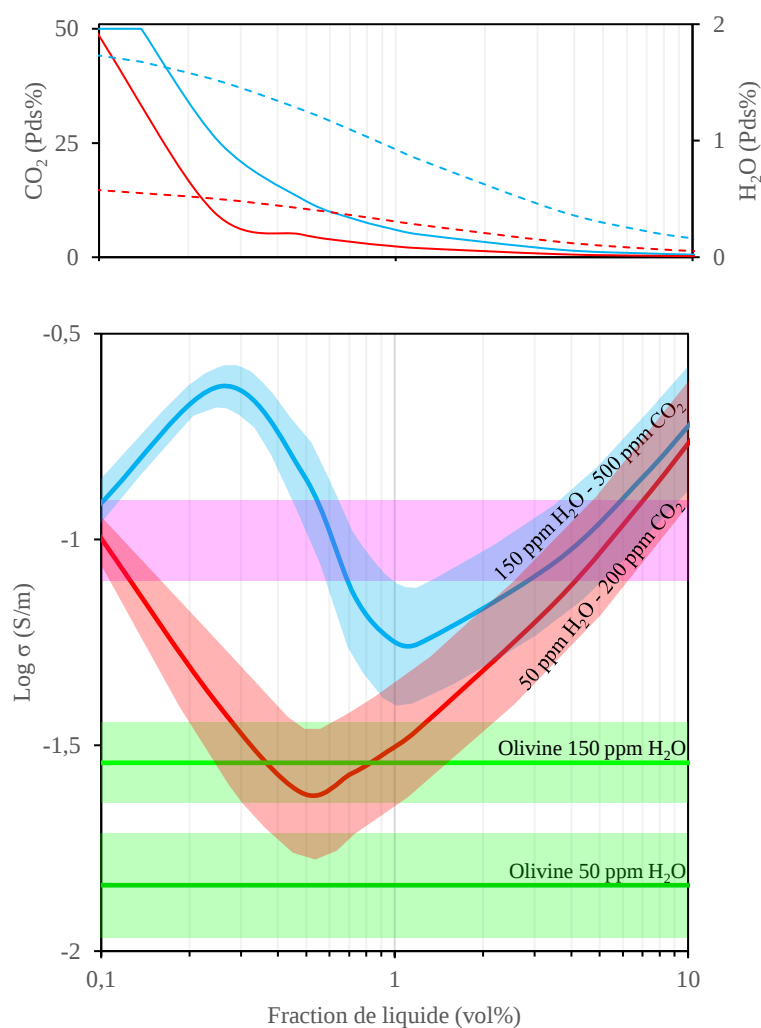


Fig. 12 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide à 70 km de profondeur - 1375°C ($\pm 50^\circ\text{C}$). En bleu la loi Mixte avec un bulk 150 ppm H_2O et 500 ppm CO_2 , en rouge la loi Mixte avec un bulk 50 ppm H_2O et 200 ppm CO_2 , en vert l'olivine seule, hydraté à 50 et 150 ppm. Les zones de couleurs autour des courbes correspondent aux calculs à $\pm 50^\circ\text{C}$. La zone violette correspond à la conductivité électrique mesurée à 70 km de profondeur au niveau de l'axe de la ride par Baba et al. (2006). Au top, la composition du liquide utilisé pour le calcul de la conductivité en fonction de la fraction de liquide, du bulk et du coefficient de partage entre péridotite et liquide. Le trait plein correspond au CO_2 et le tireté à H_2O .

La figure 12 simule les conductivités électriques qui sont obtenues avec loi Mixte à 1375°C (Ita and Stixrude, 1992 – McKenzie et al., 2005) ce qui correspond à 70 km de profondeur sous la ride. Ici, la zone violette correspond à la conductivité électrique mesurée par Baba et al (2006) qu'il va falloir

reproduire. Les calculs montrent clairement que 150 ppm H₂O dans une péridotite ne permettent pas de reproduire les conductivités mesurées avec une différence de conductivité électrique d'un demi-ordre de grandeur. Cette zone ne peut être expliquée que par la présence de liquide. La fusion partielle de cette partie du manteau peut être le lieu de production des MORB. Avec un manteau contenant 50 à 150 ppm de H₂O et des teneurs en CO₂ variable, il faudrait entre 1.5 et 10 vol% de liquide de type basaltique pour expliquer des valeurs imagées par Baba et al. (2006). En effet, le liquide obtenu est pauvre en CO₂ et en H₂O (inférieur à 1 pds%), car plus la fraction liquide est élevée, plus les volatiles vont être dilués. Avec 50 et 150 ppm H₂O bulk, le solidus de la péridotite se situe à 73 et 86 km de profondeur respectivement (Hirschmann et al, 2009), et ça sans prendre en compte la présence de CO₂. Les fractions de liquide potentielles rejoignent le modèle de

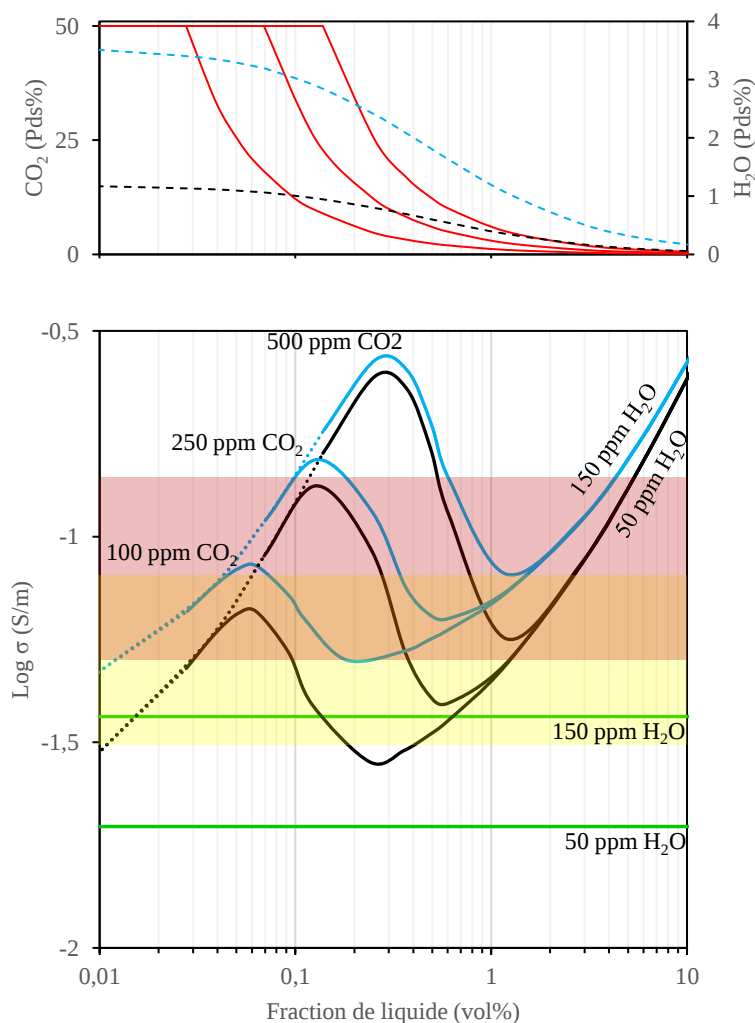


Fig. 13 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide à 200 km de profondeur pour une température de 1425°C. En noir, 50 ppm H₂O et 100-250-500 ppm CO₂ et en bleu, 150 ppm H₂O et 100-250-500 ppm de CO₂. Les prolongements en pointillés correspondent à une saturation du liquide en constituant CO₂, donc à la présence d'une phase fluide. En vert, conductivité électrique de l'olivine pour 50 et 150 ppm H₂O. Les zones en rouge et jaune correspondent aux conductivités mesurées par Tarits (communication personnel) à 200 km de profondeur. Au top, la composition du liquide en fonction de la fraction de liquide. Le trait plein correspond au CO₂ et le tireté à H₂O. Pour le CO₂, la composition est similaire pour les bulk avec 50 et 150 ppm H₂O.

formation du liquide de Katz et al. (2003). Pour revenir à la figure 12, le modèle Mixte montre qu'avec la diminution de la fraction de liquide, la conductivité électrique diminue également dans un premier temps. Puis dans un second temps, lorsque les fractions de liquide deviennent faibles (inférieures à 0.5 vol%), la quantité de CO₂ dans le liquide augmente, ce qui a pour conséquence de ré-augmenter la

conductivité électrique bulk, et donc de revenir dans les gammes de conductivités potentielles imaginées par Baba et al. (2006). Ainsi, une faible quantité de CO₂ (200 ppm) permettraient la production que de très faible quantité de liquide (de l'ordre de 0.15 vol%) et que de plus fortes quantités de CO₂ (500 ppm) permettraient de passer à 0.5 vol% environ. Mais ces faibles quantités de liquides carbonatés ne permettraient pas d'avoir des épanchements aussi importants de magma au niveau de dorsale océanique.

