



HAL
open science

La géodynamique de la fusion dans l'asthénosphère et son expression géophysique

Fabrice Gaillard

► **To cite this version:**

Fabrice Gaillard. La géodynamique de la fusion dans l'asthénosphère et son expression géophysique. Volcanologie. Université d'Orléans, 2015. tel-01118940

HAL Id: tel-01118940

<https://insu.hal.science/tel-01118940v1>

Submitted on 23 Mar 2015

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

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

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Sciences de l'Univers

GAILLARD Fabrice

a présenté ses travaux

« La géodynamique de la fusion dans l'asthénosphère
et
son expression géophysique »

Le 29/01/2015 à Orléans

Lieu : Amphithéâtre de l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (14h30)

Devant le jury constitué par les personnalités:

- Schmidt, Max – Professeur, ETH Zurich
- Grégoire Michel – Directeur de Recherche, GET Toulouse
- Montagner Jean-Paul – Professeur, IPG Paris
- Tarits Pascal – Professeur, IUEM Brest
- Jolivet Laurent – Professeur, ISTO Orléans
- Scaillet Bruno – Directeur de Recherche, ISTO Orléans

Le manuscrit d'habilitation qui suit a été rapporté par:

- Schmidt, Max – Professeur, ETH Zurich.
- Grégoire Michel – Directeur de Recherche, GET Toulouse.
- Bernard Marty – Professeur, Université de Nancy.



Dossier d'Habilitation à diriger des recherches

**GEODYNAMIQUE DE LA FUSION DU MANTEAU ET
SON EXPRESSION GEOPHYSIQUE**

Fabrice GAILLARD

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, ISTO, CNRS-Université d'Orléans, UMR 7327.

Résumé du contenu du manuscrit:

Ce manuscrit est organisé en **sept parties** suivies de deux annexes. Le premier bloc est un curriculum vitae étendu résumant de façon succincte mon vécu scientifique et quelques points charnières de ma carrière, puis de façon classique, sont déclinées mes activités et productions scientifiques. Les parties deux et trois respectivement résumant mes activités d'enseignement et de rédaction - management de projets. La quatrième partie est un bref portrait et une analyse décalée sur le système de la **recherche et de la formation par la recherche** en France. Ce texte ne repose que sur un vécu de 10 ans de CNRS ; il s'agit d'une vision personnelle instantanée que j'aurai certainement l'occasion de réviser par la suite. La partie cinq est le résumé officiel du **projet ElectroLith** sur lequel je travaille depuis novembre 2011 avec une équipe basée à l'ISTO et des collègues brestois (P. Tarits), parisiens (B. Guillot) et clermontois (D. Laporte). La partie six offre un éventail des **recherches que je mène et encadre actuellement**, dans le cadre du projet ElectroLith mais aussi dans un cadre plus planétaire voire extra-planétaire ; ce dernier cadre préfigure sûrement mes recherches à venir. La partie sept est une discussion et un embryon de modèle géodynamique sur **le rôle de la fusion dans la définition de la limite lithosphère-asthénosphère** et sur l'évolution, au cours des âges de la Terre, de ce couple fusion et géodynamique du manteau. On y retrouvera les ingrédients clefs de ma carrière, à savoir le **redox**, les **volatils**, le **magmatisme**, et le **CO₂**.

Les annexes contiennent deux de mes publications invitées et choisies en support pour illustrer différents aspects discutés ici. L'annexe 1 vient en support de la discussion sur la fusion à la limite lithosphère-asthénosphère. C'est un article invité par le Prof. Gillian Foulger pour alimenter le site-web MantlePlumes.org (<http://www.mantleplumes.org/AsthenosphereMelt2.html>) et y présenter un article de mon groupe, Sifré et al., récemment publié dans Nature. L'annexe 2 est un article de review invité, en révision pour Chemical Geology, sur le thème de la **géodynamique du redox dans les magmas**, depuis la source mantellique jusque l'éruption, en discutant les contrôles séculaires et tectoniques. Cette review est un bilan de mes réflexions sur ce sujet du redox dans les magmas ; un sujet compliqué, difficile à communiquer, mais aux tenants et aboutissants multiples. Cette review est aussi symboliquement une 1ère boucle, puisque j'ai soutenu ma thèse en 2001 sur le thème des contrôles thermodynamiques et cinétiques du redox dans les magmas.

Remerciements :

Merci à Michel Grégoire, Bernard Marty et Max Schmidt, trois personnalités des Sciences de la Terre dont la stature internationale est largement reconnue, qui ont pris le temps de rapporter sur ce manuscrit et sur ma demande d'habilitation à diriger les recherches.

Merci également à Pascal Tarits, Jean-Paul Montagner, Laurent Jolivet et Bruno Scaillet d'avoir participé au jury de ma soutenance d'HDR, le 29 Janvier 2015.

Merci à Marie-Noëlle Pailhes pour sa lecture du manuscrit et le gommage des fautes essentiellement imputables à l'utilisation d'une langue française qui méprise la logique et apprend à nos enfants à faire compliquer quand ce n'est pas nécessaire. Vivemen la réform de l'ortograf. 😊

Contenu

1. EXTENDED CURRICULLUM VITAE.....	5
1.1. Personal background (tiré de la demande ERC ElectroLith)	5
1.2. Scientific background, main achievements and transition to independence	5
1.3. ANR Grant, ERC grant, and HDR.....	6
1.4. Curriculum Vitae	7
1.5. Five most significant papers since 2009 (5-year record).	9
1.6. Reviewing activities.....	9
1.7. Publications.....	10
1.8. Présentations en congrès (2012-2014).....	13
1.9. Autres types de production scientifique.....	15
1.10. Press release on my research (French and English sites):.....	15
2. ENSEIGNEMENT, FORMATION ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE	16
2.1. Enseignement:	16
2.2. Formation par la recherche:	17
2.3. Animation et management de la recherche	18
2.4. Encadrement en cours	19
3. CONTRATS DE RECHERCHE	20
4. UNE ANALYSE DECALEE DE 10 ANS DANS LE SYSTEME	21
4.1. Le système français permet la prise de risque et la rupture conceptuelle	21
4.2. Moteurs de recherche : question scientifique et innovation.....	22
4.3. Le carburant de la recherche : l'individu, pas la structure.....	23
4.4. Transmission et formation par la recherche.....	25
4.5. Plus de pratique et de travail personnel dans l'enseignement supérieur	26
Travail personnel vs. présentiel	26
Reflexions courtes vs. réflexions longues	27
Master vs. Ingénieur	28
5. PROJET ERC-STARTING GRANT 2011.....	29
5.1. Résumé (soumis en aout 2014 pour la première <i>Reporting Period</i>).....	29
5.2. Synopsis : Soumis en automne 2010 à l'ERC.....	30
Volatiles and melting in the mantle: petrological vs. geophysical perspectives.....	30
The chemical diversity of mantle volatiles.....	31
Fragile foundations of the «Just add water» to explain mantle geophysics and geodynamics	33
The ELECTROLITH challenge: reconciling geochemical and geophysical observation	34
ELECTROLITH impact: A geodynamic picture of volatiles cycling.....	36
Resources and feasibility: A 5 years long project.....	37
6. RECHERCHES EN COURS ET A VENIR	39
6.1 – ElectroLith (ANR+ERC).....	39
6.2 – Volatils magmatiques : cycles terrestres et extra-terrestres.	44
7. REGIMES DE FUSION DU MANTEAU ET GEODYNAMIQUE EVOLUTIVE DU COUPLE LITHOSPHERE-ASTHENOSPHERE	45
7.1. Histoire des idées : de la pétrologie des systèmes simplifiés à la dérive des plaques	45
7.2. Le diagramme de phase péridotite + CO ₂ + H ₂ O et les différents régimes de fusion.....	47
7.3. La limite lithosphère-asthénosphère des océans aux cratons : une couche globale de fusion partielle ?	48
Quelles limites et quelles questions restent en suspens ?	50
7.4. La limite lithosphère-asthénosphère de l'Hadéen à demain	53
Conséquence pétrologique, géochimique et géodynamique d'un manteau plus chaud	55
La Tectonique des Plaques Transitoires du Précambrien	59
8. ANNEXES	60
A1. A global layer of incipient melts in the asthenosphere? Clues from electrical conductivity constraints.	61
A2. Redox geodynamics: Secular and spatial variations of the redox state of igneous rocks and their mantle sources...68	68
Abstract.....	69
1. Introduction: oxygen fugacity and redox transfers.....	69
2. The Early redox story of the Earth's mantle and its magmatism.	71
3. Regional control on magmatic oxygen fugacities.	75
4. Archean temperature & source regions of Komatiite and archean basalts.....	84
5. Perspectives: is there a buffer in the Earth's mantle or is oxygen simply incompatible?.....	85
6. References	86

Résumé des thèmes abordés pour la soutenance

Les constituants volatils que sont l'hydrogène, le carbone, le soufre, l'azote et les halogènes, sont des éléments mal compris, difficilement cernables par la géochimie classique puisque volatilisables, ils ne restent pas dans la roche aux conditions de surfaces : ils dégazent. La conséquence est qu'on connaît mal l'abondance et la spéciation de ces éléments. Pourtant, ces volatils définissent la chimie des surfaces planétaires et préfigurent leur habitabilité en contrôlant des paramètres clefs tels que l'humidité, l'acidité, et l'oxygénation. A l'intérieur des planètes ces volatils sont de moins en moins volatils lorsque la pression augmente, mais ils restent des parias, des mal aimés, qui sont difficilement accommodés dans la structure des silicates composant les roches profondes ; en causant des instabilités de phases, des défauts dans la structure des minéraux, ou la fusion partielle, leur présence dans les roches profondes a des conséquences géophysiques importantes. Je ferai une présentation des avancées clefs de ma carrière que j'ai consacrée aux relations constituants volatils et magmatisme ; dans un premier temps très portée sur la mesure physique en laboratoire autour de protocoles novateurs et pointus, mes activités ont évolué avec l'apparition d'un cadre géochimique et géodynamique planétaire.

Cette relation magma-volatils est fusionnelle puisque les volatils favorisent la fusion des roches et que les liquides magmatiques concentrent les volatils. Le magma est donc le transporteur principal des volatils et par le jeu des compactions, ségrégations, et migrations, il expulse ces parias depuis les profondeurs de la terre vers la surface du globe. Le dégazage volcanique distille dans l'exosphère des volatils en des proportions qui sont dictées par les lois de solubilité et par la pression aux événements ; il existe des différences importantes entre les gaz volcaniques sous-marins à quelques centaines de bars et ceux libérés dans l'atmosphère à un bar et j'en présenterai des illustrations. D'une planète à l'autre, c'est même la pression atmosphérique qui impose la composition des gaz expulsés dans les atmosphères ; j'ai ainsi montré que les éruptions sur Vénus ne dégazent pas d'eau en raison de la trop forte pression atmosphérique. Sur Terre une partie de ces volatils est réinjectée dans le manteau par le jeu de la subduction. Ils vivent alors un cycle plus ou moins long dans les engrenages convectifs des profondeurs du manteau ; Leur présence à des profondeurs auxquelles ils ne devraient pas être provoque des anomalies géophysiques aux conséquences géodynamiques qui restent débattues.

C'est sur ce débat que je concentrerai une partie importante de l'exposé. En particulier, je suggère que la fusion partielle, induite par la présence de CO₂ dans le manteau terrestre semble indissociable de la Low Velocity Zone (LVZ) détectée sous les océans à faible profondeur, et de plus en plus profond, suivant leurs âges, sous les continents. Il est aussi probable que la LVZ marque la limite lithosphère-asthénosphère, bien que cette dernière limite reste conceptuelle et qu'on ne sache pas vraiment quel observable la marque le plus fidèlement. La conductivité électrique est aussi un paramètre remarquable aux profondeurs de la LVZ qui suggère des discontinuités que des variations de température seules ne peuvent expliquer. Les volatils et la fusion semblent nécessaires pour expliquer les observations des propriétés physiques de la transition lithosphère-asthénosphère. Mais à ces profondeurs (50-300 km), seuls les très faibles degrés de fusion, induit pas la présence de CO₂ sont permis. Les liquides alors produits sont peu connus, carbonatite-kimberlite-mellilite-basanite en composition, mais ils dominent le manteau asthénosphérique. Le projet que je mène place des contraintes chiffrées sur les propriétés physiques et thermodynamiques de ces liquides qui sont très différentes des basaltes : comment ils impactent sur le signal géophysique de l'asthénosphère et quel est leur rôle dans la géodynamique du manteau. Je proposerai alors une discussion de la géodynamique évolutive, remontant à l'Hadéen, des relations fusion-CO₂-asthénosphère-redox.

1. EXTENDED CURRICULLUM VITAE

1.1. Personal background (tiré de la demande ERC ElectroLith)

I obtained my undergraduate qualifications at Grenoble University, France (1993-1996), where I inherited of a strong **background in geology**, with multidisciplinary views, essentially encompassing field studies, structural geology, geodynamics and petrology. Because *my prime interest was to address in a more quantitative way several geological issues*, **I joined the experimental group of Orléans to achieve my PhD (2001)** on the thermodynamics of redox equilibria in silicate melts, with both experimental and modeling approaches. I strengthened my knowledge in physical sciences by 3.5 years of postdoctoral research in Bayreuth (**BGI**, 2001-2004), a *leading European laboratory in the field of mantle studies*, where I conducted my own proposal, which consisted in studying chemical diffusion and electrical properties in silicate melts.

In 2005, I obtained a CNRS position, at **ISTO**, Orléans, a *leading European laboratory in the field of volatiles in magma*. The CNRS employed me on the basis of my project that consists in developing experimental geophysics at ISTO on top of the existing expertise.

1.2. Scientific background, main achievements and transition to independence

a- The study of thermodynamics, structure, and transport properties of silicate melts has been my principal research activities from my PhD to my last postdoc at BGI:

I gained my first experience of young scientist on experimental petrology devoted to the thermodynamics of redox and associated diffusive properties in silicate melts. All these activities allowed me to be invited author in a special issue of *Element* [12] and to be invited speaker by the Lunar & Planetary Institute (07/2004). In 2004, I published as single author an EPSL paper on electrical conductivity of hydrous silicate melts [6].

b- A **long-term CNRS position** starting in 2005 allowed me to broaden my activities by **developing new and risky topics**, having potentially global implications.

My CNRS proposal was 1- installing electrical conductivity measurements at P and T and 2- initiating geophysics related to magmatism as new research topic at ISTO. The originality of the approach is *to provide a quantitative interpretation of geophysical data via experimental constraints integrated in petrological models*. In 2006, I obtained 2 French grants of 150+25 k€ allowing the installation of this new research activity. The experimental geophysics topic in Orléans has produced 8 papers [15,17,21,23, 24,27,36,40], with one in *Science* [17], and one in *Nature* [40]. Two key multidisciplinary papers [27,36], published in EPSL, connect geophysical observations, laboratory measurements and global geodynamics and illustrate well the new direction I pursue: **Magma & geodynamics**.

In parallel to this main topic, I developed at ISTO two side and new subjects, both related to **volatiles in magmas**. Several relatively well-cited publications on volcanic degassing on Earth and

on Mars and on the role of volatiles in ore deposit formations have been produced [13,14,16,18,19]. The paper [19] has been highlighted in the editor's choice of *Science* (13 Feb. 2009) and in the annual report of the French group on planetology. Paper [28,29,32] on the topic of redox and planetary degassing have been published in *Nature*. I am first author of an invited review paper recently published on the central topic of sulfur on Mars [35].

1.3. ANR Grant, ERC grant, and HDR

I obtained an ANR grant (ANR blanc, 450 k€) that started in March 2011 for a duration of 4 years and an **ERC consolidator Grant** (1 050 k€ see below) that started in November 2011 for a duration of 5 years. The topic pursues and broadens my earlier grant for young researcher. I am the coordinator of both projects that include 3 partners (Brest, Clermont-Ferrand, Paris) for the ANR. The project is ambitious, multi-scale and multi-disciplinary, involving experimentation, modeling and field work. Next step: **HDR**.

1.4. Curriculum Vitae



Fabrice Gaillard

11/Sept./1973, French, 1 child.
CNRS researcher at ISTO from 2005

Phone 33 (0)2 38 25 53 88

Fax : 33 (0)2 38 63 64 88

fabrice.gaillard@cnrs-orleans.fr

Expertise & Scientific interests

Experimental geophysics, Experimental petrology, Thermodynamics Modelling.

Magmas, Volatiles, Carbonates and Silicate Melts, Electrical Conductivity, Volcanic degassing, RedOx, Mantle, Planetary Sciences.

Education

Undergraduate education at Grenoble Univ.: Geosciences, structural & field geology, petro-geochemistry; Master in geo-materials at Orléans (June 1997). **PhD** defended 4th May 2001 at Orléans : «*Thermodynamics and kinetics controls on iron oxidation states in silicate melts: experiments, modelling, simulations*» supervisor Michel Pichavant.