A 200 km de profondeur (fig. 13), 2 teneurs en eau et 3 teneurs en CO₂ sont testées. Les profils obtenus sont similaires, à savoir qu'avec de faibles fractions de liquides (inférieur à 0.3 vol%), les liquides qui vont se former sont très riches en CO₂ et en H₂O. Ainsi pour 500 ppm CO₂ et 50-150 ppm H₂O, la conductivité électrique bulk va augmenter entre 0.1 vol% et 0.3 vol% car il y a présence d'un liquide très conducteur. En dessous de 0.1 vol%, le liquide va être saturé en CO₂. Il y aura donc coexistence entre un liquide carbonaté et du CO₂ en excès. Au-dessus de 0.3 vol% et jusqu'à 1 vol%, le CO₂ va se trouver de plus en plus dilué avec l'augmentation de la fraction de liquide. Le liquide va donc passer de carbonaté à basalte. Ainsi, la conductivité électrique bulk va diminuer progressivement de plus d'1/2 ordre de grandeur entre 0.3 et 1 vol% de liquide. Au-delà de 1 vol%, les quantités de liquides deviennent importantes, et malgré la présence d'un liquide basaltique moins conducteur, la conductivité électrique bulk va augmenter avec l'augmentation de la fraction de liquide. En comparant maintenant les conductivités électriques bulk obtenues 50 à 150 ppm H₂O et 100 à 500 ppm de CO₂ aux études de Tarits (communication personnelle), il en ressort que les fractions de liquide allant de 0.05 (carbonate) à 5 vol% (basalte) permettent d'être dans les gammes de conductivités du manteau. En revanche, l'olivine ne permet toujours pas d'expliquer les conductivités du manteau. Le recourt à une autre méthode pour mieux cadrer les quantités de volatiles bulk plausible est nécessaire. L'utilisation du modèle pétrologique de Massuyeau (2015) est une solution.

La figure 14 est donc un modèle 1-D qui se base sur le modèle pétrologique développé par Massuyeau (2015) et sur la loi Mixte. Le modèle 1-D reproduit les conductivités électriques jusqu'à 300 km de profondeur. Les paramètres des calculs se situent dans la figure 15. Il y a, dans l'ordre, le géotherme utilisé, la fraction de liquide, et les teneurs en H₂O et CO₂ du liquide en fonction du bulk. A savoir qu'en fonction de la profondeur et de la température, le modèle détermine la composition du liquide en fonction notamment de l'activité de la silice. La fraction de liquide découle directement de la teneur en CO₂ dans le liquide, car comme vu précédemment, tout le CO₂ va dans le liquide. Dans la figure 14, l'olivine avec 150 ppm d'H₂O ne reproduit que la conductivité électrique minimale mesurée par Baba et al. (2006) et Tarits. Avec 150 ppm H₂O et 200 ppm CO₂, le modèle évalue des conductivités électriques dans la gamme des données magnétotelluriques. Les calculs ont été réalisés avec le géotherme de Ita and Stixrude, 1992 et McKenzie et al., 2005 à plus ou moins 50°C. Il s'avère que les trois géothermes donnent des conductivités électriques bulk similaires. En effet, en augmentant la température, il va être possible de produire des fractions de liquides plus importantes ; or plus les fractions de liquide sont importantes, plus les volatiles vont être dilués, donc le liquide sera moins conducteur. Au final, il se crée une sorte d'équilibre entre la fraction de liquide, la température et la composition du liquide pour donner une conductivité électrique bulk équivalente. A noter que de potentielles immiscibilités de liquide peuvent apparaître, en fonction de la température, entre 50 et 140 km de profondeur. Elles ne sont ici pas prises en compte, car les quantités de liquides carbonatés obtenues sont

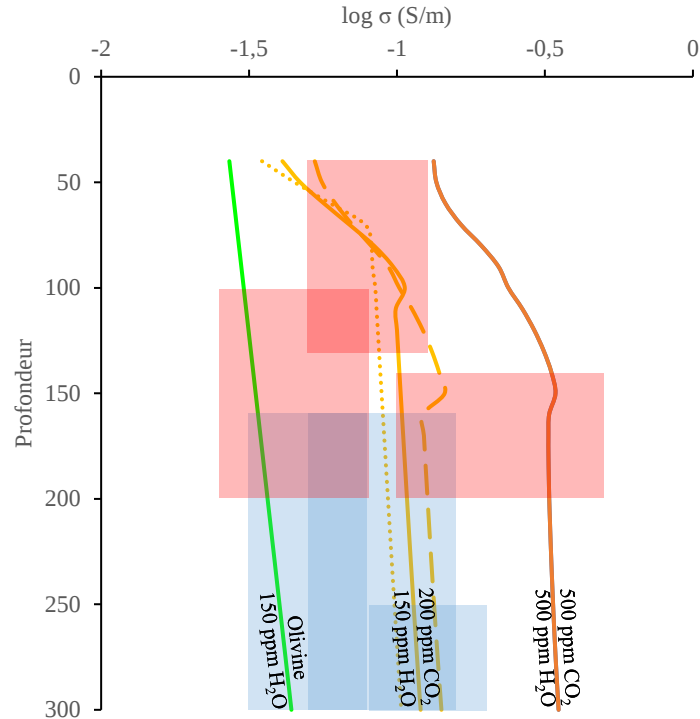


Fig. 14 : Modèle 1-D de conductivité électrique basé sur le modèle pétrologique développé par Massuyeau (2015). Les zones en rouge sont les conductivités électriques observées par Baba et al. (2006) et les zones en bleu sont celle observées par Tarits (communication personnelle). En vert la conductivité de l'olivine avec 150 ppm H₂O, en jaune les calculs avec le modèle de Massuyeau (2015) pour 150 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ (à plus ou moins 50°C – cf fig. 15), et en rouge avec 500 ppm H₂O et CO₂.

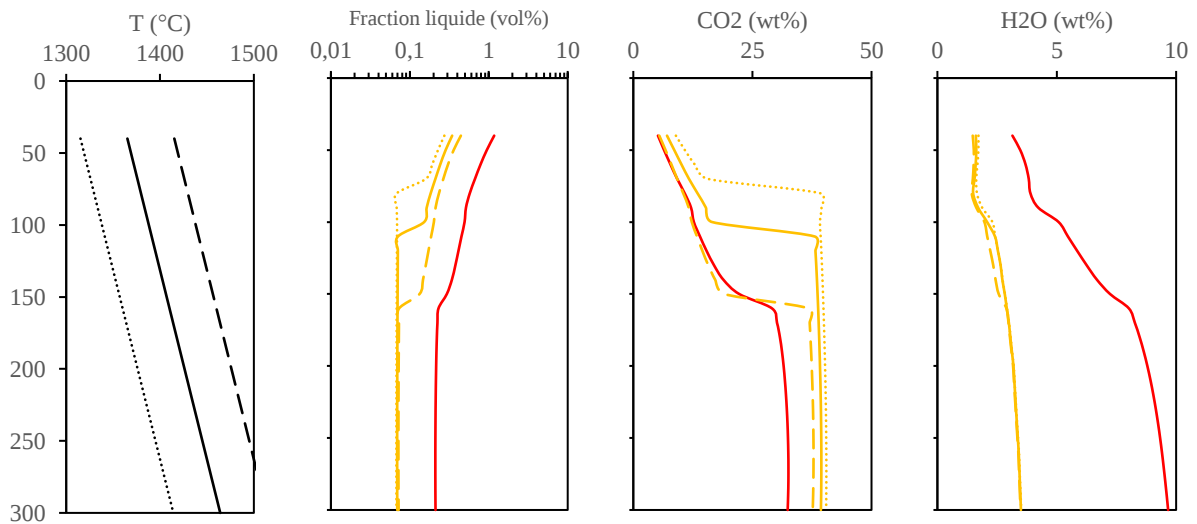


Fig. 15 : géotherme, fraction de liquide, et composition du liquide de la figure 13. Les traits en pointillés correspondent aux calculs pour un géotherme plus froid de 50°C et les tiretés correspondent à un géotherme 50°C plus chaud.

faibles, donc en terme de conductivités électriques, des sphères de liquides carbonatés au sein d'un liquide basaltique n'influencera pas la conductivité électrique (équation 3 HS- et figure 1). En termes de fraction de liquide, le modèle calcule de faibles fractions de liquide de l'ordre de 0.2 – 0.3 vol% de liquide basaltique (fig.14) à 70 km de profondeur. Ce sont des fractions de liquide beaucoup plus faibles que celles estimées dans la figure 12. Pour la zone à 200 km de profondeur en revanche, la figure 14 apporte plus de précision sur la nature du liquide qui pourrait être produit. En l'occurrence, il s'agirait de liquides carbonatés dans de faibles proportions (0.07 vol% -fig. 15). Pour cette profondeur, cela rejoint les hypothèses de premiers jus de fusion partielle développées dans Sifré et al. (2014). Le modèle

1-D a également été utilisé avec un bulk 500 ppm CO₂ et H₂O. Si les conductivités électriques obtenues sont supérieures à la majeure partie des mesures géophysiques, elles coïncident avec les plus fortes anomalies mesurées. Il est donc probable que cette forte anomalie corresponde soit à une accumulation de liquide, soit à zone plus riche en volatiles.

Pour conclure sur la partie MELT, les calculs, que ce soit juste avec la loi de mélange Mixte ou en couplant un modèle pétrologique à la loi de mélange, mettent en avant une teneur bulk en volatile de l'ordre de 50-150 ppm H₂O et 100-200 ppm CO₂, ce qui est en accord avec la littérature pour les teneurs en eau, et sur les valeurs moyennes hautes concernant le CO₂. Les calculs avec la loi Mixte et les profils 1-D obtenus avec le modèle de Massuyeau (2015) s'accordent sur les compositions des liquides obtenus à 70 et 200 km de profondeur, à savoir plutôt carbonaté à 200 km de profondeur et plutôt silicaté à 70 km. En revanche, les fractions de liquides varient entre les deux méthodes, en particulier à 70 km de profondeur.

SERPENT

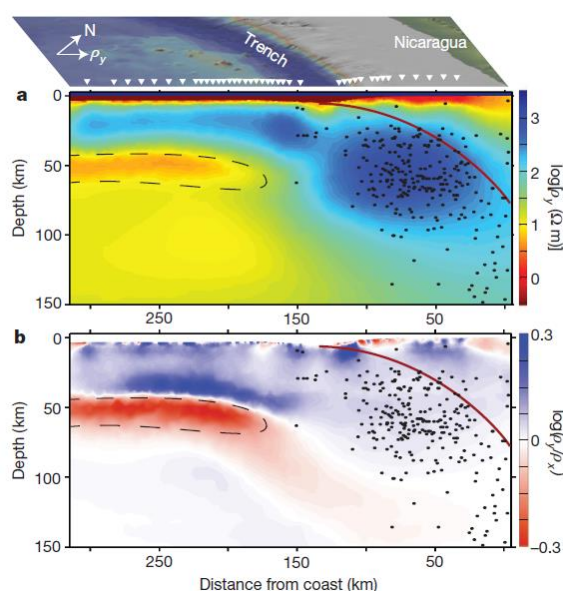


Fig. 16 : Résistivités électriques mesurées par Naif et al. (2013). La partie (a) correspond à la résistivité mesurée parallèlement au déplacement de la plaque. La partie (b) met en évidence une anisotropie entre 45 et 70 km de profondeur.

L'étude de Naif et al. (2013) met en lumière deux anomalies positives de conductivité électrique sous la lithosphère de 23 Ma qui part en subduction sous le Nicaragua (fig 10 et 16). Une première anomalie à l'emplacement de la LAB (Lithosphere Asthenosphere Boundary) se situe entre 45 et 70 km de profondeur. Cette zone présente une anisotropie, avec des conductivités électriques comprises entre 0.15 et 0.25 S.m⁻¹. A plus forte profondeur, les conductivités électriques varient entre 0.05 et 0.1 S.m⁻¹ dans l'asthénosphère.

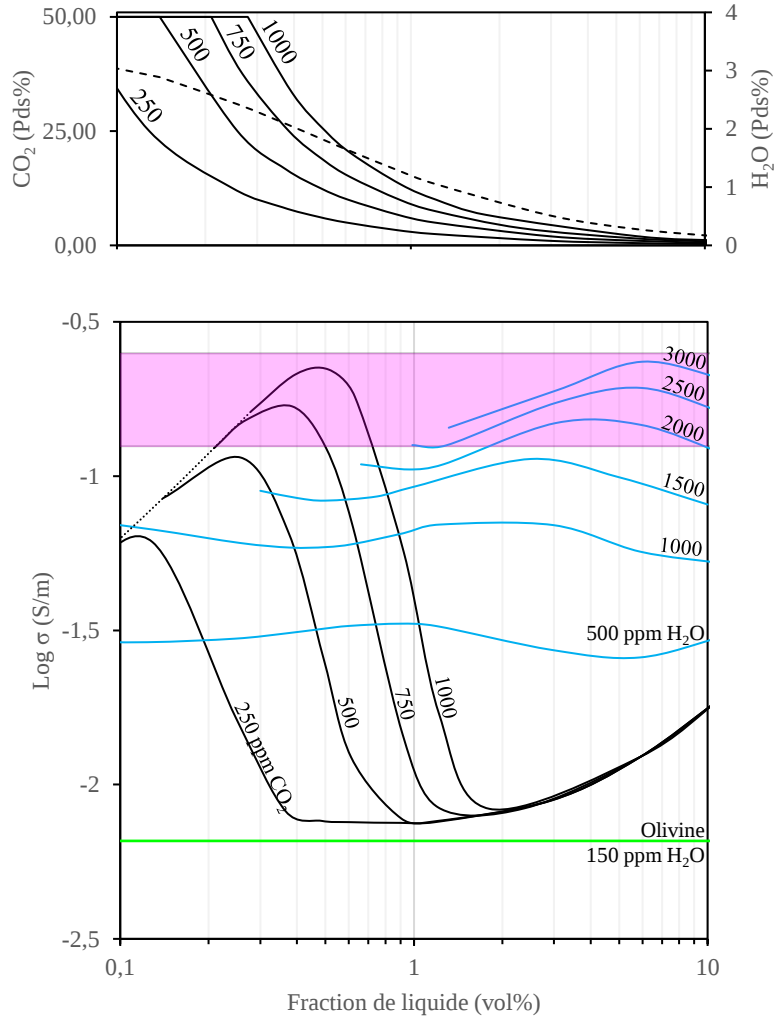


Fig. 17 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide à 50 km de profondeur – 1192°C. En noir, 150 ppm H₂O et 250 à 1000 ppm CO₂ et en bleu, 500 à 3000 ppm H₂O et sans CO₂. Les courbes noires pointillés correspondent à une saturation du liquide, donc à la présence d'une phase fluide. En vert apparaît la conductivité électrique de l'olivine contenant 150 ppm H₂O. La zone en violet correspond aux conductivités électriques mesurées par Naif et al. (2013). Au top de la figure, la composition du liquide en fonction de la fraction de liquide pour les bulk 150 ppm H₂O et 250 à 1000 ppm CO₂. Le trait plein correspond au CO₂ et le tireté à H₂O.

De la même manière que pour la zone MELT, la figure 17 simule les conductivités électriques potentielles avec différents bulks pour reproduire les conductivités mesurées à 50 km de profondeur par Naif et al. (2013), soit la partie la plus intéressante car la plus conductrice. Les calculs mettent en évidence qu'une grande quantité de CO₂ est nécessaire. En effet, à partir de 150 ppm H₂O et 500 ppm CO₂, il est possible de reproduire les conductivités de Naif et al. (2013) avec 0.25 vol% de liquides carbonatés (plus de 25pds% de CO₂), soit 0.15 S.m⁻¹. Pour atteindre le maximum de conductivité électrique, il faut grimper à 1000 ppm de CO₂ bulk pour produire 0.5 vol% de liquide carbonaté. La possibilité de produire des liquides carbonatés est confirmée par le diagramme de phase (fig. 8) pour une température de 1192°C.

Dans son étude, Naif et al. (2013) propose d'expliquer les données magnétotelluriques avec des basaltes hydratés. Avec le modèle Mixte, les teneurs en eau nécessaire sont comprises entre 1500 et 3000 ppm pour des fractions de liquides supérieur à 1 vol%. Mais ce sont là de fortes fractions de liquide, qui devraient impliquer une ascension du liquide (Faul, 2001).

De nouveau, l'utilisation du modèle de Massuyeau (2015) pour construire un modèle 1-D est utilisée. Deux teneurs en CO₂ et H₂O bulk sont testées. La première avec 150 ppm d'H₂O et 200 ppm de CO₂ (fig.18). Cela génère de faible fraction de liquide, à savoir 0.07 vol% (fig.19), riche en CO₂ (40 pds% en moyenne). Si au niveau de l'asthénosphère, les données de Naif et al. (2013) sont bien reproduites, au niveau de la LAB, il y a entre ½ et 1 ordre de grandeur de différence en terme de conductivité électrique bulk (fig.18). Avec 500 ppm CO₂ et H₂O, il est possible de générer presque trois fois plus de liquides carbonatés (fig.19), ce qui permet d'être dans la gamme des conductivités électriques mise en évidence par la géophysique. En revanche, les conductivités électriques obtenues pour l'asthénosphère sont cette fois-ci trop élevées.