Postdoctoral experiences

Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Germany

(2001-2002): *Hydrogen diffusion & redox kinetics in silicate melts.*

(2003-2004): *Electrical conductivity of hydrous and crystal-bearing silicate melts*

Funding obtained as PI or co-investigator if specified

French grant for equipment related to impedance measurements (**INSU**, mi-lourd): 25 K€ (2005)

French Starting Grant from the National Agency for Research (**ANR**): 150 k€ (01.2006- 06.2009)

Italian grant from "INGV"(Italy): project Colli Albani : 8 k€ (2006)

Two grants from the French program on Planetology (**PNP**): 8 k€ (2007) + 6 k€ (2009)

ElectroLith: French Grant from the National Agency for Research (**ANR**): 450 K€, with 210 k€ for ISTO (03.2011- 02.2015)

6- **ElectroLith**: European Grant from the **ERC** (Starting Grant): 1,050 k€, with 950 k€ for ISTO (10.2011- 10. 2016)

Supervision and Management or co-supervision if specified

5 Master Students: Co-supervisor of Yann Graz (2005) Sulfur and ferric-ferrous ratio in basalts; Anne Pommier (2006) Electrical conductivity of Mt. Vesuvius magmas; Amélie Volka (2006) Electrical conductivity of Hydrous Glasses and glass-transition temperature; Edith Mollard (2007) Degassing and redox state of iron in silicic melts; Leila Hashim (2011) Electrical conductivity of migmatites.

Co-supervisor of **1** *PhD student* (in the framework of my project 2): Anne Pommier (2006-2009) *Electrical conductivity of Magmas*;

Co-Supervisor of **3** PhD students (ERC grant): Leila Hashim, (2011-2014) Permeability and rheology during melting in the Earth mantle; Malcolm Massuyeau (2011-2014) Thermodynamics of volatile-rich mantle melts; David Sifre (2012-2015) Volatiles and Electrical conductivity of mantle rocks.

4 Postdoctoral fellows: Luca Caricchi (2008-2009) Deformation of melt-bearing mantle rocks and electrical anisotropy; Emmanuel Gardes (2012-2013) Olivine electrical conductivity and liquid interconnectivity during mantle partial melting; Mickael Laumonier (2013) Electrical conductivity of hydrated silicate melts; Yves Moussallam (2013-2014) Atomic structures, viscosity and H₂O-CO₂ solubility in Kimberlitic melts.

Teaching & Courses

1- From 2006- Thermodynamics and Petrology (Master I), 10 hours; Planetary Sciences (Master I), 8 hours; Volatiles fluxes and Redox in the Earth's interior and experimental techniques in geosciences (Master II), 12 hours; 2- From 2010- **I am responsible of the course crystal-liquid equilibria on Magmas** (MASTER II), 24 hours. 3- **Co-Responsible of the Magma-Geodynamics** MASTER "Dynamique de la Terre".

Invitations in conferences and Schools

Invited at **LPI** meeting (Santa Fe, July 2004), at the oxygen in the solar system meeting, speaker on redox in melt; 2- Invited at **EGU** meeting (Vienna, April 2010), at the GMPV25/GD1.8 session organized by Y Fei. Gaillard F: "Mantle Electrical Conductivity and the Deep Carbon Cycle". 3- Invited at EGU meeting (Vienna, April 2012) at the GMPV1.3/GD6.2 "Which geodynamic roles for *volatile-rich low melt fractions* in the Earth's mantle? (solicited) F. *Gaillard*. 4- Speaker at the EURISPET Zurich graduate school, chaired by P. Ulmer, on the topic "Electrical Petrology". EURISPET is a European course for PhD students and postdoc fellows. 5- Invited speaker at AGU fall meeting 2013. "Small amount of CO₂-H₂O rich melts in the lithosphere-asthenosphere boundary" in

T020. Linking Ductile Deformation with Geochemistry: The Role of Fluids, Melts and Lithology.
 6- Invited speaker at AGU fall meeting 2013. "Petrologically-based Electrical Profiles vs. Geophysical Observations through the Upper Mantle" in DI007. Melt Detection and Migration in the Earth's Interior.
 7- Invited at Workshop on Volatiles in the Martian Interior, Houston, nov. 2014, resp. J. Filiberto.
 8- Invited at "Structure and Dynamics of the Oceanic Lithosphere/Asthenosphere System" Miyagi, Japan. Project NOMan project, March 2015. resp. H. Kawakatsu.

1.5. Five most significant papers since 2009 (5-year record).

- **F. Gaillard** and Scaillet B. (2009) The sulfur content in volcanic gases of Mars. *Earth Planet. Scie. Lett.* 279, 34-43.

- **F. Gaillard**, Scaillet B., and Arndt N.T. (2011) Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure, *Nature*, 478, 229-232.

- **F. Gaillard**, Michalski J., Berger G., McLennan S., Scaillet B. (2013) Geochemical reservoirs and timing of sulphur cycling on Mars. *Space Science Reviews* 174, 251-300.

- Hashim L, **F. Gaillard** et al. (2013) Experimental assessment of the relationships between electrical resistivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan–Tibetan Belt. *Earth and planetary Science Letters* 373, 20–30.

- Sifré D., Gardés E., Massuyeau M., Hashim L., Hier-Majumder S., **F. Gaillard** * (*corresp. Author) (2014) The electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low velocity zone. *Nature* 509, 81-85.

1.6. Reviewing activities

2008-2011: **Official reviewer** appointed by the **French ministry of research** for evaluation of international bilateral projects: 19 projects.

2006-2012: Occasional project evaluation: 5 NSF projects, 4 ANR projects, 1 ETH project (Swiss federal institute of technology Zurich), and 2 projects for CNRS-INSU (French Earth Science institute).

2013- Board of expert for the French ANR, SIMI 6 (9 proposals in hands).

2001- : **Reviewer for**: *Geoch. Cosmoch. Acta*; *Earth & Planet. Res. Lett.*; *Chem. Geol.*; *J. Geophys. Res.*; *Geology*; *Contrib. Min. Petrol.*; *Nature journals*; *PNAS*; *PEPI*; *Geophys. Res. Lett.*; *Eur. Journ. Mineral.*; *Amer. Min.*; *Lithos*; *Tectonophysics*; *Exploration Geophysics*.

2 PhD committee: C. Ganino, Grenoble, France (2008); V. Batiste, Montpellier, France (2014).

1.7. Publications

F. Gaillard, B. Scaillet, M. Pichavant (2001) The effect of water and fO₂ on the ferric-ferrous ratio of silicic melts. *Chem. Geol.*, 174, 255-273. **2- F. Gaillard**, B. Scaillet, M. Pichavant (2002) Kinetics of iron oxidation-reduction in hydrous silicic melts. *Am. Min.*, 87, 829-837. **3- F. Gaillard**, M. Pichavant, and B. Scaillet, (2003) Experimental determination of activities of FeO and Fe₂O₃ components in hydrous silicic melts under oxidizing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4389-4409. **4- F. Gaillard**, M. Pichavant, S. Mackwell, B. Scaillet, R. Champallier, C. Mac Cammon (2003) Chemical transfers during redox exchange between H₂-bearing vapor and iron-bearing melt. *American mineralogist*. 88, 308-315. **5- F. Gaillard**, B. Schmidt, C. Mac Cammon, and S. Mackwell (2003) Rate of hydrogen-iron redox exchange in silicate melts and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 2427-2441. **6- F. Gaillard** (2004) Laboratory measurements of electrical conductivity of hydrous and dry silicic melt under pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 218, 215-228. **7- F. Gaillard**, B. Scaillet, and M. Pichavant (2004) Evidence for present-day leucogranite pluton growth in Tibet. *Geology*, 32, 801-805. **8- Schmidt, B.C., F. Gaillard, Smith, M.E.** (2004) Characterisation of ¹⁷O-enriched alumina from a new hydrothermal preparation. *Sol. State NMR*, 26, 197-202. **9- F. Gaillard**, G. Iacono-Marziano (2005) Electrical conductivity of magma in the course of crystallization controlled by the residual liquid composition. *J. Geophys. Res*, 110, B06204, doi:10.1029/2004JB003282. **10- G. Iezzi, G.D. Gatta, W. Kockelman, G. Della Ventura, R. Rinaldi, W. Schafer, M. Piccinni, and F. Gaillard**, (2005) Low-T neutron powder-diffraction and Synchrotron-radiation IR study of synthetic amphibole Na(NaMg)Mg₅Si₈O₂₂(OH)₂, *Am. Min.*, 90, 695-700. **11- Demouchy S., Jacobsen S. D., F. Gaillard, Stern C. R.** (2006) Rapid magma ascent recorded by water diffusion profiles in mantle olivine. *Geology*, 34, 429–432; doi: 10.1130/G22386.1. **12- Behrens H. and F. Gaillard** (2006) Geochemical Aspects of Melts: Volatiles and Redox Behavior, *Elements*, 2, 275–280. (Invited paper). **13- Iacono-Marziano G., F. Gaillard, Pichavant M.** (2007) Limestone assimilation and the origin of CO₂ emissions at the Alban Hills (Central Italy): Constraints from experimental petrology. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 166 (2007) 91–105. **14- Iacono-Marziano G., F. Gaillard, Pichavant M.** (2008) Limestone assimilation by basaltic magmas: an experimental re-assessment and application to Italian volcanoes. *Contrib Mineral Petrol.*, DOI 10.1007/s00410-007-0267-8. **15- Pommier A., F. Gaillard, Pichavant M., and Scaillet B.** (2008) Laboratory measurements of electrical conductivities of hydrous and dry Mount Vesuvius melts under pressure. *J. Geophys. Res*, 113, B05205, doi:10.1029/2007JB005269. **16- Gianino C, Arndt NT, Zhou M-F, F. Gaillard, Chauvel C.** (2008) Interaction of magma with sedimentary wall rock and magnetite ore genesis

in the Panzhihua mafic intrusion. *Mineral. Deposita*, DOI: 10.1007/s00126-008-0191-5. **17- F. Gaillard**, Malki M., Iacono-Marziano G., Pichavant M. and Scaillet B. (2008) Carbonatite melts and electrical conductivity of the asthenosphere. *Science*, 322, 1363-1365. **18-** Iacono-Marziano G., **F. Gaillard**, Scaillet B., Pichavant M., Chiodini G. (2009) The role of non-mantle CO₂ in the dynamic of volcano degassing: the Mt. Vesuvius example. *Geology*, 37, 319–322; doi: 10.1130/G25446A. **19-** **F. Gaillard** and Scaillet B. (2009) The sulfur content in volcanic gases of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 279, 34-43. **20-** **Morizet Y., M. Paris, F. Gaillard, and B. Scaillet (2009)** Raman quantification factor calibration for CO–CO₂ gas mixture in synthetic fluid inclusions: Application to oxygen fugacity calculation in magmatic systems. *Chemical Geology*, 264, 1-4, 58-70. **21-** Pommier A., **F. Gaillard**, M. Malki and M. Pichavant (2010) Methodological re-evaluation of the electrical conductivity of silicate melts. *Am. Min.* 95, 284-291. **22-** Iezzi G., Della Ventura, M. Tribaudino, P. Nemeth, I. Margiolaki, A. Cavallo, **F. Gaillard**, H. Behrens (2010) Phase transitions induced by solid-solution: the BCa – BMg substitution in richteritic amphiboles. *Am. Min.*, 95, 369-381. **23-** Pommier A., **F. Gaillard**, and M. Pichavant (2010) Time-dependent changes of the electrical conductivity of basaltic melts with redox state. *Geochimica Cosmochimica Acta.*, 74, 1653-1671. **24-** Pommier A., F. Hautot, P. Tarits, Pichavant M., and Scaillet B, **F. Gaillard**. (2010) A new petrological and geophysical investigation of the present-day plumbing system of Mount Vesuvius. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 11, Q07013. **25-** **Morizet Y., M. Paris, F. Gaillard, and B. Scaillet (2010)** C-O-H fluid solubility in haplo-Basalt under reducing conditions: An experimental study. *Chemical Geology*, 279, 1-16. **26-** Iacono-Marziano G., Paonita A., Rizzo A., Scaillet B., **F. Gaillard** (2010) Noble gas solubilities in silicate melts: new experimental results and a comprehensive model of the effects of liquid composition, temperature and pressure. *Chemical Geology*, 279, 145-157. **27-** Carrichi L., **F. Gaillard**, Mecklenburgh J., Le Tronc E. (2011) Deformation-induced melt redistribution and electrical anisotropy at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 2011. **28-** **F. Gaillard**, Scaillet B., and Arndt N.T. (2011) Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure, *Nature*, 478, 229-232. **29-** Scaillet B. and **F. Gaillard** (2011) Redox state of early magmas, *Nature* 480, 48-49. **30-** Bost N., Westall F., **F. Gaillard**, Ramboz C., and Foucher F. (2012) Synthesis of a spinifex-textured basalt as an analog to Gusev crater basalts, Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 1–12. **31-** Iacono-Marziano G., Morizet Y., Le-Trong E., **F. Gaillard** (2012) New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O-CO₂ solubility in mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, doi: 10.1016/j.gca.2012.08.035. **32-** **Gaillard F.**, Scaillet B., and Arndt N.T. (2012) Gaillard et al. reply, *Nature*, 487, E2. doi:10.1038/nature11275. **33-** Iacono-Marziano G., **F. Gaillard**, et al. (2012) Extremely reducing

conditions reached during basaltic intrusion in organic matter-bearing sediments. Earth and Planetary Science Letters. In press. **34-** Iacono-Marziano G., Marechal V., Pirre M., **F Gaillard**, et al. (2012) Gas emissions due to magma-sediment interactions during flood magmatism at the Siberian Traps: gas dispersion and environmental consequences. Earth and Planetary Science Letters. In press. **35-** **Gaillard F**, Michalski J., Berger G., McLennan S., Scaillet B. (2013) Geochemical reservoirs and timing of sulphur cycling on Mars. Space Science Reviews. **36-** Hashim L, **Gaillard** et al. (2013) Experimental assessment of the relationships between electrical resistivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan–Tibetan Belt. Earth and planetary Science Letters. 373, 20–30. **37-** Shiryayev A. and **Gaillard F** (2013) Redox buffering by carbon at low pressures and the formation of moissanite natural SiC. European Journal of Mineralogy. **38-** Yang, Z, **Gaillard, F** Scaillet (2014) A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology. Earth and planetary Science Letters. 393, 209–2016. **39-** Moussallam Y, Oppenheimer C., Scaillet B., **Gaillard F.**, et al. (2014) Tracking the changing oxidation state of Erebus magmas, from mantle to surface, driven by magma ascent and degassing. Earth and planetary Science Letters. 393, 200–209. **40-** Sifré D., Gardés E., Massuyeau M., Hashim L., Hier-Majumder S., **Gaillard F.* (*corresp. Author)** (2014) The electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low velocity zone. Nature 509, 81-85. **41.** Morizet Y., Paris M., **Gaillard F.**, Scaillet B. (2014) Carbon dioxide in silica-undersaturated melt. Part I: The effect of mixed alkalis (K and Na) on CO₂ solubility and speciation. Geochim. Cosmochim. Acta, 141, 45-61. **42.** **Gaillard F** and Scaillet B. (2014) A theoretical framework for volcanic degassing chemistry in a comparative planetology perspective and implications for planetary atmospheres. Earth and Planetary Science Letters, , 403, 307–316. **43.** Sifré D., Hashim L., **Gaillard F.**, The effects of temperature, pressure and chemical compositions on the electrical conductivity of carbonated melts and its relationships with viscosity. Chemical Geology. (accepted). **44.** Laumonier M., Sifré D., **Gaillard F.**, The effect of pressure and water concentration on the electrical conductivity of dacitic melts: implication for Magnetotelluric imaging in subduction areas. Chemical Geology (in press). **45.** Morizet Y., Paris M., **Gaillard F.**, Scaillet B. Carbon dioxide in silica-undersaturated melt Part II: Effect of CO₂ on quenched glass structure. Geochimica et Cosmochimica Acta. (in press). **46.** Moussallam Y., Morizet Y., Massuyeau M., **Gaillard F.**, CO₂ Solubility in Kimberlite. Chemical Geology, in press. **47.** Mungall J., Brenan, J., Godel B., Barnes S., **Gaillard F.** Upward transport of S, Cu and Au in magmas by flotation of sulphide melt on vapour bubbles. Nature Geoscience. **48.** **Gaillard F.** & Copard Y. An oxygen rise for the burying of gold deposits News & Views, Nature Geoscience. **49.**

Gardes E., Tarits P., **Gaillard F.**, Toward a unified hydrous olivine electrical conductivity model. *Geochemistry Geophysics Geosystems* (2014).

In revision : **50.** Massuyeau M., Gardes E., Morizet Y., **Gaillard F.**, The transition from carbonate to silicate liquids in the course of carbonated peridotite partial melting modelled by the activity of silica. *Chemical Geology*. (moderate revision). **51.** **Gaillard F.**, Scaillet B., Pichavant M., Redox Geodynamics: On the redox states of basalts, the relationships with their mantle sources and their variations through space and time. *Chemical Geology*. (Review paper).