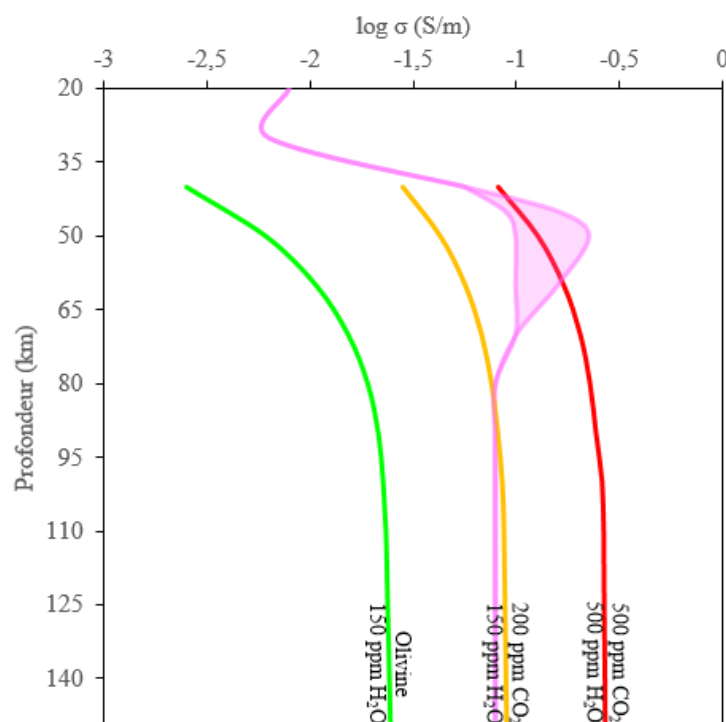


Fig. 18 : Conductivité électrique en fonction de la profondeur. La courbe en violet correspond aux valeurs de conductivité imagées par Naif et al. (2013). En vert la conductivité de l'olivine avec 150 ppm H₂O bulk calculé avec le modèle Gardés et al. (2014). En jaune et en rouge, les conductivités électriques des mélanges solide + liquide calculées par le modèle de Massuyeau (2015) pour 150 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ bulk et 500 ppm CO₂ et H₂O bulk, respectivement.

Il est ici intéressant de relier deux phénomènes mis en avant dans deux articles différents. Tout d'abord, l'article qui compose le chapitre 4, à savoir Sifré et al., 2014 qui parle de la zone de « freezing » des liquides carbonatés mis en évidence par Wallace and Green (1988 – fig.8). En effet, au-dessus de cette zone, les liquides riches en CO₂ décarbonatent, ce qui a pour conséquence la cristallisation du liquide. Cette zone se situe à 50 km de profondeur pour la zone d'étude SERPENT. Cette zone de « freezing » peut être couplée au modèle de Richard et al. (en révision), qui met en évidence l'ascension des liquides carbonatés. L'accumulation sous la LAB (entre 50 et 60 km de profondeur) a lieu en particulier entre 20 et 25 Ma, ce qui correspond à l'âge de la zone SERPENT. La possibilité que du liquide s'accumule au niveau de la LAB facilite l'explication d'une zone très conductrice. De plus, elle ne nécessite pas d'avoir des quantités élevées de volatiles au niveau du bulk. Pour finir, l'accumulation de liquide au niveau d'une zone présentant des contraintes cisailantes peut induire une direction préférentielle du liquide et donc expliquer l'anisotropie imagée par Naif et al. (2013). Ce genre d'observation a déjà été observé expérimentalement (Caricchi et al., 2011 - Zhang et al. (2014).

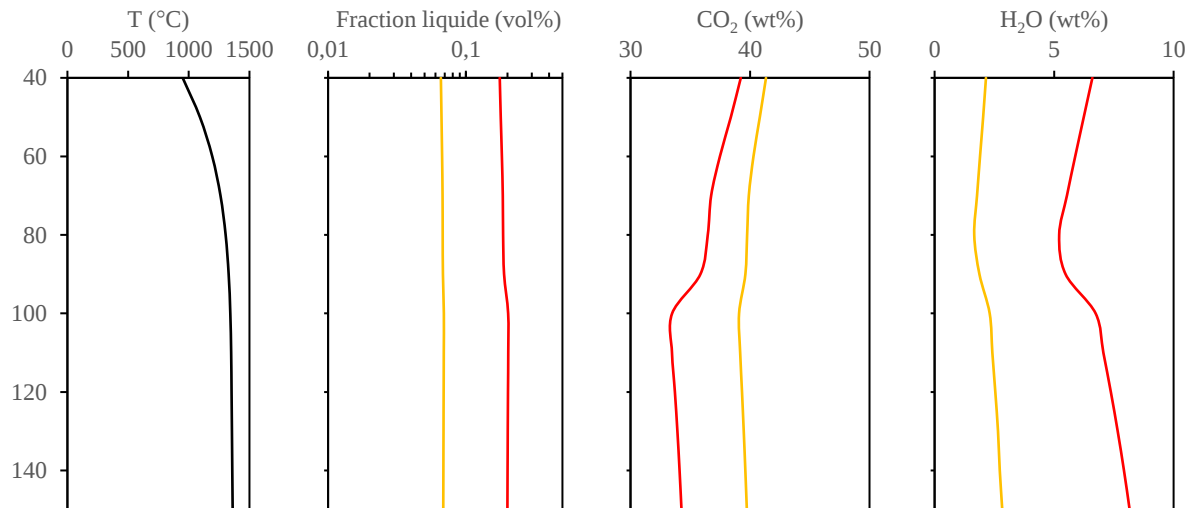


Fig. 19 : géotherme, fraction de liquide, et composition du liquide de la figure 18.

Pour conclure sur cette zone d'étude, il peut être fait mention de l'étude Hirano et al. (2008) qui ont mis en évidence au niveau de la flexure du slab de la plaque Pacifique qui plonge sous le Japon des petit-spot. Ce sont des volcans monogéniques qui ont émis des liquides riches en CO_2 (Okumura and Hirano, 2013) et qui proviennent vraisemblablement de la LAB. Cela corrobore l'accumulation de liquides riches en volatiles au niveau de la LAB.

NoMELT

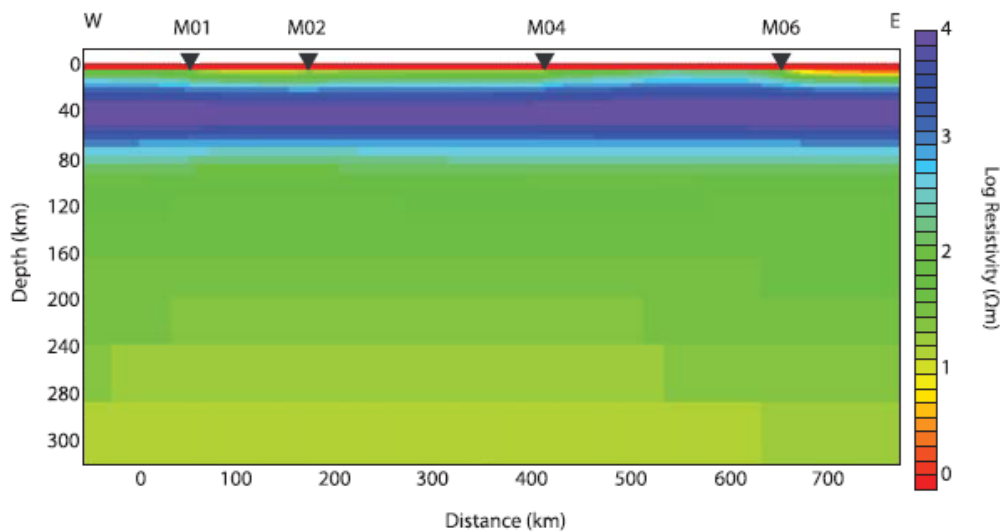


Fig. 20 : Modèle 2-D de la zone NoMelt imagé par Sarafian et al. (2015)

La zone d'étude NoMELT (Sarafian et al., 2015) est située au milieu de la plaque Pacifique et elle est âgée de 70 Ma. Elle présente une conductivité électrique de 0.01 S.m^{-1} (fig. 20), soit $\frac{1}{2}$ ordre de grandeur moins conducteur que Naif et al. (2013) au niveau de l'asthénosphère. La température est cependant moins élevée étant donné l'âge de la lithosphère (fig. 8).