1.8. Présentations en congrès (2012-2014)

1- Gaillard, F. et al. Electrical Petrology of mantle melting: a methodology to reconcile the petrological and the geophysical asthenosphere. 6th Orogenic Lherzolite conference. Marrakech, Morocco, 4-15 May 2014. **2-** Gaillard F. et al. The oxidation state of primary MOR-Basalts before degassing of C-H-S-O species indicates an oxidized source regions buffered by sulphur-sulphate equilibrium. -European Geosciences Union (EGU) 2014, held 27/04-02/05/2014, Vienne (Austria). **3-** Gaillard, F. et al. Small amount of CO₂-H₂O rich melts in the lithosphere-asthenosphere boundary" invited speaker in T020. Linking Ductile Deformation with geochemistry: The Role of Fluids, Melts and Lithology. AGU December 2013. **4-** Gaillard, F. et al. Petrologically-based Electrical Profiles vs. Geophysical Observations through the Upper Mantle" invited speaker in DI007. Melt Detection and Migration in the Earth's Interior. AGU December 2013. **5-** Gaillard, F. et al., A conceptual model for the asthenosphere: redox melting in the C-O-H-bearing mantle vs. geophysical observations. EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, id. EGU2013-5057. **6-** Gaillard, F. Which geodynamic roles for volatile-rich low melt fractions in the Earth's mantle? Invited speaker, EGU General Assembly 2012, held 22-27 April, 2012 in Vienna, Austria, p.4980. **7-** Gaillard, F., The igneous contribution to atmosphere chemistry. Goldschmidt 2012 in Montreal, Canada. **8-** Hashim L., Gaillard F. et al., Experimental constraints in favor of partial melting of the middle crust for the low resistivity zone beneath the Tibetan Plateau, AGU, December 2011. **9-** Hashim L., Gaillard F., et al., Experimental constraints on the electrical conductivity of migmatites beneath the Himalayan Belt, EMPG, Mars 2012. **10-** Hashim L., Gaillard F., et al., Rheology/electrical conductivity coupling in Paterson-type internally heated pressure vessels, Forum Haute Pression, October

2012. **11-** Hashim L., Gaillard F., Champallier R., Le Breton N., Arbaret L., Scaillet B., Electrical conductivity, crustal melting and strain localization beneath the Himalayan-Tibetan Belt, AGU, December 2012. **12-** Hashim L., Gaillard F., Champallier R., Gardes E., Sifre D., Scaillet B., Experimental investigation of stress-driven melt segregation and electrical conductivity in partially molten mantle rocks with low-carbonated melt fractions, EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, id. EGU2013. **13-** Sifré, D., and Gaillard, F., Electrical Conductivity Measurements on Carbonate Melts at Mantle Pressure. EMPG, Mars 2012. **14-** Sifré, D., and Gaillard, F., Electrical Conductivity Measurements on Hydrous Carbonate Melts at Mantle Pressure. EGU General Assembly 2012, held 22-27 April, 2012 in Vienna, Austria., p.4970. **15-** Sifré, D., and Gaillard, F., Electrical Conductivity Measurements on Hydrous Carbonate Melts at Mantle Pressure, European Mineralogical Conference (EMC), 02/09/2012-06/09/2012. **16-** Sifré, D., and Gaillard, F., Mesures électriques in situ en piston cylindre (HT et 3 GPa). Forum Haute Pression, October 2012. **17-** Sifré, D., and Gaillard, F., Electrical Conductivity Measurements on Various Carbonate and Carbonated Basalt Melts at 3 GPa. AGU, December 2012. **18-** Sifré, D., and Gaillard, F., High Electrical Conductivity in the Upper Mantle Explained by Carbonated Melts. EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, id. EGU2013-5058. **19-** Sifré, D. et al. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. -European Geosciences Union (EGU) 2014, held 27/04-02/05/2014, Vienne (Austria), oral presentation, id. EGU2014. **20-** Sifré, D. and Gaillard, F., Electrical Conductivity of H₂O-CO₂ rich-Melt in the Mantle and the construction of petrology-based conductivity profiles. -European Geosciences Union (EGU) 2014, held 27/04-02/05/2014, Vienne (Austria), poster presentation, id. EGU2014. **21-** Massuyeau, M., Gaillard, F., Morizet, Y., Scaillet, B., Critical evaluation of the experimental database on partial melting of the Earth's Upper Mantle in presence of CO₂: Preliminary results. Experimental Mineralogy Petrology and Geochemistry (EMPG), 04/03/2012-07/03/2012. **22-** Massuyeau Malcolm, Yann Morizet, Fabrice Gaillard, Towards a thermodynamic modeling of partial melting in the Earth's Mantle in presence of CO₂ and other volatiles. European Mineralogical Conference (EMC), 02-06/09/2012. **23-** Massuyeau Malcolm, Yann Morizet, Fabrice Gaillard, A multi-component model for partial melting in presence of CO₂ and other volatiles in the Mantle, EGU General Assembly 2013, held 7-12 April, 2013 in Vienna, Austria, id. EGU2013. **24-** Massuyeau Malcolm, Morizet Yann, Gaillard Fabrice. The transition from carbonate to silicate liquids in the course of carbonated peridotite partial melting modelled by the activity of silica. -European Geosciences Union (EGU) 2014, held 27/04-02/05/2014, Vienne (Austria), poster presentation, id. EGU2014.

1.9. Autres types de production scientifique

- 1- Gaillard Fabrice. A global layer of incipient melts in the asthenosphere? Clues from electrical conductivity constraints. In Mantleplumes.org. Short communication invited by Prof. Gillian Foulger, Durham.
- 2- Convener @ session GMPV9/GD1.3 The deep carbon geodynamic cycles at EGU 2014.
- 3- Convener @ session GMPV14/GD6.2/SM6.7 Materials, evolution and dynamics of the mantle EGU 2013.
- 4- Convener @ session MR008: Fluids and Melts in the Earth's Interior AGU 2013.
- 5- Convener @ session 19d: Redox, volatiles and melting of the upper mantle, Goldschmidt 2015.
- 6- Convener @ session 22a: Meteorite impacts vs volcanic activities on the early Earth, Goldschmidt 2015.

1.10. Press release on my research (French and English sites):

For the Science paper ref [17]

- http://www.pourlascience.fr/ewb_pages/f/fiche-article-les-avatars-du-carbone-dans-le-manteau-18972.php
- http://sciencesetavenirmensuel.nouvelobs.com/hebdo/parution/p743/articles/a390637-le_manteau_%C3%A9lectrique_de_la_terre_expliqu%C3%A9.html
- <http://www2.cnrs.fr/en/1406.htm>
- www.sfc.fr/SFCINFOENLIGNE/2008/N22_dec2008.pdf
- <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/1471.htm>
- http://www.science.gouv.fr/fr/dossiers/bdd/res/2997/t/7/pourquoi-le-manteau-terrestre-est-il-conducteur-/?vote=5&obj=sg_ressource&id=2997
- **EARTH Magazine** (02/2009) by Brian Fisher Johnson on Gaillard et al.'s Science paper "Carbonatite Melts and Electrical Conductivity in the Asthenosphere"

For the EPSL paper ref [19]

- **Science** Editors' Choice: 13 Feb. 2009; 323 (5916): "Sulfur on Mars", highlight of Gaillard & Scaillet's paper [19]
- <http://www.insu.cnrs.fr/a2898,pourquoi-sol-martien-est-il-riche-soufre.html>

For the Nature paper ref [28]

- <http://www.insu.cnrs.fr/terre-solide/origine-evolution-histoire/quand-le-souffle-des-volcans-genera-l-oxygenation-de-l-atmos>
- www.cosmosmagazine.com/node/4852/full
- <http://www.republicain-lorrain.fr/actualite/2011/11/20/la-vie-grace-aux-volcans>
- <http://www.20minutes.fr/sciences/805306-souffle-volcans-permis-oxygener-atmosphere-primitive>

- <http://www.liberation.fr/depeches/01012365480-le-souffle-des-volcans-aurait-permis-d-oxygener-l-atmosphere-primitive>

Paper on my Papers:

Rob L. Evans (2008) Carbon in Charge, 322, Science, 1338-1340: a perspective on Gaillard et al. (2008).

Tim Lyons and C Reinhard (2011) Sea change for the rise of oxygen, Nature, 478, 194-195

James F. Kasting, David C. Catling & Kevin Zahnle (2012) Nature. 487, E1, doi:10.1038/nature11274

Gaillard F., Scaillet B., and Arndt N.T. (2012) Gaillard et al. reply, Nature, 487, E2. doi:10.1038/nature11275

2. ENSEIGNEMENT, FORMATION ET DIFFUSION DE LA CULTURE SCIENTIFIQUE

2.1. Enseignement:

J'enseigne en Master I et II depuis 2006 à raison d'un total d'une vingtaine d'heures par an. J'ai essentiellement enseigné la thermodynamique, la cinétique et la physique des magmas ainsi que la planétologie et à la géologie de la Terre primitive.

L'année 2010, une filière magma a été créée à l'ISTO en Master 2. **J'ai été responsable d'un module de 25 heures** (Cristallisation, dégazage et évolution des magmas), soit un tiers de la formation et j'interviens dans le module d'expérimentation sur les magmas (responsable B. Scaillet). Le volume horaire d'enseignement depuis l'année dernière (2010) jusqu'à nouvel ordre sera de **50 heures/an** + éventuels encadrements de stages d'étudiants.

Depuis 2013, je partage la responsabilité du master dynamique de la terre avec Laurent Jolivet. Ce master se veut formateur de scientifiques alliant des compétences pointues en tectonique et magmatisme pour, in fine, identifier les liens entre ces deux processus. Une tectonique des plaques active et un magmatisme actif sont en effet les deux caractéristiques principales et probablement liées de la géologie de la terre. De par son faible vécu, ce Master est en construction. Le principal effort à mener est de faire converger deux visions des géosciences à l'ISTO représentées par les groupes Magmas et Géodynamique. La diversité des approches, (i) conceptuelles et reposant sur des expérimentations pointues en laboratoire et pour le groupe Magmas et (ii) naturaliste reposant sur des observations et descriptions à grandes échelles pour le groupe géodynamique, doit être lissée pour que les étudiants décroissent cette barrière disciplinaire qui dépasse l'ISTO. Développant une thématique de recherche qui cherche à définir le rôle du magmatisme dans la grande géodynamique, je pense être en posture favorable pour opérer ce décroissement. Mais le chemin est encore long car il

existe des étapes que je ne voyais pas il y a de cela 2 ans. Aussi, une fois certaines étapes de mon projet ERC achevées, j'aurai plus de temps à consacrer à ce Master.

2.2. Formation par la recherche:

J'ai encadré le postdoc de Luca Caricchi (thèse ETH Zurich) pour une durée de 1 an depuis Juin 2008. Ceci a été financé par mon ANR jeune chercheur (2006) a fini en Juin 2009. J'ai rencontré Luca lors d'un congrès et, considérant ses qualités scientifiques, son dynamisme et intégrant le fait qu'il était un des seuls docteurs formés sur la Presse Paterson (déformation à P et T), j'ai décidé de garder le postdoc d'un an que j'avais à ma disposition jusqu'à ce qu'il ait fini sa thèse. Ceci m'a demandé de retarder la fin de mon projet ANR. Grâce à ce postdoc, **Luca a acquis la maîtrise de la mesure électrique et s'est familiarisé avec la géologie du manteau** (il a fait sa thèse sur la rhéologie des liquides rhyolithiques). Luca est allé présenter ses travaux à l'**AGU de San Francisco 2008** et a valorisé son postdoc à l'ISTO par une publication dans la revue EPSL. Après un contract NERC à Bristol, Luca est aujourd'hui Assistant professor à l'université de Genève.

Emmanuel Gardes, aujourd'hui CR au GANIL, à Caen, a été le premier postdoc ElectroLith. Je n'ai pu garder Emmanuel que 11 mois ; il faut s'en réjouir il a trouvé un poste en physique du solide, mais j'avais prévu qu'il reste avec nous 2 voire 3 ans. Son expertise sur la physique des minéraux manque dans l'équilibre des forces d'ElectroLith. On continue à travailler ensemble et j'espère qu'à l'avenir la communauté des géosciences aura l'occasion de récupérer son talent.

Mickaël Laumonier a fait 10 mois avec ElectroLith. Efficace, volontaire et curieux, il fait partie des éléments qu'on voit s'accrocher et progresser. Mickaël aussi est parti un peu vite en laissant un vide, mais ayant fait sa thèse à l'ISTO, il lui fallait partir et apprendre à faire sans ses mentors historiques. Il est aujourd'hui à Bayreuth et on suit le dossier.

Yves Moussallam est actuellement en postdoc avec moi. Francophone, formé en thèse à Cambridge (UK), il est le parfait exemple du jeune, brillant, autonome, ambitieux scientifiquement, et qui sait pourquoi il travaille. Yves est jeune et il remplit sa mission remarquablement, mais ce n'est pas l'appui dans l'encadrement de projet et de jeunes comme pouvait l'être E. Gardes. On voit bien que derrière le terme de postdoc il y a plusieurs fonctions : le super thésard, qui travaille mieux, plus vite et de façon plus autonome que le doctorant et il y a l'assistant manager ; la différence étant souvent une différence d'expérience, d'ancienneté.

J'ai co-encadré la thèse d'**Anne Pommier** depuis Octobre 2006 (Encadrant : M. Pichavant). N'étant pas géologue de formation, Anne a été formée à l'expérimentation et à son application

dans le domaine des géosciences au cours de sa thèse. Les travaux qu'elle mène sont essentiellement financés par mon ANR jeune chercheur. Anne a participé à des Workshops (Géophysique à Catagne, Italie ; Silicate Melt à La petite Pierre, France) et à des congrès (EMPG 2006, Bristol ; AGU San Francisco 2007 & 2008). J'ai de plus financé des missions pour l'apprentissage des mesures magnétotelluriques à Etna, (3 semaines de terrain) et modélisation magnétotellurique (3 semaines à Naples et 2 semaines à Brest). Anne a reçu le prix de la meilleure présentation étudiante à l'AGU de décembre 2008 dans la session « Mineral Physics ». Anne a été postdoc au MIT, à l'université d'Arizona (ASU) et est maintenant sur une tenure track position à l'université de San Diego.

J'ai encadré 7 stages de Masters II depuis 2005 :

Yann Graz (2005), Anne Pommier (2006), Edith Mollard (2007). David Sifre (co-encadr. C Martel) et Leila Hashim (co-encadr. L Arbaret). Tous ont poursuivi en thèse à l'ISTO. Alexis Maillet et Antony Bouquet n'ont pas réussi à obtenir de financement de thèse.

Octobre et novembre 2011 et Juin 2012, 3 thèses ont débuté sous ma direction (ELECTROLITH) : Leila Hashim, Malcolm Massuyeau & David Sifré. Leurs activités de recherches, activité de congrès et activité de publication sont consultables en section « 1. Extended Curriculum Vitae » ainsi que dans la partie 6 p. 39 (voir ici page 19 ci-après).

2.3. Animation et management de la recherche

Science & Formation à l'ISTO:

J'ai été **responsable des séminaires à l'ISTO depuis 2005** et depuis fin 2009, j'ai confié cette responsabilité à J. Jacob, CR à l'ISTO, tout en suivant l'organisation et aidant de façon ponctuelle.

J'ai invité 24 speakers sur initiative personnelle et au total, depuis ma prise de fonction, 64 séminaires se sont tenus dont beaucoup sont des soutenances de thèse ou d'habilitation.

J'ai également décidé de mettre en place les **Jeudis des doctorants de l'ISTO**. L'objectif était de faire exposer aux doctorants (2-3^{ème} années) leurs travaux pour ~30 minutes, leurs permettre d'acquérir les automatismes de la présentation scientifique orale, de mettre en valeur leur sujet, leurs apports et leurs acquis. Cette initiative fait suite aux constats que nos doctorants (Orléanais) ne savent guère se livrer à cet exercice. La cause est évidente : le manque de pratique. Trop peu de nos étudiants ont l'opportunité de participer aux congrès et

d'y présenter leurs travaux et bien souvent sur les 3 années de thèse, seule leur soutenance fait office d'expérience de présentation orale.

2.4. Encadrement en cours

En raison de mes activités d'encadrements, de management et gestion de la recherche, passer mon HDR cette année devient une urgence. Le détail des trois doctorants et du post-doctorant qui travaillent dans le cadre d'ElectroLith est présenté plus loin.

Doctorat Malcolm Massuyeau : Structure et thermodynamique des liquides de faible degré de fusion partielle. Encadrant : F. Gaillard, Y Morizet.

Doctorat David Sifre : Constituants volatils et conductivité électrique du manteau.
Encadrant F. Gaillard.

Doctorat Leila Hashim : Mobilité des liquides de faible degré de fusion partielle et leur impact sur la rhéologie du manteau. Encadrant : F. Gaillard, B. Scaillet ; Collaborateur : E. Le-Trong, S. Hier-Majunder.

Post-Doctorat Yves Moussallam : Structure moléculaire et solubilité de mélange H₂O-CO₂ dans les liquides kimberlitiques. Collaborateur : Y. Morizet.

3. CONTRATS DE RECHERCHE

2006-2009 : Contrat avec l'ANR pour un programme jeune chercheur (Coordinateur, Fabrice Gaillard) : 150 k€.

Objectif : Développer une thématique géophysique expérimentale à l'ISTO et apporter une interprétation quantitative des conductivités électriques de l'intérieur de la Terre par des mesures de laboratoire Hte pression et Hte température de propriétés électriques des magmas.

2006- Contrat avec l'INGV dans le cadre du programme financé par la sécurité civile Italienne : Project V3, Sub-Project V3_1-Colli Albani (Coordinateur. PG Scarlato, INGV, Rome): 8 k€ pour F. Gaillard.

Objectif: Comprendre les interactions magma-encaissants sédimentaires carbonatées de la province Romaine (Un volcan ~10 km sud de Rome) et définir leurs impact sur les émissions de CO2 dans cette région.

2007 et 2009- Contrat avec le PNP/CNRS. Financement du projet MagMars sur les émissions de soufre par les volcans martiens (Coordinateur, Fabrice Gaillard) : 8 + 6 k€.

Objectif: Définir la composition des gaz volcaniques émis par les volcans Martiens.

2011-2015 : Contrat avec l'ANR pour un programme blanc (Coordinateur, Fabrice Gaillard) : 450 k€.

Objectif : Fédérer et faire émerger à l'échelle internationale un groupe français pour la recherche sur les volatils dans le manteau et leurs rôles sur 1- la fusion partielle à faible taux de fusion et 2-les propriétés physiques du manteau telle que la viscosité, la conductivité, la perméabilité.

Ce projet regroupe des expérimentalistes (Orléans, Clermont), des spécialistes du calcul en dynamique moléculaire (Paris) et des géophysiciens spécialistes des propriétés électriques du manteau (Brest).

2011-2016 : Contrat avec l'ERC pour un programme Starting Grant (Coordinateur, Fabrice Gaillard) : 1,050 k€.

Objectif : Réconcilier la vision pétrologique et géophysique de la fusion du manteau et du rôle des volatils (H,C,Cl,F,S).

4. UNE ANALYSE DECALEE DE 10 ANS DANS LE SYSTEME

4.1. Le système français permet la prise de risque et la rupture conceptuelle

Ma prise de fonction en 2005 en tant que chargé de recherche au CNRS, je l'ai prise comme une chance, une liberté d'entreprendre des recherches à risque, loin de mes compétences acquises en thèse-postdoc tout en gardant la sécurité de l'emploi scientifique. Post-doctorant, j'étais comme tout le monde, guidé par le besoin alimentaire de la publication annuelle au minimum, pour assurer un CV permettant une suite sous la forme d'un autre contrat à durée de l'ordre de quelques années. Le résultat est, excepté pour quelques individus hors normes, une carrière assez tubulaire, nécessairement dans le prolongement du sujet de thèse puisque c'est dans ce domaine qu'on a nos repères et qu'on maîtrise le plus le « state-of-the-art ». En me donnant un emploi pérenne, le CNRS me permet de casser cette carrière tubulaire et de changer de braquet à la fois sur les objets qui m'intéresseront et sur les échelles d'espaces et de temps. De 2005 à 2008, je consacre beaucoup de temps à assimiler de la littérature sur de nombreux sujets : en planétologie, volcanisme dans le système solaire et accréation primordiale, en géochimie magmatique sur le cycle géodynamique de beaucoup d'éléments, en particulier celui des volatils, je m'intéresse de près au volcanisme Italien et aux origines des fortes émissions de CO₂ en Italie et ailleurs ; en parallèle je poursuis mon activité de laboratoire et j'installe dans le cadre du master et thèse d'Anne Pommier (2006-2009) les mesures à P-T de conductivité électrique. Il en ressort trois années, 2005-2007, avec une production scientifique assez faible, où mon nom apparaît comme contributeur. Cependant, en prenant le temps d'assimiler et de croiser les informations, j'arrive à connecter le signal électrique du manteau terrestre vu par les méthodes géophysiques à la notion de cycle géodynamique des constituants volatils, en particulier celui du carbone. Un papier paru dans Science donne l'impulsion nécessaire à une candidature ERC. Pour la suite, la culture assimilée sur le cycle profond des constituants volatils profond à l'échelle planétaire, voire extra-planétaire, le lien volatils-géodynamique me donnait l'assise et le recul pour convaincre le jury ANR et ERC de l'originalité et de l'apport potentiel de mes travaux qui furent donc financés confortablement. Il est illusoire de penser que je serais arrivé au même point sans une structure CNRS me disant « allez y M. Gaillard, on croit en vos projets et on vous signe un contrat sécurisé jusqu'à la retraite ». Le système français qui pérennise l'emploi scientifique n'a pas que des défenseurs, et il n'a certainement pas que des points positifs, mais pour ce qui est de la liberté d'entreprendre, du soutien à la prise de risque, et à la rupture conceptuelle ou à la réorientation, je ne pense pas qu'on ait mieux dans le monde. Naturellement, tout ceci ne peut aboutir sans une structure

d'accueil qui prolonge et assure cet « esprit CNRS », à savoir l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans et l'équipe Magma pour moi.

4.2. Moteurs de recherche : question scientifique et innovation

Dès mes premiers pas dans le milieu de la recherche à Orléans, (thèse dirigée par Michel Pichavant), puis au cours de mon séjour postdoctoral à Bayreuth, j'ai dû m'imprégner d'une démarche qui n'est pas innée et qui n'est pas acquise en sortie de Master : à savoir que la recherche, c'est la rencontre de la **question scientifique**, et de l'**innovation technologique**. Retirez un de ces ingrédients et vous créez une dynamique qui tourne en rond.

La plupart des appels d'offres à financer la recherche nous demande de faire clairement état de ces deux moteurs en répondant aux interrogations :

- en quoi la recherche qui me motive intéresse les autres disciplines ? Ce qui est probablement la plus objective façon de garantir la pertinence de la question scientifique ; en effet, les gens qui travaillent sur les mêmes questions scientifiques ont tendance à soutenir leur domaine _au moins pour ce qui est de l'évaluation de projet_ alors que le soutien de chercheurs travaillant dans un autre domaine et voyant un intérêt à l'étude proposée ne ment pas. Savoir parler de sa recherche aux collègues qui ne sont pas du même domaine est une nécessité. Le système français est assez bon sur ce point grâce notamment, au format des concours CNRS et universitaires qui obligent les jeunes chercheurs à exposer leurs travaux à une communauté assez large dans un temps court. Par expérience avec l'audition devant le panel de l'ERC, cela représente un plus par rapport aux concurrents d'autres pays.
- En quoi les moyens méthodologiques et technologiques que je mets sur la table permettront à ma recherche d'avancer plus vite et plus loin ? C'est le côté « cutting-edge » : originalité, innovation et amélioration des mesures adossées à la question scientifique sont nécessaires pour espérer des avancées. Opérant dans des laboratoires d'expérimentation, j'ai été généreusement nourri à cette mamelle de la recherche en thèse et en post-doctorat si bien que je ne conçois pas une activité de recherche sans un minimum d'innovation, un souci d'amélioration et de challenge dans la mesure ou dans le calcul. Cette dimension ingénierie est aussi une carte de visite, une compétence forte acquise sur l'expérience et pour laquelle la communauté doit nous reconnaître. Il est indispensable d'être conscient que la thèse et le post-doctorat constituent des années de formation par la pratique, de l'autoformation, de techniques et/ou méthodologies pointues, qui seront monnayables par

la suite. *Cet esprit d'ingénierie et d'innovation est peut être un maillon faible du système français* (du peu que je connaisse). C'est probablement ce qui est en grande partie responsable des difficultés des jeunes diplômés par la recherche à trouver une place et surtout à valoriser leurs acquis dans le monde industriel qui se tourne vers les formations d'ingénieur. C'est aussi la raison d'un gap entre la recherche et l'industrie en général. L'accent dans notre formation par la recherche n'est pas assez axé sur l'ingénierie, l'innovation et l'amélioration des procédés ; nos jeunes diplômés ne sont pas non plus sensibles et sensibilisés de par leur formation à cet aspect du métier. D'une façon générale, ce qui est une association nécessaire est dans les faits une opposition assez classique entre respectivement les milieux universitaires, dépositaires de la question scientifique et de l'histoire des idées, et les sciences de l'ingénieur, détentrices et développeuses des technologies de pointes. J'ajouterai que hormis quelques laboratoires heureux en dotations, la nécessité de réduire les coups de la recherche a poussé vers la réduction en effectif du personnel ingénieur et technique. Le résultat est que bien des laboratoires français sont en déficit de personnels ingénieurs et de personnels techniques hautement et spécifiquement qualifiés. Il est aussi vrai que les ingénieurs de formation tendent à bouder les carrières académiques tant les salaires et avantages sont peu engageants par rapport aux efforts à fournir. Pourtant, je pense qu'il n'y aurait pas beaucoup de choses à changer pour infléchir et améliorer le système car nous pouvons former nous-mêmes nos ingénieurs et peut-être nos techniciens ; j'y reviendrai plus loin.

4.3. Le carburant de la recherche : l'individu, pas la structure

Puisque la recherche consiste à repousser les frontières entre le connu et l'inconnu, elle est difficile car elle demande un dépassement, elle génère souvent des échecs dans cette colonisation de l'inconnu, elle suscite des doutes, amène des questions auxquelles personne n'a de réponse puisqu'il s'agit de gagner sur l'inconnu. L'individu, acteur de cette recherche depuis le technicien jusqu'au manager en passant par les étudiants, jeunes chercheurs etc., est le détenteur de l'énergie et de bien des qualités qui feront avancer la connaissance.

La plupart des appels d'offres à financer la recherche nous demandent de faire clairement état de ces qualités en faisant état du vécu et des performances du groupe proposant.

- En quoi suis-je la personne et/ou le groupe à même de faire avancer plus vite et plus loin ces recherches en maîtrisant tous les outils requis ? **L'individu et ses qualités sont le principal carburant de la recherche.** Son esprit d'initiative, son énergie, son abnégation

voire une forme d'insoumission, sa curiosité, sa vision, ses ambitions, constituent des ingrédients indispensables aux avancées scientifiques que l'on parle d'un étudiant, d'un post-doctorant, d'un ingénieur, d'un chercheur ou d'un manager. Ce rôle clef de l'individu n'est pas assez placé au centre du système français.

Nous favorisons trop les structures, latérales souvent empilées en croyant que cet empilement va structurer et que cela résoudra les obsessions de visibilité. « Nuts » ! La visibilité se gagne sur le terrain des paillasses, des laboratoires et des équipes. Notre système me paraît assez peu sensible à cette réalité que la recherche est faite par les chercheurs et non pas par les instituts, observatoires, COMUE et autres structures d'emballages qui semblent occuper beaucoup trop de gens. Des individus qui déploient une créativité, une activité, une abnégation et une énergie supérieures à la moyenne avec souvent des moyens dérisoires forment la pointe de diamant du système de recherche, en France comme ailleurs ; mais il semble que le système français, centralisé et structuré en multicouches dirigeantes tourne souvent le dos à cette évidence, tend à lisser les individus, à gommer leurs différences, et donne trop d'importance aux structures. Ce gommage des différences n'a pas pour effet unique de masquer les différences de qualités et performances entre individus, mais il formate des individus dans des statuts étroits et excessivement réducteurs que ce sont chercheurs et enseignant-chercheurs. Dans les deux cas, les seuls critères de notations sont la production scientifique qui récompense avant tout les individus ayant des facilités d'écriture. L'excellence de l'enseignement n'a pas encore d'évaluation pertinente. La maigre expérience d'encadrement que j'ai à mon actif me montre que les individus qui font une thèse ou un post-doctorat ont des qualités très utiles dans un laboratoire ou dans le fonctionnement d'une équipe mais ils ne répondent pas forcément aux critères standards qui feront d'eux des candidats forts sur les postes de la recherche et de l'enseignement supérieur. On peut voir différentes qualités en plus des statuts existant : le chercheur-ingénieur, le chercheur-communicant, le chercheur-manager, le chercheur-administrateur, et chacune de ces qualités est utile dans un laboratoire. Individuellement, ces qualités ne suffisent pas mais additionnées dans une équipe, ça fait mouche. Je note par exemple la rareté voire l'absence du statut de Lab-manager occupé par des gens formés par et pour la recherche. Il y a deux niveaux d'intervention pour remédier à cela. Soit le CNRS et les universités redéployent des postes pour les chercheurs-ingénieurs, soit au sein des équipes, on met en place une politique intelligente et adaptive qui permette à tous de bénéficier de la production scientifique par le co-authorship puisque c'est le seul critère d'évaluation en place. Mais le déploiement de postes d'ingénieurs, même au détriment des postes de chercheurs, me paraît être indispensable. Il nous faudrait cependant former des docteurs-ingénieurs ou

docteurs en ingénierie des géosciences pour pourvoir ces postes, pour l'académique et pour les domaines plus appliqués.

4.4. Transmission et formation par la recherche

Le constat date de quelques années et il est difficile de trouver une seule explication : le CNRS recrute par concours beaucoup de doctorants étrangers, incluant des français qui ont fait leur thèse à l'étranger. Ceci implique que dans le cadre d'un concours basé sur les critères d'excellence scientifique, les doctorants formés en France sont moins compétitifs. Avec un peu d'expérience internationale, on se rend compte que le doctorant français sort de sa formation avec un déficit en expression scientifique puisque la langue officielle de la communication scientifique est l'anglais et malgré des années avec des cours au secondaire et une forme de pratique à l'université, le niveau des français reste très faible. Mais pas plus mauvais que celui des espagnols, italiens, allemands ect... Enfin, peut être à l'image de la France, le doctorant français, surprotégé, vit dans une bulle universitaire, souvent trop inféodé à un encadrant, trop peu souvent confronté au niveau et à la compétition internationale. Bref, le doctorant français voyage trop peu. Je n'ai pas de recette miracle là dessus. Dire à un doctorant qu'à la troisième année de thèse il doit être le meilleur de sa spécialité et qu'il doit vous expliquer ce qu'il fait comme si les rôles encadrant-doctorant été inversés ne suffit pas.

La formation par la recherche offre la possibilité de l'autoformation, la spécialisation et de l'acquisition d'une compétence forte et pointue qui se monnaiera par la suite. Ceci passe par une confiance du doctorant en son aptitude à réussir et par une ambition de devenir leader dans un domaine scientifique. Un gage de réussite pour le gain de confiance est dans la responsabilisation des doctorants vis-à-vis d'équipements ou de facilités de laboratoire. Ceci afin de les aider à prendre confiance par un rôle officiel dans la structure, à prendre des habitudes dans la gestion de l'environnement de travail et donc à être davantage acteur de la structure. Trop souvent, nos étudiants ne se sentent pas assez acteurs et sont dans l'attente que la structure leur offre une solution. La responsabilisation est aussi un pas vers l'ingénierie, vers le statut docteur-ingénieur, qui permet aux doctorants de savoir comment on gère un laboratoire, comment on gère les commandes, occupations, maintenances et développements dans un laboratoire. Il en va de même pour le monitorat (aujourd'hui rebaptisé et classé dans le sac des missions complémentaires), puisqu'une expérience en enseignement et un aperçu du fonctionnement des maquettes, des roulements, de la mise en place et de l'évolution des schémas pédagogiques sont un plus indéniables pour le doctorant. Tout cela fait un bien fou

dans l'avancement de la maturité et la prédisposition professionnelle, mais ça ne se fait pas assez. Mais une telle évolution de la formation doctorale ne refera pas tout le retard du doctorant français.

J'ai été surpris par des discussions, entretiens, et autres types d'échanges de constater une forme de manque d'ambition (scientifique) chez les doctorants formés dans les labos français. Il serait intéressant de sonder la communauté académique française (chercheur et enseignant-chercheur) pour vérifier s'il existe le même déficit. Mais les quelques échanges que j'ai pu avoir avec des doctorants américains ou anglo-saxons m'ont convaincu de ce déficit. Le doctorant français, qu'il commence ou qu'il soit bien avancé dans une thèse, n'a que très peu d'ambition, ne goûte pas le fait d'être associé à une découverte, et vibre assez peu à l'idée de la possibilité au cours de la thèse de faire une découverte, de tenir un scoop ect... Je n'ai pas réussi à comprendre le pourquoi de ce manque d'ambition. Peut-être que le doctorant Français ne sait pas très bien pourquoi il travaille, pourquoi il est là et a en tête une définition étrange du métier de chercheur. Ma crainte, c'est que le côté « tranquille » de la profession ait beaucoup trop d'importance aux yeux de bons nombres de doctorants : Ce côté qui rassure et attire face à l'autre monde, celui hors de l'université, qui repousse. Si c'est le cas, il faudra assez rapidement recadrer nos discours et nos attitudes, nos postures et nos distances.