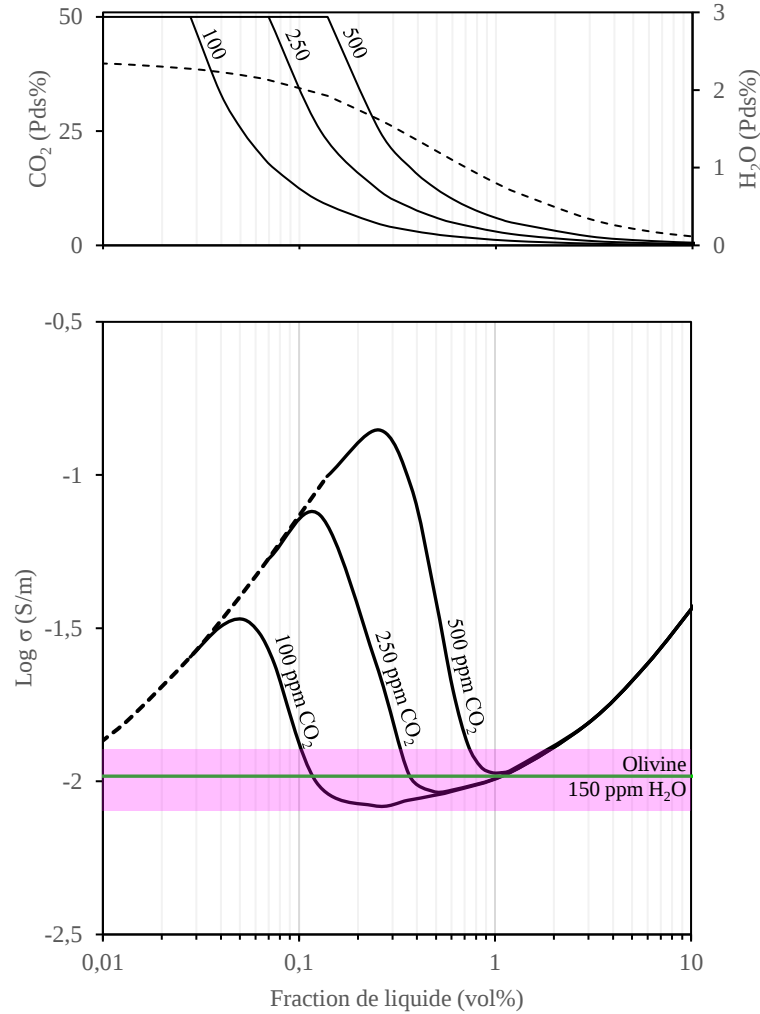


Fig. 21 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide à 100 km de profondeur – 1175°C. En noir, le modèle Mixte avec 100 ppm H₂O + 100 à 500 ppm CO₂. En vert, l’olivine avec 150 ppm H₂O. La zone violette correspond à la conductivité mesurée par Sarafian et al. (2015). Au top de la figure, la composition du liquide en fonction de la fraction de liquide. Le trait plein correspond au CO₂ et le tireté à H₂O.

Cette zone présente un fort intérêt dans la suite de la zone SERPENT et des petits spots mis en évidence par Hirano et al. (2008). En effet, la zone est considérée comme exempte de liquide magmatique. Cela vient du fait que la conductivité de l’olivine avec 150 ppm H₂O coïncide parfaitement avec les conductivités mesurées (fig. 21) au niveau de la LAB et de l’asthénosphère. Seulement, s’il n’y a pas de liquide sous la zone NoMELT, il y a très peu de chance, même si le manteau n’est pas forcément homogène, qu’il y ait des émissions de liquides provenant de la LAB sur une plaque âgée de 135 Ma (Hirano, 2011). Or, le solidus de Wallace and Green (1988) montre clairement que la production de faible fraction de liquide est possible à partir de 70 km de profondeur (fig.8). Et c’est justement à cette profondeur que l’on gagne deux ordres de grandeurs sous la zone NoMELT (fig.20). Et les calculs montrent qu’avec le géotherme de 70 Ma, il est possible d’avoir de faibles fractions, entre 0.1 et 1 vol%, de liquides carbonato-silicatés pour reproduire les conductivités électriques de la zone NoMELT.

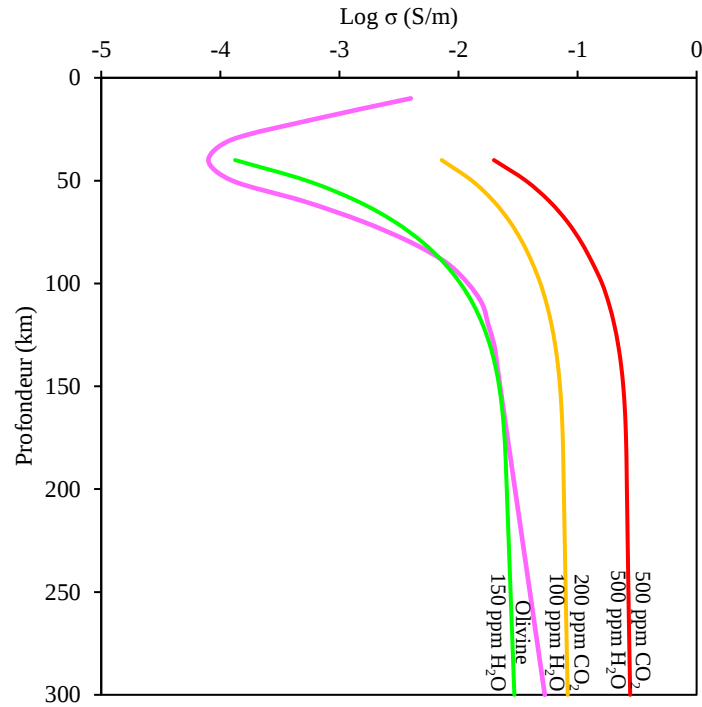


Fig. 22 : Conductivité électrique en fonction de la profondeur. La courbe en violet correspond aux valeurs de conductivité électrique imagées par Sarafian et al. (2015). En vert, la conductivité électrique de l'olivine avec 150 ppm H₂O bulk calculée avec le modèle Gardés et al. (2014). En jaune et en rouge, les conductivités électriques des mélanges solide + liquide calculées par le modèle de Massuyeau (2015) pour 100 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ bulk et 500 ppm CO₂ et H₂O bulk, respectivement.

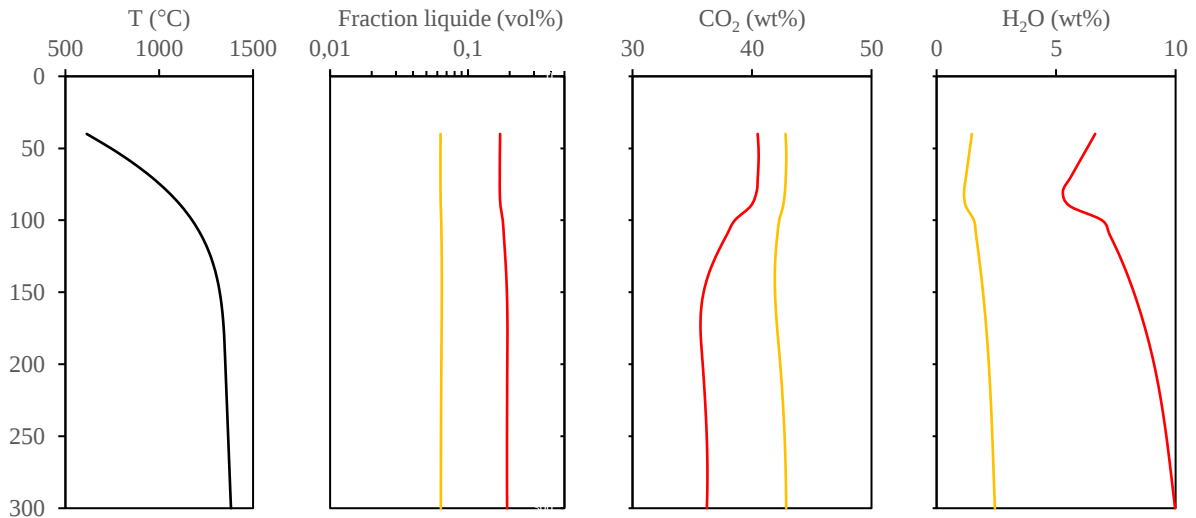


Fig. 23 : géotherme, fraction de liquide, et composition du liquide de la figure 22.

Le modèle plus général de Massuyeau (2015) n'est pas en accord avec ce qui est avancé précédemment. La figure 22 montre que les conductivités bulk sont trop élevées, même avec 100 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ bulk. La figure 23 dévoile le détail des calculs. Il s'avère que le modèle tend vers des fractions de liquides très faibles (0.06 vol%), ce qui implique la présence de liquides carbonatés. Sur une étude pétrologique plus ciblée, Green and Falloon (2005) estime qu'avec 200 ppm H₂O et 100 ppm CO₂, il est possible de produire 0.3 vol% de liquide. Ce sera alors un liquide plutôt carbonato-silicaté, ce qui est en accord avec les calculs de la figure 21.

La zone NoMELT est donc une zone qui peut contenir de faibles quantités de liquides carbonato-silicatés malgré les faibles anomalies électriques imagées par la géophysique. En effet, des fractions de liquides de l'ordre de 0.3 vol% dans un manteau contenant 100 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ sont possibles, tant au niveau de la conductivité électrique qu'au niveau de la pétrologie.

Tanzanie

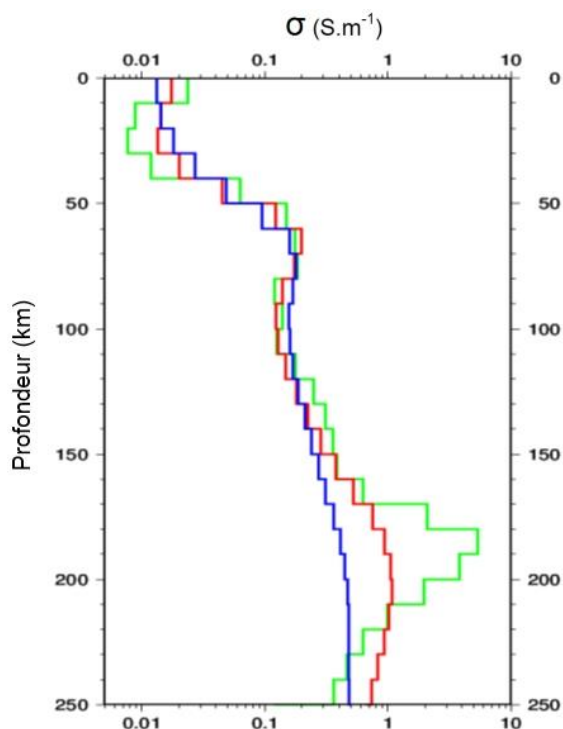


Fig. 24 : Profil magnétotellurique imageant la conductivité électrique sous le rift Tanzanien (Tarits (comm. pers.).