4.5. Plus de pratique et de travail personnel dans l'enseignement supérieur

Travail personnel vs. présentiel

La mise en place de formations professionnalisantes à l'université menant à un emploi spécifique en sortie de Master est une évolution qui semble inévitable, vu le nombre croissant de défenseurs de ce modèle, vu le contexte économique décourageant, et vu les souhaits de beaucoup d'étudiants. C'est pourtant cette évolution qu'il est urgent de contrôler tant les dérives peuvent être contre-productives et tant elle ne correspond pas à ce que l'université peut offrir et à ce dont nos étudiants et la société ont besoin. Faut-il apprendre un métier à l'université ou faut-il plutôt y dispenser une formation sur les fondamentaux de la discipline et aider les étudiants à travailler leur adaptabilité, leur capacité à apprendre en autonomie, à l'auto-formation? Dans un monde où les universitaires détiennent les connaissances sur les fondamentaux, et surtout, où les futurs cadres sortant des universités seront de plus en plus fréquemment amenés à exercer plusieurs métiers au cours de leur carrière, demandant plusieurs périodes d'apprentissage, il est évident que la solution est de travailler sur les fondamentaux de la discipline, l'adaptabilité et l'autonomie dans l'apprentissage : ceci revient à

donner les outils pour l'autoformation. **Moins d'heures de cours, plus de travail personnel**, plus de temps en bibliothèque, sur internet pour chercher et trier de l'information spécifique/technique, mener une étude de cas, plus d'accompagnement de la part du corps enseignant, et donner les outils pour décrypter cette information. Nous sommes loin de ce modèle : Nos étudiants ont bien trop d'heures de cours, trop de modules qui avec la réforme des ects deviennent autant d'examens dont les exigences sont oubliées pour passer à la suite ; que reste-t'il de ce défilé lorsqu'un cycle est fini? Pas grand-chose tout le monde est d'accord sur ce point. La tradition actuelle est de faire de l'université un lycée pour les plus de 18 ans et l'université perd de sa spécificité et la formation universitaire aussi. Le modèle qui oblige à 196 heures d'enseignement reste une ornière de laquelle il faudra sortir pour plein de raisons mais cette nécessité de service mène à la surenchère du volume de cours et du nombre de modules. Idéalement, l'accompagnement d'étudiants lors de travaux personnels devraient être davantage valorisé et le présentiel devrait être réduit. Encore une fois, n'en faisons pas une règle générale : certains sont doués pour l'accompagnement, d'autres le sont pour la communication des savoirs en salle de cours. Manageons cela avec intelligence.

Réflexions courtes vs. réflexions longues

Le succès universitaire d'un étudiant dans le contexte de l'enseignement que je décris ci-dessus est conditionné par son aptitude à saisir rapidement les tenants d'une discipline effleurée dans le cadre d'un module au milieu d'une foison d'autres modules. C'est donc une réflexion courte qu'on sollicite, superficielle ; certes, ceci demande à des étudiants de montrer un esprit vif, capable de capter l'essentiel rapidement, pour le répéter dans l'examen qui va suivre et vite passer à autre chose, encore une fois égratigné de façon superficielle. Appelons ça l'enseignement zappeur, ou l'information s'enchaîne, n'a une durée de vie que très courte, et surtout, il n'y a pas de croisement des informations et de temps ménagés pour la réflexion personnelle et permettre aux étudiants de tisser des liens inter-modules. Les étudiants Erasmus en année de Master à Orléans m'ont rapporté cette impression de course en avant voulue par une modularisation excessive donnant lieu à un nombre d'examens au moins équivalent et leur impression était une frustration immense de ne pas prendre le temps de faire le lien entre les différents enseignements. Un peu comme un sportif à qui on demanderait du progrès en même temps qu'enchaîner les compétitions sans avoir le temps de s'entraîner et travailler seul.

L'étudiant dans ce système n'est pas assez entraîné à avoir des réflexions longues à revenir plusieurs fois sur un même sujet pour à chaque passage gratter un peu plus d'information et à approfondir sa réflexion. L'enseignement zappeur favorise la vivacité d'esprit, ce qui est une

bonne chose, mais le revers de la médaille est que cela favorise aussi la superficialité. J'ai vu et je continue de voir des étudiants brillants qui stagnent en thèse, et inversement des étudiants moyens, voire mauvais, qui explosent en thèse. La thèse demande une réflexion longue. La thèse, c'est 3 ans sur un sujet, sur lequel on revient plusieurs fois et à chaque passage on gratte, on approfondit davantage, on acquiert des automatismes et on recoupe un peu plus les informations, et on finit par élargir en connectant avec des domaines annexes qui permettent d'approfondir encore plus. Bref, on est loin du zappeur-amnésique voulu par une modularisation extrême. Mais la réflexion longue n'est pas du tout une spécificité de la thèse ; C'est une spécificité du monde du travail, et on a peut-être intérêt à trouver des moyens de stimuler cette réflexion longue dans la formation universitaire.

La réflexion longue doit être encouragée par du travail personnel sur des dossiers longs que les étudiants doivent suivre. Un stage de Master sur 2 ans par exemple ; ou encore des rapports à mener par les étudiants et à suivre régulièrement par l'accompagnement d'un enseignant. Nous devons donc encourager ces efforts, en matière de travail personnel et de réflexion longue et trouver le moyen de désamorcer l'emballlement de la machine modularisation-examen-amnésie.

Master vs. Ingénieur

Une autre réforme intéressante pour nos enseignements est de rapprocher nos formations de l'ingénierie : à savoir mettre de la pratique, du concret, de la technicité, du chiffrage, et de la budgétisation dans nos formations. Mettons moins de livresque dans les savoirs à transmettre et à maîtriser et décripons nos étudiants quand ils se trouvent face à une machine qui demande de la technicité. Aidons-les à pratiquer et à penser innovation et amélioration de procédure. Aidons-les à pratiquer les problèmes de communication, ou d'espèces sonnantes et trébuchantes, à budgétiser un projet. Bref, c'est une cloison entre les mondes de la formation académique et ceux de l'entreprise qui tombera si on arrive à teinter d'ingénierie nos formations universitaires.

5. PROJET ERC-STARTING GRANT 2011

5.1. Résumé (soumis en aout 2014 pour la première *Reporting Period*)

Project **ERC-Starting Grant-2011**; Acronym: **ElectroLith**; Principal Investigator: **Fabrice Gaillard**.

Title: **Electrical Petrology**: tracking mantle melting and volatiles cycling using electrical conductivity.

Partial melting in the Earth's mantle is a fundamental process permitting efficient mass redistributions and is the driving force of fundamental geodynamic evolutions. The most immediate consequence of mantle partial melting is volcanism, however involving only very narrow regions of the mantle exposed to a limited pressure – temperature domain, which is about 10-20°C hotter than the volatile-free solidus of rocks: In these narrow mantle regions, elevated degree of melting are achieved, producing volcanoes at the Earth's surface. Elsewhere in the upper mantle, phase diagrams clearly indicate that partial melting must also occur, but small fractions of melt are produced (<1%): Such incipient melting, triggered by small amounts of CO₂ and H₂O in the rock, is widely occurring in the upper mantle.

Incipient melts are extremely CO₂-rich, can contain large amount of H₂O and are poor in silicate components relative to the conventional lavas that reach the surface. “How these juices impact on the global mantle geodynamics” is the crucial question pursued by ElectroLith. This milestone implies several key steps: 1) determining the physical properties of incipient melts and 2) how they impact on the physical properties of mantle rocks; 3) identifying and mapping incipient melting in the Earth's mantle from geophysical observations.

Experimentation at pressure and temperature and modeling using molecular dynamics and thermodynamic formalisms are conducted in parallel and at high level in the framework of the ElectroLith project. ElectroLith is now pioneer in the research field of volatiles and magmas by putting data points, observations, and theoretical constraints/models in a compositional space that conventional research has considered as almost impossible to attain. We have developed new protocols allowing us to routinely investigate at high pressure and high temperature conditions the so far unexplored properties of incipient melts, such as gas solubility, electrical conductivity, density, viscosity, diffusivity, and interconnectivity of incipient melts through the rock's grain boundaries. We are about to produce a whole set of internally consistent properties of incipient melts and their impact of mantle rock properties.

Scaling from molecular, laboratory to mantle properties is our next challenge. For this purpose, we have to implement several modeling tools involving petrology, mineral and rock physics, and collaborate with geophysicists in order to build a stochastic approach describing the mantle in various geodynamic settings. These efforts establish a new view of the Earth's upper mantle that converts petrology into geophysics and unquestionably reconciles these two approaches. Such a consolidated description is unparalleled and constitutes a robust anchor point for a new generation of geodynamic models on the Earth's mantle that can 1) be applied to variably aged settings, i.e. oceans, continents, or cratons, and 2) predict petrology-based patterns of evolutionary geodynamics from the Hadean to the present-day and beyond.

5.2. Synopsis : Soumis en automne 2010 à l'ERC.

Volatiles and melting in the mantle: petrological vs. geophysical perspectives

Melts or fluids¹ in the Earth's mantle concentrate volatile species (H,C,Cl,F,S) and in turn, the presence of volatiles triggers mantle melting. This makes melts and volatiles strongly interdependent. In addition, volatiles and melts weaken the rigidity of mantle rocks, and their greater mobility with respect to solid phases allows large-scale chemical redistributions affecting long terms and global metasomatic enrichment in the mantle [1]. There is a growing body of evidence that volatiles fuel **magmatism** and affect **plate tectonics**, which are the two main manifestations of the **Earth's geodynamics**. Understanding the nature of those volatiles, how their content and their form vary within the mantle and whether they are dissolved in minerals or impregnated as melt at grain boundaries is critical for our vision of mantle geodynamics and their consequences at the Earth's surface (volcanism, degassing into the atmosphere, earthquakes ...).

Traditionally, **experimental petrology** that maps the mineralogy of rocks in a pressure-temperature (P-T) domain has been the main approach to construct a mental picture of the mantle structures identifying regions with or without partial melt [1-4]. In parallel, **geophysical** approaches, such as **magnetotelluric** surveys, reveal the **electrical properties²** of the deep Earth. These methods show surprising highly conductive regions within the Earth's mantle that must indicate **partial melting**, which is most likely related to the presence of **volatiles** [5-8]. Some of those conductive regions are however localized in P-T domains where experimental petrology do not classically predict melting to occur [5,6], and for other regions, if melting is expected from experimental petrology, it cannot explain the high electrical conductivity deduced from magnetotelluric data [5,9]. Surprisingly, these inconsistencies have long remained unconsidered by petrologists and geophysicists. There is, however, room for developing a joint and **reconciled petrological-geophysical vision of mantle melting** and this objective defines the originality of ELECTROLITH. Electrical conductivity of the mantle is not a widespread concept and, in spite of many *Science* and *Nature* papers dealing with mantle conductivity, it has hardly been communicated and explained to a broad scientific community (other than geophysicists). Many

¹ Melts and fluids at mantle pressure are usually considered as completely miscible. There is no physical distinction.

² Electrical conductivity and seismic wave's velocity are the main physical properties of the deep mantle that can be collected using remote geophysical techniques. Seismic velocities can vary by few percents essentially reflecting changes in mantle rocks density and rigidity. In contrast, **electrical conductivity of the mantle varies by several orders of magnitude**, because solid rocks and minerals (mainly olivine) have low conductivity that are in the range 10^{-5} to 10^{-2} S.m., whereas melts can be very conductive with values ranging from 10^{-1} to 10^3 S.m. Mantle electrical conductivity is therefore extremely sensitive to small changes in the physico-chemical status of deep rocks, such as the presence of melts and fluids.

excellent scientists working on volatiles and petrology of the mantle do simply not know that its conductivity has been mapped in several regions and that it provides critical insights into melting processes that are complementary to experimental petrology.

So far, such a joint petrological-geophysical interpretation has been attempted by the PI only [8], whereas most interpretations of electrically conductive regions in the mantle have been performed based on concept of mineral physics [6,9-13]. In his 2008 Science paper, we can say the PI has defined a **new discipline in Earth-Science** [see 14] that we call here **Electrical Petrology**. This notion requires a combination of petrological constraints on mantle melting and volatiles cycling together with geophysical observations and modelling. The merit of such a combination is that it importantly enriches our vision of the mantle geodynamics, but it is not a simplification or at least, it is not yet seen so. The PI, thanks to his formation and personal experience, which is between petrology and physical measurements, has the status to achieve such objective via the ELECTROLITH project.

The chemical diversity of mantle volatiles

Volatile emissions in the atmosphere from mantle-derived melts such as **basalts** (MORB and Hotspot) indicate that **water** and **carbon dioxide** are present in nearly equal concentration in their mantle source regions, and sulfur constitutes the third most abundant volatile [15]. Halogens such as **chlorine** and **fluorine** are increasingly investigated and their abundances in undegassed mantle melts are lower but comparable to those of water and carbon dioxide [16]. It is only for subduction-related volcanism that volatiles are dominated by water (~90% of the gas) [17-18]. Based on such volatiles emissions, we can estimate that the mantle source of those melts contains H,C,S,Cl,F in the concentration ranges 10-3000 ppm wt (1000 ppm= 0.1 wt%) [1,19-20], but these are vague estimates, requiring several critical assumptions. Most of those volatiles are preferentially incorporated in the liquid during mantle melting, but depending on the degree of melting, the nature of the liquid can dramatically change. With high melting fraction (i.e. ~ 5-20%), the melt is a basalt and it contains volatiles in concentration ranges similar to what is described above as volcanic degassing. The central topic we follow hereafter is what the form of those volatiles species is prior to be incorporated in basalt, how their presence can affect mantle melting in general, and how could we detect such mixtures?

Natural fluids captured in diamonds as inclusions reveal the great variety of deep melt/fluids that can percolate at the base of the lithosphere underneath cratons [21]. The existence and importance carbonatite fluids is widely recognized [21]. But these carbonatites melts also contains water at the concentration level of tens of percent or more and chlorine-fluorine constitute an important part of those carbonatites fluids. Silicate components can also be present in these carbonate melts at the concentration level of <30 wt%, which is typically the case for Kimberlites (carbonated silicate melts). More surprising, brines or mixtures of brine-carbonatite-basalt have been observed [1,21]. Because in the majority of cases,

such fluids do not reach the surface (excepted for kimberlites and carbonatites at Mt.Lengai, Tanzania) but are diluted in basalts, their status in the mantle is only accessible using experimental petrology.

Experimental phase equilibria at mantle conditions have provided a considerable dataset on the chemical nature of melts/fluids [1-4]. Most of updated studies have however focused on the effect of individual volatiles species: typically, it has been widely documented that water alone can dramatically depress the temperature of mantle melting; similarly, CO₂ alone also affect mantle melting by triggering carbonatite melts at temperature well below the one of required to form basalts. The role of halogens in mantle melting is still poorly known, but their presence can trigger chloride melts [22] and can importantly extend the field of carbonatites melts [23]. The combined effect of H,C,Cl,F,S volatiles species remains unknown and in general, most experimental studies have been performed on excessively volatiles-rich samples, in comparison to their real expected abundance in the mantle. It seems therefore that despite a plethoric literature on experimental petrology of mantle melting, key experiments are still missing.

Geophysical observations, particularly electrical conductivity as inverted from magneto-telluric sounding compared to laboratory measurements on mantle rocks, supposedly indicate the presence of volatiles in several mantle regions particularly conductive [6-14]. However, the nature of the *conductive mantle has been generally considered to be **water and the related defects** that it can introduce **in mantle minerals*** [5,6,9,10,13]. A considerable step forward has been realized by numerous studies on water in mantle minerals [24], essentially from the mineral physics point of view, but the chemical complexity of the fluids need to be increased in order to better represent their geochemical or petrological description. Furthermore, as explain in next paragraph, laboratory measurements are unclear, but it seems that water has a small effect on electrical properties of mantle minerals such as olivine. In brief, melting best explains conductive regions of the mantle and seismic data seems to corroborate this interpretation.

In an effort to reconcile geochemical observations on the nature of mantle fluids and geophysical observations, the PI [8] has proposed that highly conductive zones of the Earth's mantle most likely reflect the presence of **carbonatite fluids impregnating the rocks at grain boundaries**. This proposition was based on laboratory measurements showing the exceptionally high conductivity of carbonatite melts, which implies that, even at extremely low melt/rock ratios, such fluids enhance mantle conductivity to an extent that is detectable by geophysics. This new interpretation of mantle electrical anomalies has several implications regarding the dynamics of the deep Earth and paves the way for a joined perspective of geochemical and geophysical observations [14]. However, this hypothesis relies on a single study reporting electrical conductivities of pure carbonatite fluids (anhydrous) [8]. Many physicochemical properties of carbonatite melts are poorly known or are otherwise simply unexplored and mixed **carbonatite-water fluids remain enigmatic**. Also, the presence of other volatiles species (H,C,Cl,F,S) complicates further the issue from both petrological and electrical point of views. First, the P-T domain of melt formation is modified, and second, the nature of the melt is modified

(carbonatites, brines, carbonated silicate melts, superhydrous melts) and we do not know how each of those sorts of melt would impact on the physical properties of mantle rocks (electrical conductivity, permeability, viscosity).

Fragile foundations of the «Just add water» to explain mantle geophysics and geodynamics

The *just add water* [25], title of a news and views letter in Nature promoting the importance of water in the mantle geodynamics: Starting from Karato's hypothesis [10] and promoted by numerous studies on water in nominally anhydrous minerals [24], the idea that highly **conductive regions of the Earth's mantle reflect high water** defect contents³ in minerals is *deeply entrenched in both mineral physics and geophysical communities*. We can probably count more than 50 papers endorsing this interpretation, with about 10 published in top level journals such as *Science* and *Nature*. This 20 years old idea has been only recently tested by several experimental groups who have investigated the effect of water incorporation on the electrical conductivity of olivine and other minerals of the transition zone. Probably due to methodological problems, it is difficult to give preference to any of the studies so far published given important discrepancies of the reported results and the contradicting conclusions. However, since 2006, 3 experimental papers concluded on the moderate (if not negligible) effect of water [11,26] against 1 paper reporting a strong effect of water on olivine electrical conductivity [13]. Of the 3 papers concluding that **water in olivine cannot explain high conductive mantle regions**, two are from independent labs reporting similar results. Although the idea is deeply entrenched in the literature and that it is clear that more work is required to clarify this controversy, it seems unlikely that hydrated olivine is really imaged by conductive mantle regions. Consequently, this requires a reinterpretation of those mantle regions and a revision of the widely disseminated models that have been derived from this interpretation⁴. Most likely the mantle melting model of ELECTROLITH is required.

³ Water can be incorporated at ppm concentration in mantle minerals such as olivine. Elevated water content means here <1000 ppm. Only wadsleyite can accommodate large quantity of water (up to 3 wt%). Other potential hydrous phases such as mica or amphibole remain marginal and are not detectable by geophysics.

⁴ Water or its resulting effects as responsible for high conductive regions of the transition zone and local bright spot in the upper mantle is one of the basis of the *Transition Zone Water Filter Model* (TZWFM) [27], which is a “**general picture**” that relates **global geodynamics to the fate of water and its physical behavior in the mantle**. This TZWFM model bears a fundamental quality in that it provides a global vision connecting several observations that were so far disparate but a critical point is that it is the only one. Many recent studies are presented as new tests of this model, corroborating or contradicting it, as illustrated above.

In all, water in mantle minerals constitutes an attractive step forward but it is an oversimplification of the chemical nature of mantle fluids [1]. Moreover, even if water might enhance mineral conductivity, it still has to be determined how much water is present in the mantle. Petrological and geochemical evidence strongly suggests that water should not significantly extend deeper than 150km at subduction zones [17,18], the only geodynamic settings able to bring water from the surface down into the Earth

ELECTROLITH leitmotiv becomes ***Just add carbon, chlorine, fluorine, to water*** for an improved picture of mantle fluids and their impact on global geodynamics.

The ELECTROLITH challenge: reconciling geochemical and geophysical observation

In order to provide a credible and unforced alternative to the model of mineral physics, we propose here the ELECTROLITH project, which pursue and broaden the carbonatite hypothesis proposed by the PI late 2008. ELECTROLITH is the joined perspective of *electro*, i.e. electrical properties, and *lithos*, i.e. the rock as studied by petrologists and geochemists. **Our ambition is here a unification of the geophysical signal and its petrological/geochemical source, by using volatiles as the key to unlock these divorced views.**

Five directions of research are proposed:

1- How H,C,F,Cl,S species affect mantle melting and what are the nature of the melt produced?

Because those volatiles species are present at very low concentration (total H+C+F+Cl+S < 5000 ppm), they affect mantle melting at very low melt fraction.

Examples: Volatiles-free melting would initiate at ~60 km underneath mid-ocean-ridge but water addition increases this depth by allowing the formation of low degree melting of super hydrous melts. The deepening of the solidus due to trace amount of water seems nevertheless small [13], but there is no clear consensus on this issue. In contrast, CO₂ is thought to profoundly deepen the initiation of melting (down to 400 km) by allowing carbonatites melts to coexist within mantle rocks. However, it is unknown whether this remains true when about 100's ppm CO₂ is in the system. Furthermore, the transition from carbonatites to basalt, which involves hybrid carbonated silicate melts remains unclear, particularly, if water and CO₂ are both present in the system. Then, fluorine seems to greatly expand the domain of mantle melting (carbonatites in particular) but experiments with appropriate mixing ratios (or relative H,F,C,Cl,S concentration) are lacking.

This typically exemplifies the philosophy of our work here: Identifying the P-T domain of low melting degrees and determining the compositions of those melts in presence of all involved volatiles species. In situ electrical conductivity will be employed to detect the initiation of melting and we may envisage separating the low melt fraction from the solid using devices such as centrifuged piston cylinders (ETH, Zurich).

interior. It seems therefore unlikely that important quantities of water would be stored in the mantle at depth > 150km, or that other geodynamic processes than subduction could justify water at great depth.

2- What are the physical properties of the melt produced?

Low melt fraction in (H,C,F,Cl,S) bearing peridotite rocks will generate exotic liquids with physical and chemical properties that strongly deviate from conventional molten silicates such as basalts. The carbonatites constitute the most important type of liquids, but we ignore many of their physical properties. In particular, how such ionic and depolymerised liquids could incorporate polymerized units such as silica and what are the structural changes from carbonatite to basalt melts. Furthermore, water, chlorine, fluorine are likely to be incorporated in such melts, but we need to define their structure, properties at the relevant pressure and temperature. Material scientists have recently provided thermodynamic modelling of high temperature mixtures of molten carbonates and molten salts at atmospheric pressure. We would need to extend those models to high pressure and understanding how water affects those thermodynamic properties. Molecular dynamic simulations will be conducted by B. Guillot's group, Paris, Co-Investigator in ELECTROLITH. MD will determine key physical properties of such melts such as electrical conductivity at P and T (that are otherwise impossible to measure) and guide interpretations of the spectroscopic work.

3- What are the physical properties of mantle rocks impregnated low melt fractions?

Experimentation in combination with modelling (molecular dynamics and fluid mechanics in very low porosity materials) will be conducted here. Essential physical numbers to determine are the **electrical conductivity and the viscosity of mantle rocks impregnated by those melts**. I am the expert and have developed in situ conductivity measurements in a variety of HP-HT experimental devices at ISTO. Recently, I and L. Caricchi, a postdoc fellow on my project 2, have developed combined conductivity and deformation experiments at P and T on partially molten mantle rocks. Those pioneer experiments, performed in the Paterson Press at ISTO, will be adapted to the low melting degree processes of interest for ELECTROLITH. The key parameter that will affect both conductivity and viscosity of the mantle rocks is **how well interconnected is the melt**. This will require the microscopic properties of solid-liquid interfaces to be well understood. It is also possible that the properties of the pure melts defined in task 2 will not correspond to the ones of the melt confined between narrow grain boundaries (usually ~0.7 nanometre). For these specific purposes, we will use molecular dynamics simulations of melt-solid interfaces.

4- How mantle melting impacts on its conductivity at geophysical scale?

The issue is how we can **use the microscopic and hand-scale physical properties** deduced from the above tasks **to generate forward mantle electrical models** and how geophysical data could help in discriminating several percolation models. As explain below, this is not only a **problem of scaling** but this task 5 is a **valorisation of** all piece of information collected in the **previous tasks**.

Explaining conductive mantle regions requires i-the identification of a conductive phase, that ii-need to be connected and iii-this interconnection needs to operate over a **volume** of rocks

sufficiently large to be detected by magnetotelluric methods. Then, several regions impregnated with different sort of melts are likely to be vertically juxtaposed and the magnetotelluric answer should be affected. Also, the **geometries of the interconnected volumes of rocks** is critical: it can be layers, spheres, tubes or dykes, horizontal, vertical and so, and all those parameters should finally affect the magnetotelluric signal by generating **electrical heterogeneity** or requiring the introduction of **electrical anisotropy** in the modelling. These issues are critical because they can potentially tell a lot on the processes of melt drainage and flow that are possibly related to deformation processes and melt channelling. P. Tarits (Brest, France), an internationally reputed specialist of MT modelling [6] and a collaborator of the PI [24 p.7], will be involved in this task.

ELECTROLITH impact: A geodynamic picture of volatiles cycling

The Fig 1 below illustrates a simplified picture of volatiles cycles through the mantle as derived from petrological and geochemical literatures. Subduction introduces volatiles into the mantle. The fate and deep cycle of C,H,Cl,F,S volatiles is intimately related to the formation of mantle melts at low fraction that will be the ELECTROLITH focus. By bringing our knowledge on the formation and the impact of those volatile-rich mantle melts at equivalent levels from both petrological and geophysical perspectives, ELECTROLITH will present a global picture on the mantle chemical geodynamics that will challenge the current views such as the widely used TZWF Model. A reconciled perspective of geophysics and petrology is ELECTROLITH milestone. This requires the chemical complexity of mantle volatiles to be addressed at atomic to mantle scale.

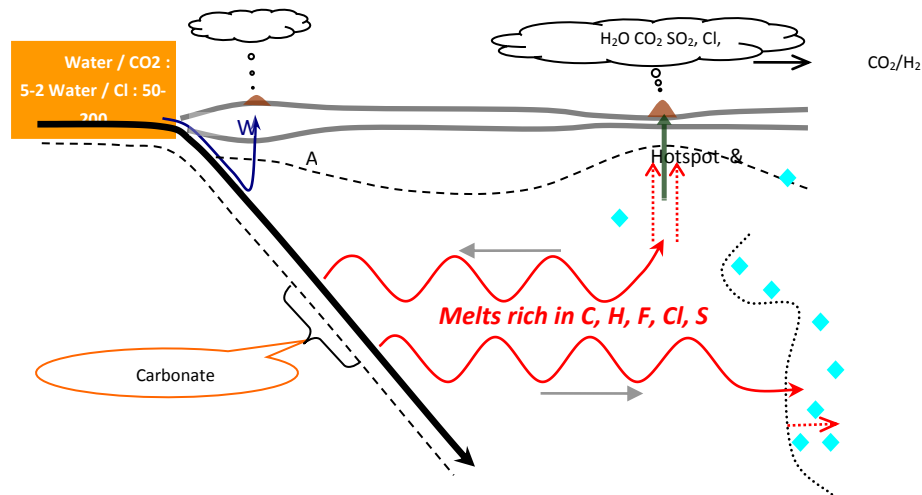


Fig. 1: Schematic drawing of the deep volatiles' cycle showing the role of carbonatite fluids transferring carbon and other elements from the plunging slab (black) to other geodynamic settings. The red zigzagging arrows represent melt flows that should yield high electrical conductivity. Diamond formation (clear blue) and magmatism such as hotspot and MORb are shown as fuelled by carbonatite fluids. The blue line shows the fate of water in subduction that is almost entirely returned to the surface in the earliest stage of subduction via Arc-volcanoes. The grey symbols illustrate shear (arrow: sense) that might channel fluid flows and vice versa. The dashed curve is the lithosphere - asthenosphere boundary.

Resources and feasibility: A 5 years long project

Most laboratory work will be performed at ISTO (PI's lab). The piston cylinders (acquired by the PI during his previous project 2) and the Paterson Press (Engineer in charge, R. Champallier) will be essentially used. The PI may ask access to other European labs (BGI, ETH, LMV) in order to perform specific HP experiments (collaboration). B Guillot (prof. at Paris, LPTL) is an international leader in the field of molecular dynamics calculations [28] on molten rocks and will be co-investigator in tasks 2 and 3. P Tarits, specialized in magnetotelluric data acquisition and treatment, will be involved by the PI in task 4 via scientific collaboration.

The PI is asking for 1 PhD, 2 postdoc contracts (2+2 years). The co-investigator is asking for 1 postdoc contract (1.5 years) on task 2.

[1] Luth R. W. (2003) *Treatise on geochemistry*, 2, 319–361. [2] Wyllie PJ, Huang WL (1976) *Contrib. Min. Petrol.*, 54, 79-107 [3] Hammouda T. (2003), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 214, 357-368. [4] Dasgupta R., Hirschmann M. M., (2006) *Nature*, 440: 659-662. [5] Evans R.L. et al. (2005) *Nature*, 437, 249-252. [6] Tarits P. et al. (2004) *Geophys. Research Letters*, 31, doi:10.1029/2003GL019277. [7] Tofelmier D.A., Tyburczy J. A. (2007) *Nature*, 447, doi:10.1038/nature05922. [8] Gaillard F. et al (2008) *Science*, 322, 1363-1365. [9] Kelbert et al. (2009) *Nature*, 460, 1003-1006. [10] Karato S., (1990) *Nature*, 347: 272-273. [11] Yoshino T. et al. (2006) *Nature*, 443, 973-976. [12] Yoshino T. et al. (2008) *Nature*, 451, doi:10.1038/nature06427. [13] Wang D.J., et al. (2006) *Nature*, 443, 977-980. [14] Evans R.L. (2008) *Science*, 322, 1338-1340. [15] Symonds R. et al (1994) *Volatiles in magmas*, *Reviews in Mineralogy*, 30, 1-66. [16] Aiuppa A, *Chem Geol.* 263, 1-18. [17] Fischer T. P., Marty B. (2005) *Journ. Volc. Geotherm. Res.* 140, 205– 216. [18] Poli S., Schmidt M. W. (2002) *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 30, 207–235. [19] Sleep N. H., Zahnle K., (2001) *J. Geophys. Res.* 106, 1373. [20] Keppler H, Bolfan-Casanova N. (2006) *Water in Nominally Anhydrous Minerals*, *Book Series: Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 62,193-230. [21] Klein-BenDavid O. et al. (2007) *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 723-744. [22] Litasov KD, Ohtani E (2009) *Chem. Geol.* 262, 29-41. [23] Brey et al (2009) *Lithos*, 112, 249-259. [24] *Water in Nominally Anhydrous Minerals*, *Book Series: Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, vol. 62. [25] Hofmann A. W. (2003) *Nature* 425, 24-25. [26] Poe BT et al., *Phys. Earth Plant. Int.* 181 103-111. [27] Bercovici D., Karato S. (2003) *Nature*, 425, 39-44. [28] Guillot B. and Sarda Ph. (2006) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 1215-1230.

6. RECHERCHES EN COURS ET A VENIR

6.1 – ElectroLith (ANR+ERC)

Je résume les activités de recherches que j'encadre dans le cadre du projet ElectroLith. Les travaux de géophysique de terrain et de dynamique moléculaire sont menés par des partenaires brestois (Tarits) et parisiens (Guillot) respectivement.

- **Doctorat M. Massuyeau** : Constituants volatils et thermodynamique des liquides de faible degré de fusion partielle. Encadrant : F. Gaillard, Y. Morizet, B. Scaillet.

L'objectif est une revue et modélisation des données expérimentales sur la fusion du manteau terrestre en présence des constituants volatils CO_2 et H_2O . Cette revue est la première étape d'un long processus de test de cohérence interne d'une base de données importante (Fig.1). La seconde étape est la paramétrisation d'un modèle thermodynamique qui permettra d'extrapoler et d'interpoler ces données expérimentales ponctuelles et donc, difficilement utilisable par d'autres utilisateurs que les pétrologues expérimentalistes. Le résultat en cours d'acquisition est une équation d'état des liquides carbonatés-silicatés, qui sont typiquement formés lors de la fusion partielle en présence de CO_2 et d' H_2O . La paramétrisation est compliquée car ces mélanges sont très non-idéaux parfois marqués par une immiscibilité liquide silicaté-liquide carbonaté. Cette paramétrisation permet aux équilibres redox (diamant-carbonate), aux solubilités de volatils (fluide-magma), aux immiscibilités liquide-liquide et aux équilibres cristal-liquide (tous montrés dans la fig.1 gauche) d'être traités par un seul formalisme. Un premier modèle (Fig.1 droit) est en « moderate revision » à Chemical Geology [ref. 47].

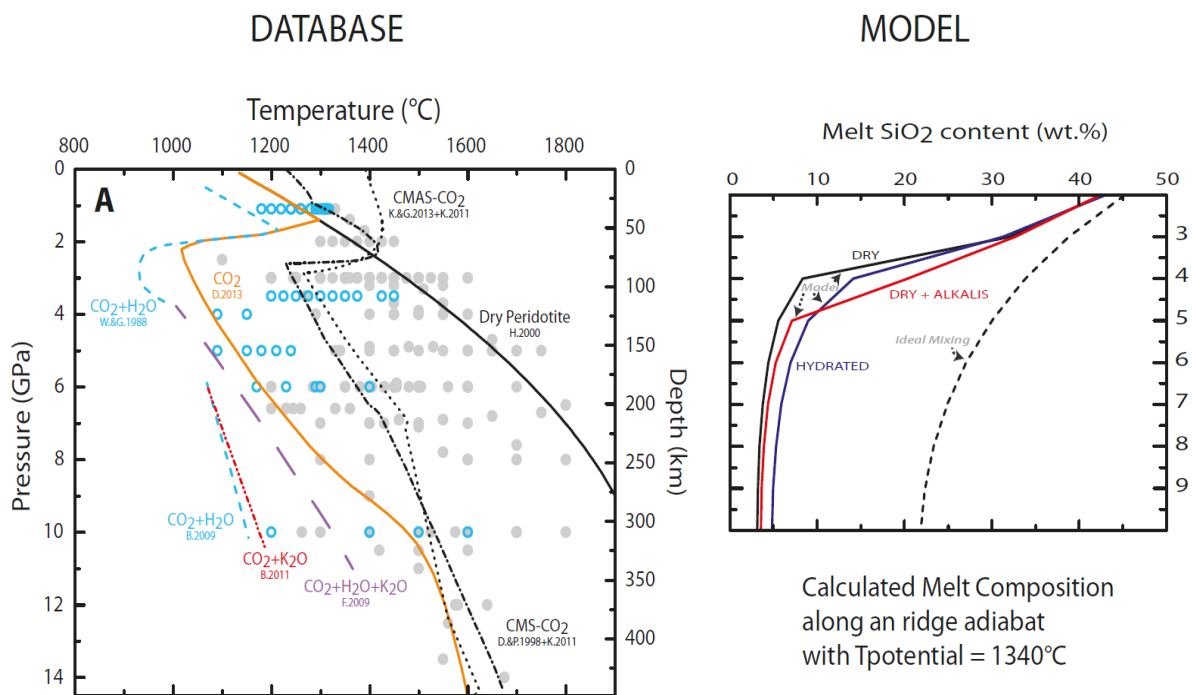


Fig.1. Gauche : Un résumé dans un diagramme P-T des données expérimentales sur la fusion du manteau en présence de CO_2 utilisées pour le modèle avec (i) les courbes de fusion dans

différents sous-systèmes chimiques, (ii) les coordonnées P-T des expériences publiées (cercle bleu : avec H₂O ; rond gris : anhydre). Droit : Calcul de l'évolution de la composition chimique des liquides de fusion partielle suivant un trajet adiabatique sous les rides médio-océaniques. On peut voir que la composition est de type carbonatite (SiO₂<15%, CO₂>30%) pour une profondeur >120 km, et évolue de façon très discontinue vers des basaltes entre 100 et 50 km sous les rides. [47].