La zone d'étude en Tanzanie diffère des trois études précédentes de par son côté continental. En effet, il ne s'agit plus d'un domaine océanique, mais l'ouverture d'un futur océan. Tarits (comm. pers. – fig.24) met en évidence des conductivités électriques importantes de l'ordre de 0.2 S.m⁻¹ sous le rift, soit des conductivités électriques similaires à celles mesurées sous la zone MELT.

La figure 25 met en lumière que la présence de liquide est obligatoire pour expliquer les anomalies électriques mesurées sous le rift. En effet, l'olivine contenant 150 ou 500 ppm d'H₂O sont bien en-dessous des mesures observées dans l'asthénosphère. L'existence de liquide est corroborée par le diagramme de phase (fig.8) à partir de 50 km de profondeur, ce qui correspond à l'apparition de l'anomalie électrique. En ce qui concerne les teneurs en H₂O et CO₂ bulk potentielle, il est nécessaire d'avoir des quantités élevées, de l'ordre de 250 à 500 ppm CO₂ et 500 ppm H₂O. Ce sont des quantités plus importantes que pour MELT, ce qui sous-entend une zone enrichie en volatile. Les fractions de liquides sont de l'ordre de 0.1 et 0.5 vol%, ce qui impliquent des liquides carbonato-silicatés (fig.25).

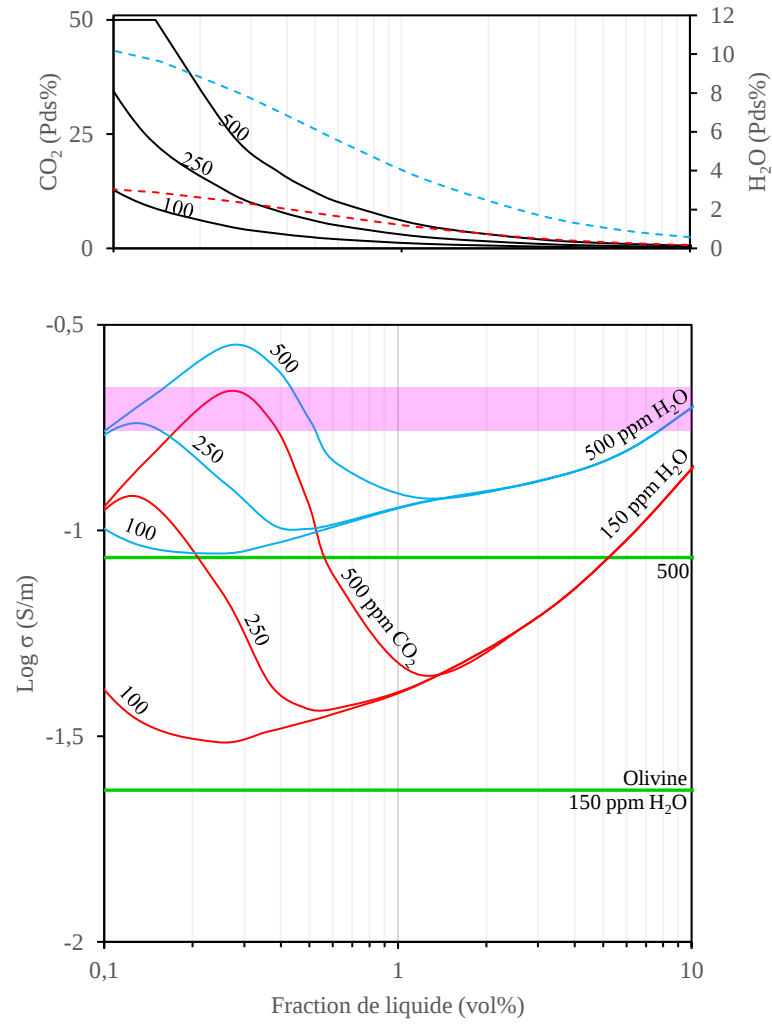


Fig. 25 : Conductivité électrique en fonction de la fraction de liquide à 70 km de profondeur et 1335°C. En rouge, le modèle Mixte avec 150 ppm H₂O + 100 à 500 ppm CO₂. En bleu, le modèle Mixte avec 500 ppm H₂O + 100 à 500 ppm CO₂. En vert, l'olivine avec 150 ppm et 500 ppm H₂O respectivement. La zone violette correspond à la conductivité électrique mesurée par Tarits (fig. 24).

Ces estimations sont confirmées par les figures 26 et 27. Les profils 1-D avec 200 ppm CO₂ et H₂O d'une part, et avec 500 ppm CO₂ et H₂O d'autre part, encadrent les conductivités électriques entre 50 et 150 km de profondeur avec un liquide plutôt carbonaté et des fractions de liquides comprises entre 0.07 et 0.18 vol% (fig.27).

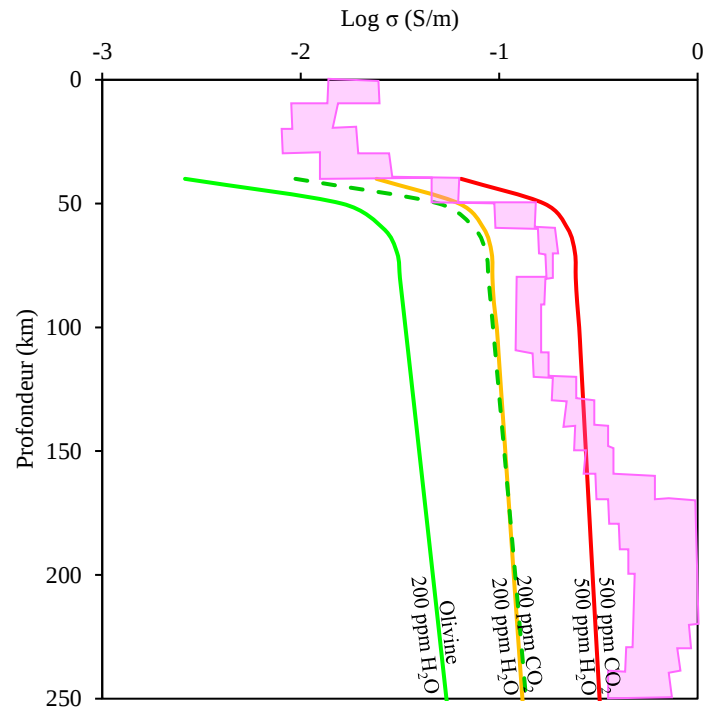


Fig. 26 : Conductivité électrique en fonction de la profondeur. La zone en violet correspond aux valeurs de conductivité imagées par Tarits (fig.24). Le trait vert correspond à la conductivité de l'olivine avec 200 ppm H₂O bulk et le tireté vert à 500 ppm H₂O calculé avec le modèle Gardés et al. (2014). En jaune et en rouge, les conductivités électriques des mélanges solide + liquide calculées par le modèle de Malcolm (2015) pour 100 ppm H₂O et 200 ppm CO₂ bulk et 500 ppm CO₂ et H₂O bulk, respectivement.

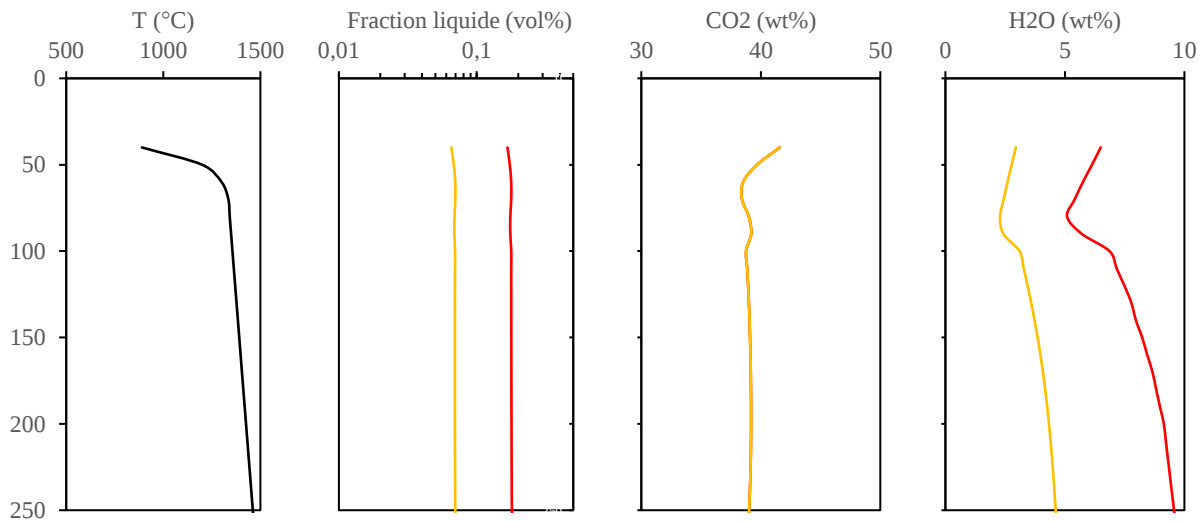


Fig. 27 : géotherme, fraction de liquide, et composition du liquide de la figure 26.

Seule la grosse anomalie à 200 km de profondeur avec des conductivités électriques de 1 S.m^{-1} n'est pas expliquée par le modèle pétrologique. La présence d'importantes quantités de liquides riches en volatiles est nécessaire pour reproduire de si fortes valeurs.

Références

- Archie G.E. (1942) The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.* **146**, 54-62.
- Baba K., Chave A. D., Evans R. L., Hirth G. and Mackie R. L. (2006) Mantle dynamics beneath the East Pacific Rise at 17°S: Insights from the Mantle Electromagnetic and Tomography (MELT) experiment, *J. of Geophys. Res.* **111**.
- Baptiste V., Demouchy S., Keshav S., Parat F., Bolfan-Casanova N., Condamine P. and Cordier P. (2015) Decrease of hydrogen incorporation in forsterite from CO₂-H₂O-rich kimberlitic liquid, *Am. Mineral.* **100**, 1912-1920.
- Beeman M. and Kohlstedt D. (1993) Deformation of fine-grained aggregates of olivine plus melt at high temperatures and pressures, *J. Geophys. Res.* **98**, 6443-6452.
- Buiter S. J. H., Funiciello F. and Van Hunen J. (2013) Introduction to the special issue on “Subduction Zones”, *Solid Earth* **4**, 129–133.
- Cagniard L. (1953) Basic theory of the magnetotelluric method of geophysical prospecting. *Geophysics* **18**, 605–635.
- Caricchi L., Gaillard F., Mecklenburgh J. and Le Trong E. (2011) Experimental determination of electrical conductivity during deformation of melt-bearing olivine aggregates: Implications for electrical anisotropy in the oceanic low velocity zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* **302**, 81-94.
- Chavrit D., Humler E. and Grasset O. (2014) Mapping modern CO₂ fluxes and mantle carbon content all along the mid-ocean ridge system, *Earth Plan. Sc. Lett.* **387**, 229–239.
- Dai L., Li H., Hu H., Shan S., Jiang J. and Hui K. (2012) The effect of chemical composition and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry and hydrous garnet at high temperatures and pressures, *Contrib Mineral Petrol* **163**, 689–700.
- Faul U. H. (2001) Melt retention and segregation beneath mid-ocean ridges, *Nature* **410**, 920–923.
- Gardés E., Gaillard F. and Tarits P. (2014) Toward a unified hydrous olivine electrical conductivity law, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **15**, 4984-5000.
- Glover P. W.J., Hole M. J. and Pous J. (2000) A modified Archie's law for two conducting phases, *Earth Plan. Sc. Lett.* **180**, 369-383.
- Grant F. S. and G. F. West (1965) Introduction to the electrical methods, in *Interpretation Theory in Applied Geophysics*, edited by R. R. Shrock, 385-401, McGraw-Hill, New York.
- Green D.H. and Falloon T.J. (2005) Primary magmas at mid-ocean ridges, “hotspots,” and other intraplate settings: Constraints on mantle potential temperature, in Foulger, G.R., Natland, J.H., Presnall, D.C., and Anderson, D.L., eds., *Plates, plumes, and paradigms: Geological Society of America Special Paper* **388**, p. 217–247.
- Guéguen Y. and Palciauskas V. (1994) *Introduction to the Physics of Rocks*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 294 pp.

- Hashim L. (2016) Unraveling the grain size evolution in the Earth's mantle. Thesis, 124 pp.
- Hashin Z. and Shtrikman, S. (1962) A variational approach to the theory of effective magnetic permeability of multiphase materials, *J. Appl. Phys.* **33**, 3125-3131.
- Hirano N., Koppers A. A. P., Takahashi A., Fujiwara T. and Nakanishi M. (2008) Seamounts, knolls and petit-spot monogenetic volcanoes on the subducting Pacific Plate, *Basin Research* **20**, 543-553.
- Hirano. N. (2011) Petit-spot volcanism: A new type of volcanic zone discovered near a trench, *Geochemical Journal* **45**, 157-167.
- Hirschmann M.M., (2000) Mantle solidus: experimental constraints and the effects of peridotite composition. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **1**.
- Hirschmann M.M., Tenner T., Aubaud C. and Withers A.C. (2009) Dehydration melting of nominally anhydrous mantle: The primacy of partitioning. *Phys. Earth Planet. Int.* **176**, 54-68.
- Hirth G. and Kohlstedt D.L. (1995a) Experimental constraints on the dynamics of the partially molten upper mantle: Deformation in the diffusion creep regime, *J. Geophys. Res.* **100**, 1981-2001.
- Hunter R.H. and McKenzies D. (1989) The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition, *Earth Plan. Sc. Lett.* **92**, 347-356.
- Ita J. and Stixrude L. (1992). Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone, *J. Geophys. Res.* **97**, 6849-6866.
- Javoy M. and Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14° N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles, *Earth Plan. Sc. Lett.* **107**, 598-611.
- Katz R.F., Spiegelman M. and Langmuir C.H. (2003) A new parameterization of hydrous mantle melting, *Geochem. Geophys. Geosy.* **4**, 1073.
- Laporte D. (1994) Wetting behavior of partial melts during crustal anatexis: the distribution of hydrous silicic melts in polycrystalline aggregates of quartz, *Contrib Mineral Petrol* **116**, 486-499.
- Luo M., Wood J.R. and Cathles L.M. (1994) Prediction of thermal conductivity in reservoir rocks using fabric theory, *J. Appl. Geophys.* **32**, 321-334.
- McKenzie D., Jackson J. and Priestley K. (2005) Thermal structure of oceanic and continental lithosphere, *Earth Planet. Sci. Lett.* **233**, 337-349.
- Massuyeau M. (2015) Thermodynamique de la fusion partielle du manteau terrestre en présence de CO₂-H₂O. Thesis, 276 pp.
- Miller K. J., Montési L. G.J. and Zhu W. (2015) Estimates of olivine-basaltic melt electrical conductivity using a digital rock physics approach, *Earth Plan. Sc. Lett.* **432**, 332-341.
- Minarik W.G. and Watson E.B. (1995) Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction, *Earth Plan. Sc. Lett.* **133**, 423-437.
- Müller R. D., Sdrolias M., Gaina C. and Roest W. R. (2008) Age, spreading rates, and spreading asymmetry of the world's ocean crust, *Geochem. Geophys. Geosyst.* **9**, Q04006.

- Naif S., Key K., Constable S. and Evans R. L. (2013) Melt-rich channel observed at the lithosphere–asthenosphere boundary, *Nature* **495**, 356–359.
- Okumura S. and Hirano N. (2013) Carbon dioxide emission to Earth’s surface by deep-sea volcanism, *Geology* **41**, 1167–1170.
- Richard G., Massuyeau M. and Gaillard F. (en review) Convection-induced Melt-Enriched Zones shape the Lithosphere-Asthenosphere Boundary.
- Riley G. and Kohlstedt D. (1991) Kinetics of melt migration in upper mantle-type rocks, *Earth Plan. Sc. Let.* **105**, 500–521.
- Roberts J. J. and Tyburczy J. A. (1999) Partial-melt electrical conductivity : influence of melt composition, *J. of Geoph.* **104**, 7055–7065.
- Saal A.E., Hauri E.H., Langmuir C.H. and Perfit M.R. (2002) Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth’s upper mantle, *Nature* **419**, 451–455.
- Sarafian E., Evans R. L., Collins J. A., Elsenbeck J., Gaetani G. A., Gaherty J. B., Hirth G. and Lizaralde D. (2015) The electrical structure of the central Pacific upper mantle constrained by the NoMelt experiment, *Geoch. Geophys. Geosyst.* **16**, 1115–1132.
- Schmeling H. (1986) Numerical models on the influence of partial melt on elastic, anelastic and electric properties of rocks. part II: Electrical conductivity, *Phys. Earth Planet. Inter.* **43**, 123–136.
- Selway K., Yi J. and Karato S.I. (2014) Water content of the Tanzanian lithosphere from magnetotelluric data: Implications for cratonic growth and stability, *Earth Plan. Sc. Let.* **388**, 175–186.
- Sifré D., Gardés E., Massuyeau M., Hashim L., Hier-Majumder S. and Gaillard F. (2014) Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. *Nature* **509**, 81–85.
- Somerton W.H. (1992) *Thermal Properties and Temperature-Related Behavior of Rock/Fluid Systems*, Elsevier, Amsterdam, 257 pp.
- Stixrude L. and Bertelloni C. (2007) Influence of phase transformations on lateral heterogeneity and dynamics in Earth's mantle, *Earth Plan. Sc. Let.* **388**, 45–55.
- Tikhonov A.N. (1950) The determination of the electrical properties of deep layers of the earth’s crust. *Dokl Acad Nauk SSR* **73**, 295–297 (en Russe).
- Waff H.S. (1974) Theoretical consideration of electrical conductivity in a partially molten mantle and implications for geothermometry, *J. Geophys. Res.* **79**, 4003–4010.
- Wallace M.E. and Green D.H. (1988) An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* **335**, 343–346.
- Wang D., Mookherjee M., Xu Y. and Karato S. (2006) The effect of water on the electrical conductivity of olivine, *Nature* **443**, 977–980.
- Workman R.K. and Hart S.R. (2005) Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM), *Earth Plan. Sc. Let.* **231**, 53–72.