- **Doctorat D. Sifré** : Constituants volatils et conductivité électrique du manteau. Encadrant F. Gaillard, B. Scaillet.

C'est une thèse expérimentale. Après la mise en place d'un protocole unique de mesure de conductivité électrique en piston cylindre sur des liquides riches en CO₂ et H₂O dont les premiers résultats sont publiés dans la revue Nature [40] (Fig.2), le projet de David Sifré s'oriente à présent vers des systèmes en fusion partielle. Les conductivités des magmas peuvent être reliées à d'autres propriétés de transports de ces liquides telles que la diffusion et la viscosité, ce qui fait l'objet d'un papier à Chemical Geology [ref. 43]. In fine, ces mesures servent à l'interprétation des observations géophysiques sur la conductivité électrique du manteau terrestre qui montrent des discontinuités dans plusieurs environnements géodynamiques clefs dépassant la conductivité des péridotites solides (figure 2).

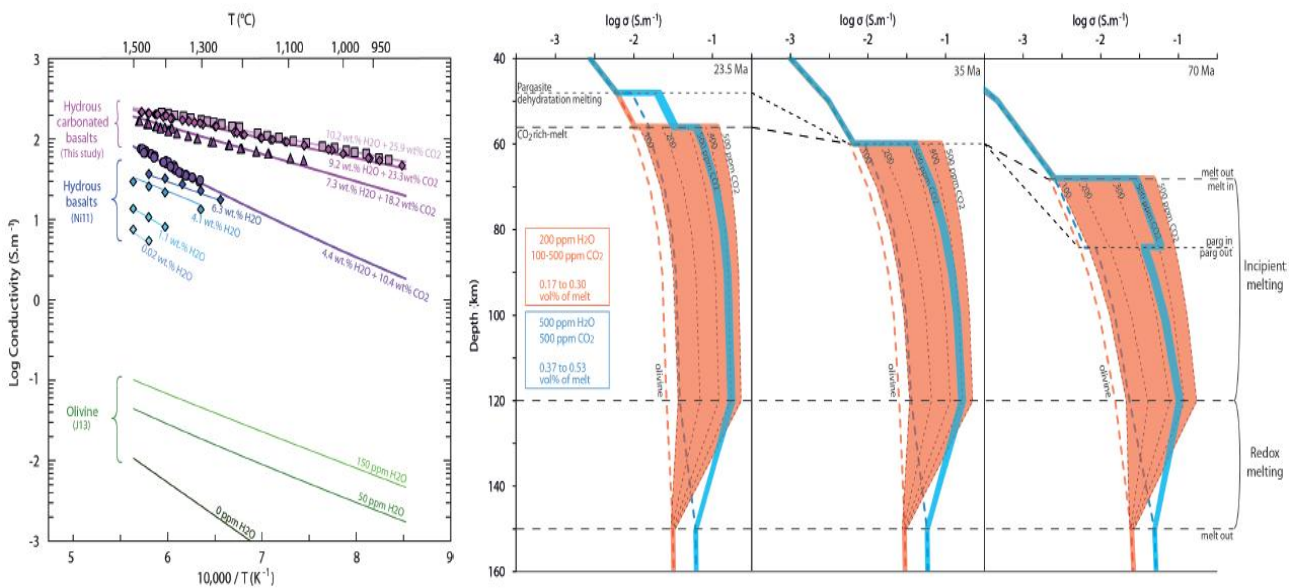


Fig.2. Gauche : Mesures expérimentales des fortes conductivités électriques des liquides magmatiques riches en H₂O (hydrous basalts) et riches en CO₂ (hydrous carbonated basalts). Droit : Calculs, à partir des données expérimentales (fig. gauche), de profils de conductivité sous des lithosphères océaniques d'âges variables définissant la « Low Velocity Zone » électrique. D'après ref. [40].

- **Doctorat de Leila Hashim** : Mobilité des liquides de faible degré de fusion partielle et leur impact sur la rhéologie du manteau. Encadrant : F. Gaillard, B. Scaillet. Collaborateur : E. Le-Trong, S. Hier-Majumder. Thèse sur l'expérimentation et modélisation de l'impact de faible taux de fusion sur la rhéologie de manteau. Leila travaille actuellement sur le point obscur de la rhéologie du

manteau : la taille de grain. Ce paramètre clef est un peu galvauder par la communauté qui s'est beaucoup concentrée sur les défauts ponctuels ou linéaires et les différents plans de glissement activés lors du fluage de de l'olivine. L'influence de la présence de liquide aux joints de grains est aussi débattue, l'inconnu étant la capacité de faible quantité de liquide à mouiller l'ensemble des joints de grains du manteau (Fig.3). Les récents efforts de Leila portent sur ces deux points : taille de grains (loi de croissance) et influence de faibles taux de fusion. Durant la première moitié de thèse, Leila a publié dans la revue EPSL [36] les expériences et calculs sur l'impact de la fusion sur la rhéologie, les propriétés sismiques et électriques de la croûte continentale épaissie sous le Tibet. C'est la suite de son stage de Master 2 réalisé avec moi.

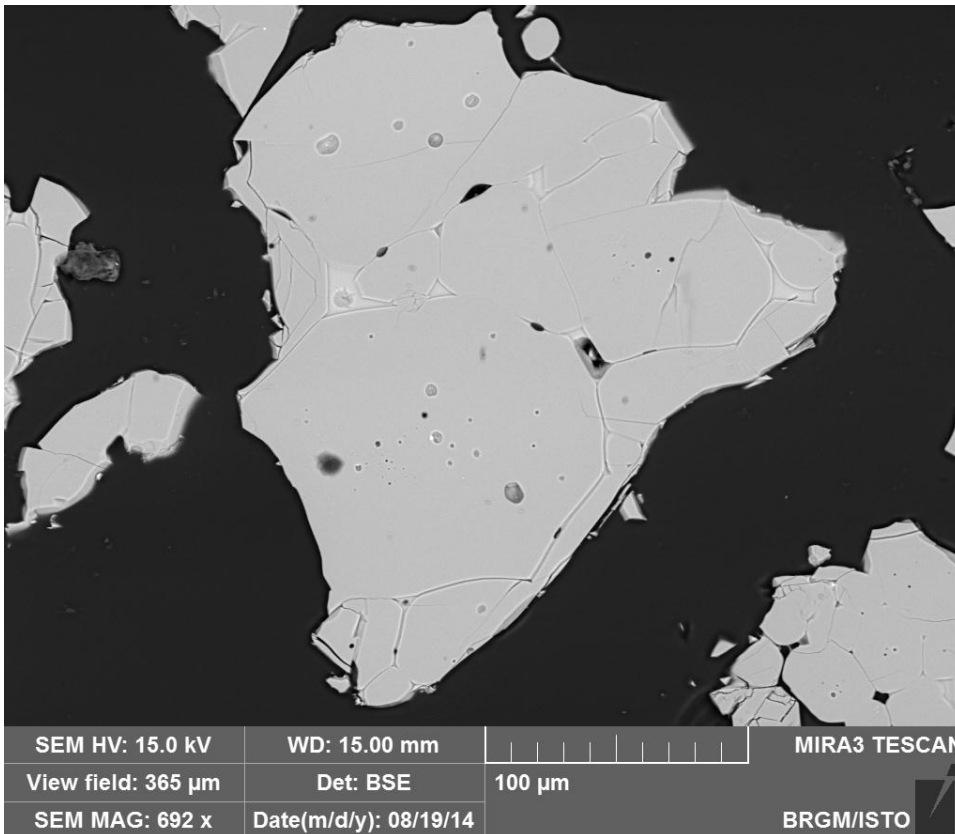


Fig.3. Image MEB, d'expérience de croissance de grains d'olivine en présence de faible fraction de liquide basaltique. Cette photo montre également la forte capacité du liquide présent en faible fraction à mouiller tous les joints de grains.

Expérience sur olivine de San Carlos + basalte à 1250°C, 0.5 GPa, 15 jours ; taille de grains initiale : 5-15 μm.

- **Post-Doctorat E. Gardes** : Transports ioniques dans l'olivine et connectivité des liquides en faible fraction dans l'olivine. E. Gardes a obtenu un poste CNRS (Caen) en section physique après moins d'1 an de travail avec nous. Un papier est en révision à G3 [ref. 46] sur la conductivité de l'olivine hydratée. Le modèle est unique et très apprécié car il fait l'effort de réconcilier à l'aide d'arguments physiques, statistiques et expérimentaux une base de données sur laquelle régnait la plus grande confusion. Le modèle est robuste et sera sûrement très utilisé par la communauté (fig.4.).

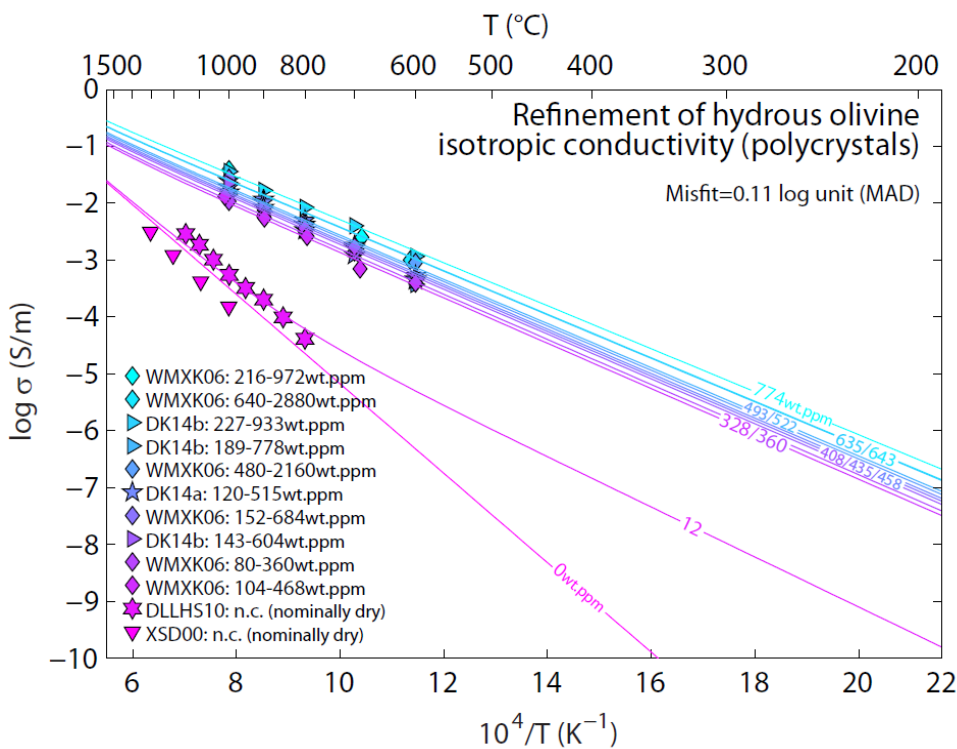


Fig. 4.

Le modèle de Gardès et al. [46] de conductivité électrique de l'olivine confrontée aux données expérimentales en fonction de la température. Le même modèle existe pour les différents axes cristallographiques de l'olivine.

- **Post-Doctorat M. Laumonier** : Effet de l'eau sur la conductivité électrique des liquides silicatés.

Des résultats des très haute qualité obtenus en 7 mois. Une partie est acceptée à Chemical Geology [ref.44]. Une autre sera publié plus tard avec d'autres mesures obtenues par D. Sifré. La figure 5 ci-dessous montre l'inégalable puissance des résultats expérimentaux sur l'effet de l'eau sur la conductivité des dacites ici appliqué au district de Unturuncu, Bolivie. Nous pouvons donner des informations concrètes sur les teneurs en eau des immenses réservoirs magmatiques identifiés à 30 km de profondeur. Les teneurs en eau allant de 7 à 12 wt%, suivant la charge en cristaux (de 0 à 75%) sont déduites des valeurs de conductivités électriques. Ces conclusions sont acceptées à Chemical Geology ; avec du recul, cela mérite d'être publié dans des journaux à très fort impact.

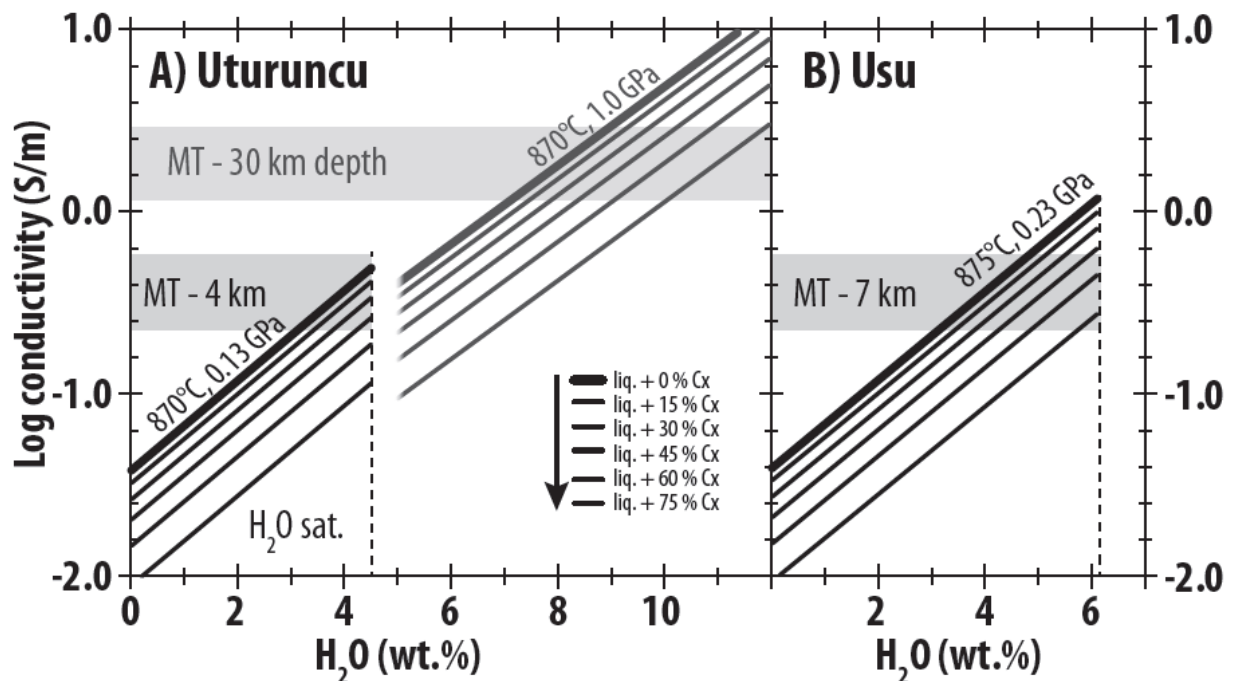


Fig. 5. Des anomalies de conductivités électriques à profondeur crustale dans la région de Uturuncu sont interprétées par nos modèles de laboratoire en termes de teneur en eau pré-éruptive.