Yang X. (2012) Orientation-related electrical conductivity of hydrous olivine, clinopyroxene and plagioclase and implications for the structure of the lower continental crust and uppermost mantle, *Earth Plan. Sc. Let.* **317–318**, 241–250.

Yang X., Liu D. and Xia Q. (2015) CO₂-induced small water solubility in olivine and implications for properties of the shallow mantle, *Earth Plan. Sc. Let.* **403**, 37–47.

Yoshino T., Matsuzaki T., Yamashita S. and Katsura T. (2006) Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere, *Nature* **443**, 973-976.

Yoshino T., Laumonier M., McIsaac E. and Katsura T. (2010) Electrical conductivity of basaltic and carbonatite melt-bearing peridotites at high pressures: Implications for melt distribution and melt fraction in the upper mantle, *Earth Plan. Sc. Let.* **295**, 593-602.

Yoshino T., McIsaac E., Laumonier M. and Katsura T. (2012) Electrical conductivity of partial molten carbonate peridotite, *Phy. Earth Plan. Int.* **194-195**, 1-9.

Zhang B., Yoshino T., Wu X., Matsuzaki T., Shan S. and Katsura T. (2012) Electrical conductivity of enstatite as a function of water content: Implications for the electrical structure in the upper mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.* **357–358**, 11–20.

Zhang B., Yoshino T., Yamazaki D., Manthilake G. and Katsura T. (2014) Electrical conductivity anisotropy in partially molten peridotite under shear deformation, *Earth Planet. Sci. Lett.* **405**, 98–109.

Zhu W., Gaetani G.A, Füsseis F., Montési L.G.J. and De Carlo F. (2011) Microtomography of Partially Molten Rocks: Three-Dimensional Melt Distribution in Mantle Peridotite. *Science* **332**, 88-910

Chapitre VII

Conclusion

Mesures électriques

Les mesures de conductivités électriques en 4 fils ont pu être réalisées sur des liquides très riches en volatiles. Cette technique inédite novatrice en piston cylindre a permis de connaître la conductivité électrique des liquides carbonatés à basaltiques sous pression et température mantellique. Ainsi, de nombreuses informations sur l'effet de la composition chimique, et plus particulièrement de H_2O , CO_2 et SiO_2 ont pu être mises en évidence. Les paramètres arrhéniens ont également permis une meilleure compréhension des propriétés internes des liquides. L'ensemble des données de conductivités électriques ont permis de créer deux modèles semi-empiriques. L'un est capable de reproduire les conductivités électriques des liquides carbonatés à basaltique en fonction de la température en se basant sur les teneurs en CO_2 et H_2O . Le deuxième calcule la conductivité du basalte en fonction de la teneur en eau, de la pression et de la température. De plus, le lien entre viscosité et conductivité électrique pour les liquides carbonatés a été démontré.

Géophysique

Le lien entre les mesures de conductivités électriques en laboratoire et le manteau terrestre a pu être fait avec les données magnétotelluriques. Dans ce manuscrit, de nombreuses zones d'études ont ainsi pu être interprétées :

- la confirmation de fortes fractions de liquides aux niveaux des dorsales océaniques, ce qui implique la présence de basaltes.
- L'existence d'incipient melting au niveau de la LAB et de l'asthénosphère avec des liquides riches en CO_2 et en H_2O au niveau de la zone MELT et SERPENT.
- La présence de faibles fractions de liquides même dans des zones de plus de 70 Ma, comme c'est notamment le cas dans la zone NoMELT.
- La formation de faibles fractions de liquides carbonatés avec la réjuvenation d'un ancien craton par une remontée du manteau.
- La genèse de faibles fractions de liquides carbonato-silicatés avec un début d'océanisation.

Perspectives

- Des expériences d'incipient melting sur des péridotites enrichies en volatiles devraient être réalisées. Cela permettrait de montrer définitivement que de faibles fractions de liquides peuvent expliquer les zones conductrices du manteau. De plus, avec des techniques d'analyses d'images poussées, cela permettraient de montrer la morphologie du liquide en joint de grains.
- La création d'une loi de mélange efficace est aussi une grosse perspective. Faire des expériences à différentes fractions de liquides de conductivités électriques avec différents liquides, suivie d'une très bonne caractérisation de la fraction de liquide avant et après expériences en vue de créer une loi de mélange certifiée expérimentalement.



David SIFRE

La conductivité électrique des liquides riches en volatils (C-O-H) produits lors de la fusion partielle du manteau terrestre

Résumé :

Les données électromagnétiques imagent des zones du manteau plus conductrice que l'olivine sèche. Il y a peu d'ambiguïté sur le fait qu'un liquide est thermodynamiquement stable et présent au niveau de l'asthénosphère, mais son impact sur la conductivité électrique du manteau reste débattu. Les études pétrologiques réalisées ces 30 dernières années ont montré qu'une péridotite exposée aux conditions P - T - fO_2 de l'asthénosphère produisait des liquides riches en H_2O and CO_2 , mais les conductivités électriques de ces liquides sont mal connues. Pour cette raison, des expériences de conductivité électrique ont été réalisées en piston cylindre sur des liquides riches en H_2O and CO_2 . Différentes compositions de liquides ont été explorées, des liquides carbonatés aux basaltes. Les effets de la composition chimique et des volatils sur ces liquides ont été déterminés. Les mesures de conductivités électriques ont montré que les liquides hydratés et carbonatés sont très conducteurs, et que l'incorporation de basalte décroît la conductivité. Avec ces nouvelles données, un modèle semi-empirique calculant la conductivité en fonction des teneurs en H_2O and CO_2 a été produit. Sur la base de ce modèle et de la conductivité électrique de l'olivine, des profils 1D de conductivité ont été construits. Avec ces profils, l'effet des teneurs en volatils (partagé entre le liquide et le solide), les fractions de liquides (loi de mélange et interconnexion du liquide) et les différents régimes de température sur la conductivité ont été discutés. Ces calculs ont été considérés en milieu océanique et continental pour différents âges. La conductivité électrique du manteau est donc un outil puissant pour suivre les processus fondamentaux de la fusion du manteau, qui est à son tour étroitement liée aux cycles de H_2O and CO_2 dans le manteau supérieur.

Mots clés : conductivité électrique, fusion partielle, manteau terrestre, H_2O , CO_2

The electrical conductivity of volatile-rich melts (C-O-H) produced by partial melting of the Earth's mantle

Abstract :

Electromagnetic data images mantle regions more conductive than that of dry olivine. There is no doubt that melt is thermodynamically stable and present in the asthenosphere, but how they can impact on mantle electrical conductivity remains debated. Petrological studies realized some 30 years ago have shown that peridotites exposed at the P - T - fO_2 conditions of the asthenosphere produced H_2O and CO_2 rich-melts, but electrical conductivities of these melts are poorly known. Therefore, electrical conductivity experiments have been performed in piston cylinder on H_2O - CO_2 rich melts. Different melt compositions have been explored, from carbonated melts to basalts. The effects of chemical compositions and volatiles on these melts have been determined. The electrical conductivity measurements have shown that hydrous carbonated melts are very conductive, and the incorporation of basalt decreases the conductivity. With these new data, a semi-empirical law predicting the conductivity as a function of H_2O and CO_2 contents has been produced. Based on this law and the electrical conductivity of olivine, 1D conductivity profiles were constructed. With these profiles, the effect of volatile contents (partitioned between the melt and in the solids), melt fractions (mixing law and interconnection of the melt) and different temperature regimes on conductivity are discussed. These calculations are conducted on oceanic and continental settings with different ages. The electrical conductivities of the mantle is thus a powerful tool to track the fundamental process of mantle partial melting, which is in turn narrowly associated to the cycling of H_2O and CO_2 in the upper mantle.

Keywords : electrical conductivity, partial melting, earth's mantle, H_2O , CO_2



Institut des Sciences de la Terre d'Orléans
1A, rue de la Férollerie
45071 Orléans CEDEX 2