- Post-Doctorat Y. Moussallam** : Solubilité du CO₂ et de l'H₂O et structure moléculaire des kimberlites investiguées par spectroscopie RMN et mesures de viscosité. *Des résultats exceptionnels et de hautes qualités obtenues sur ces liquides magmatiques uniques (gisement à diamants), intermédiaires énigmatiques entre basaltes et carbonatites. Nos premiers efforts portent sur la définition des solubilités en CO₂ et H₂O dans ces liquides énigmatiques [ref. 48, figure 6]. L'étude aussi révèle que le CO₂ polymérise fortement ces liquides (i.e. dépolymérisation pendant le dégazage et la remontée de ces magmas) ; les conséquences en termes de viscosité seront mesurées in situ à l'ESRF (12/2014). Le tout fournira de quoi publier dans des revues à très fort impact les implications sur la dynamique éruptive des kimberlites et le contrôle rhéologique sur l'accumulation de magmas dans la « Low Velocity Zone » au sommet du manteau supérieur.*

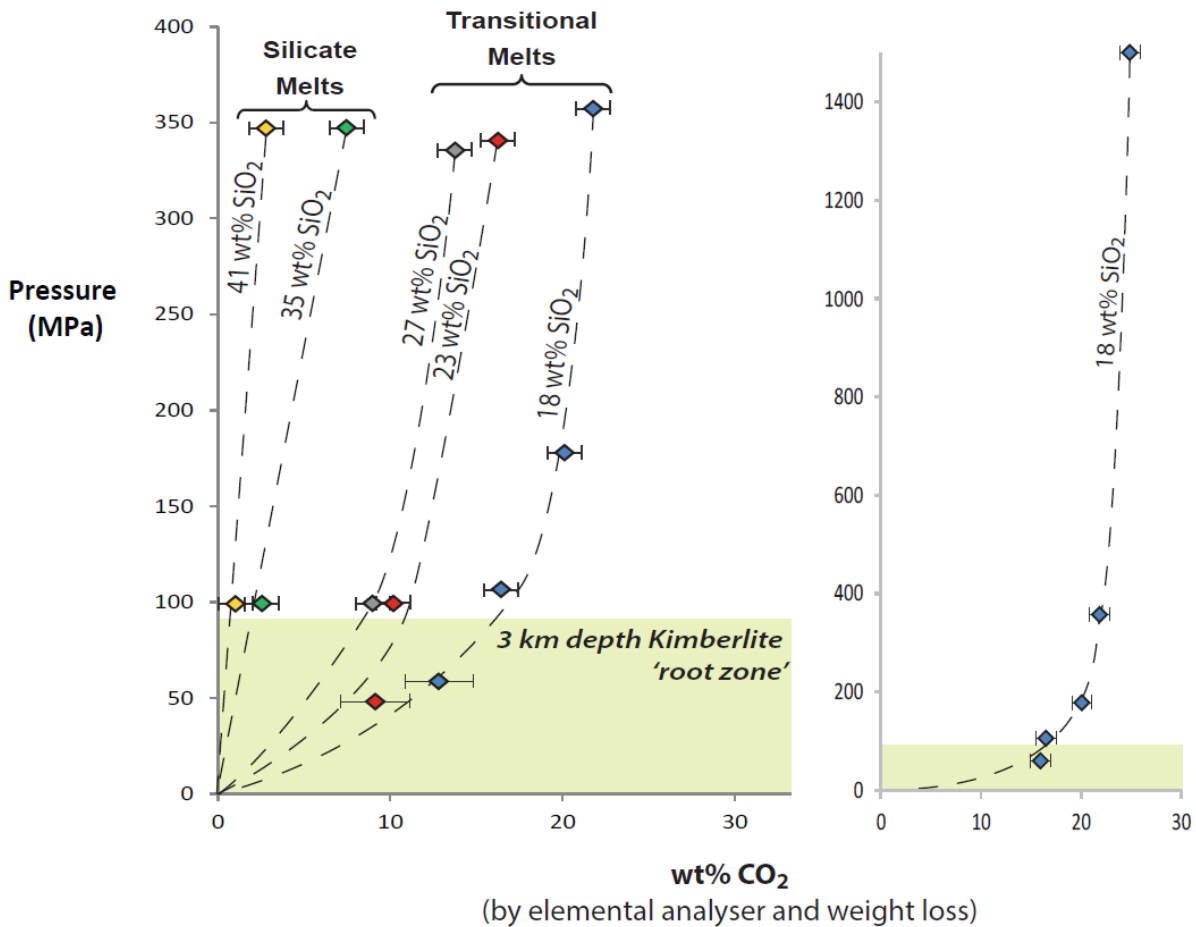


Fig.6. Mise en évidence par des expériences à hautes pressions de la solubilité exceptionnellement élevée du CO₂ dans les liquides dits « transitionnels », c'est-à-dire intermédiaires en composition entre les carbonatites et les basaltes.

6.2 – Volatils magmatiques : cycles terrestres et extra-terrestres.

Les constituants volatils remplissent les enveloppes externes des systèmes planétaires et jouent un rôle clef dans la régulation des climats, l'humidité des atmosphères, la chimie des eaux de surfaces, ou encore, la mise en place de conditions propices au vivant. Les magmas, concentrant les volatils lors de la fusion partielle et étant favorisés par leur présence en profondeur, jouent et ont joué un rôle prépondérant dans l'abondance, la distribution et les transferts de volatils entre les sphères internes et les sphères externes des planètes. Dans cet esprit, je mène une activité de modélisation des transferts de volatils magmatiques et leurs variations séculaires (hadéen, archéen, moderne [18,19,28-30,33-35,38,39,41]). Tout en étant fortement pluri-disciplinaire et à très large audience, cette activité demande des compétences et connaissances très spécifiques sur la thermodynamique des magmas et des volatils, et leurs relations avec le potentiel redox. Je prépare sur ce dernier thème un papier de revue qui s'intitulera « Redox Geodynamics », soit un bilan sur l'état redox des magmas et de leurs zones sources depuis les premiers stades d'accrétion au présent, en identifiant les contrôles géodynamiques (subduction, refroidissement du manteau...). *In fine*, il est possible que ce sujet « Géodynamique des volatils sur Terre et ailleurs » devienne le cœur d'une future demande de financement à l'Europe.

7. REGIMES DE FUSION DU MANTEAU ET GEODYNAMIQUE EVOLUTIVE DU COUPLE LITHOSPHERE-ASTHENOSPHERE

7.1. Histoire des idées : de la pétrologie des systèmes simplifiés à la dérive des plaques

Dans les années 60-70, sous l'impulsion des expérimentalistes D. Eggler et P. Wyllie, la communauté découvre le rôle critique des constituants volatils que sont le CO₂ et l'H₂O sur la dynamique de fusion des roches du manteau. La présence de quelques centaines de parties par million (ppm) de CO₂ permet la formation de liquide magmatique plusieurs centaines de degrés en dessous du solidus sans CO₂. La première complication étant que le liquide formé en présence de CO₂ est carbonaté, et non pas silicaté ; cela pose la question de la continuité du processus de fusion qui produit des carbonates liquides à faibles teneurs en silice comme premiers jus et des silicates liquides à faibles teneurs en CO₂ lors d'une fusion à des températures supérieures au solidus sans volatil. La deuxième complication étant que seules de faibles fractions de liquide sont formées (<1%) car les quantités de CO₂ (et d'H₂O) présents dans les roches du manteau sont supposées faibles ; la question de teneur en carbone du manteau reste irrésolue ainsi que celle de la mobilité de ces liquides produits à faibles taux de fusion.

Cantonné dans une stratégie visant à caractériser les systèmes synthétiques, analogues simplifiés des assemblages du manteau, le débat reste quelque peu coincé dans une ornière où la priorité reste d'expliquer les observations expérimentales et leurs divergences. Les implications géochimiques et géophysiques sont un peu perdues de vue et si quelques tentatives de passerelles transdisciplinaires sont proposées (Eggler, 1976 ; Green and Lieberman 1976), le style de communication repose sur un jargon excessivement technique et pétrologique qui ne touche pas les communautés autres que celle de la pétrologie.

Avec les travaux de D. Green, proposant fin des années 80 des études affrontant la complexité chimique du système manteau terrestre (système naturel avec mélange H₂O-CO₂), le message commence à traverser les barrières disciplinaires. La production de liquides carbonatés dans le manteau n'est plus une curiosité, mais elle est intégrée dans un schéma général impliquant la genèse des basaltes de rides ou de points chauds et le lien avec la métasomatose du manteau. La communauté géochimique (Hauri et al., 1993) et géodynamique (McKenzies, 1989 ; Hunter and McKenzies, 1989) s'approprie davantage le sujet et l'intègre dans ses schémas de pensée. Mais pour les implications des faibles taux de fusion sur la géodynamique du manteau, cela n'impliquera que des pionniers éclairés tel que Dan McKenzie et ses collaborateurs.

Après une intermittence des recherches sur le carbone profond, éclipsée par l'obnubilant rôle de l'eau sur la dynamique de fusion et de cristallisation des magmas, et sur l'explosivité du magmatisme d'arc, la pétrologie des roches mantelliques carbonatées (peridotite et éclogite) est ré-investiguée au service de la question du cycle profond du carbone (Hammouda, 2004 ; Dasgupta et al., 2004). Un nouveau cycle de recherche sur le carbone mantellique démarre et ne s'est jamais arrêté. Trente ans après Eggler ou Green et Lieberman (1976), ce nouveau cycle

ressort les discussions sur le lien entre fusion du manteau en présence de CO_2 et la présence de la « Low Velocity Zone », LVZ, à la base de la lithosphère : C'est Presnall et al (2004 et 2011), qui refait état des similitudes entre la géométrie de la LVZ et la topologie des relations de phases des péridotites carbonatés. Leur démonstration repose sur l'étude des systèmes CMAS (calcium-magnésium-aluminium-silicium). Dasgupta et Hirschmann (2006) tente dans Nature de faire parler des relations de phase du manteau carbonaté à la communauté géophysique qui l'avouera quelques années plus tard (Evans, 2008), n'a pas noté l'existence de ce papier. Dans tous ces exemples, il s'agit de papiers qui (re)discutent la pétrologie de la fusion des systèmes simplifiés en présence de CO_2 . Comme beaucoup de papiers sur le sujet, les pétrologues parlent aux pétrologues sur l'importance de leurs observations pour expliquer ce que d'autres, les géophysiciens entre autres, observent depuis longtemps et cherchent à expliquer. Tous ces papiers manquent de repères physiques et géodynamiques pour que le message soit reçu par les géophysiciens. Il fallait traverser les disciplines et parler un langage qui traduise la pétrologie de fusion du manteau carbonaté en signal géophysique.

En 2008, fort de développements expérimentaux que je mène depuis 5 ans sur le sujet, dans Gaillard et al (2008), je parle du CO_2 et de son impact sur la géodynamique du manteau supérieur aux géophysiciens en fournissant des données physiques sur la conductivité électrique des carbonatites. A l'occasion de ce papier, les géophysiciens assimilent que la fusion du manteau fabrique des liquides carbonatés parce que je montre que ce processus doit donner un signal très fort sur la conductivité électrique du manteau. Six ans après, dans Sifré et al. (2014), l'effort reliant la complexité de la fusion du manteau en présence de CO_2 et H_2O et le signal électrique est bien plus abouti et le tout est rassemblé dans un schéma géodynamique complet qui permet de capturer les notions de limite lithosphère-asthénosphère en domaine océanique. C'est en effet en domaine océanique que les données géophysiques sur la limite lithosphère-asthénosphère sont les plus fournies et les plus précises. La conclusion implicite de ce papier, soulignée par Evans dans son News and Views, c'est le rôle clef du CO_2 dans la dynamique de fusion de l'asthénosphère sous les plaques rigides et sa possible implication dans la dynamique de fluage de l'asthénosphère. Le dessous des plaques ainsi révélé offre une passerelle entre pétrologie et géodynamique (voir annexe n°1).

Je propose ci-dessous une extension du papier Sifré et al. (2014) aux autres domaines géodynamiques plus âgés tels que les systèmes continentaux phanérozoïques et archéens ; je propose aussi une discussion sur les évolutions séculaires du régime de fusion du système lithosphère-asthénosphère. Les implications sont (i) pétrologiques, sur la rareté des magmas alcalins, (ii) géochimiques, sur l'état redox des magmas depuis l'archéen jusqu'au temps phanérozoïque et les implications sur le dégazage du carbone depuis le manteau vers l'atmosphère, et (iii) géodynamique puisque je conclus que la LVZ, qui marque le toit de l'asthénosphère, probablement convective, ne pouvait exister à l'Archéen.

7.2. Le diagramme de phase péridotite + CO₂ + H₂O et les différents régimes de fusion

Le diagramme de phase d'une lherzolite en présence de CO₂ et H₂O est illustré dans la figure 7.1. Les champs colorés délimitent le domaine de fusion partielle en présence de CO₂ seul (rouge) et en présence d'H₂O + CO₂ (bleu). Dans les deux cas, le système est sous-saturé en vapeur. En l'absence de CO₂ (et d'H₂O), la fusion du manteau n'est permise que pour des températures supérieures au solidus sans volatil marqué en vert. Notez, qu'il s'agit-là de très haute température.

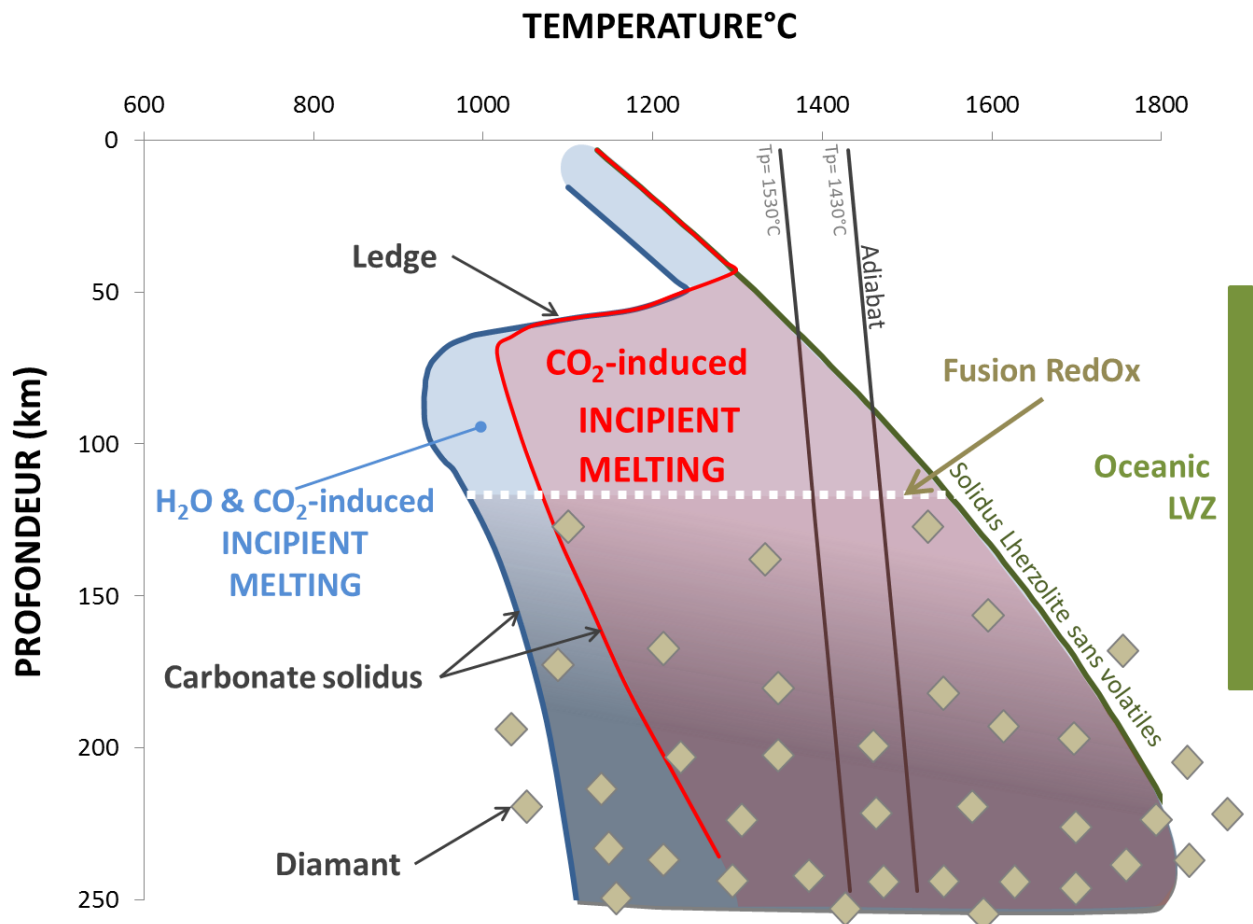


Fig. 7.1. Les courbes de début de fusion de péridotite sans volatils et en présence de CO₂ et CO₂+H₂O. Deux adiabats sont montrés correspondant à deux températures potentielles : 1350 et 1430 °C déduits des travaux de Falloon et al. 2006 pour le magmatisme de ride et/ou de point chaud. Le champ rempli de losange désigne le domaine où les diamants sont stables au détriment des carbonates. D'après les travaux récents et pour un état d'oxydation du manteau « normal » la fusion incipiente ne se produit pas plus profondément que 200 km.

La présence de CO₂ permet à la fusion d'opérer dans tout le champ P-T du manteau asthénosphérique sauf pour quelques régions très froides du manteau, notamment sous les cratons Archéens (voir 7.2.) ; En contraste, pour un système sans volatil la fusion n'est permise que sur un champ de pression-température très étroit, et très chaud.

L'opposition fusion en présence vs. en absence de volatils n'a pas beaucoup de sens géologique. Les volatils H et C sont toujours présents dans le manteau en concentrations faibles (de la dizaine à la centaine de parties par million, ppm). Leur présence est donc critique dans un

régime de faible taux de fusion (<2%), puisque ce régime produit des liquides très riches en CO₂ et en H₂O, préservant des activités fortes pour ces deux constituants. La présence de petite quantité de volatils devient négligeable dans un régime à fort taux de fusion (>2%) puisque les constituants CO₂ et H₂O sont dilués dans le liquide rendant leurs activités thermodynamiques quasi-nulle. On a donc deux régimes de fusion qui forment cependant un continuum:

- 1- **Un régime à faible taux de fusion** qui produit des liquides très riche en CO₂ et enrichi dans une moindre mesure en H₂O. Ces liquides sont aussi appauvris en constituants silicatés : ce sont les carbonatites, kimberlites, mellilites, nephelinite, basanites, basaltes alcalins. Cette fusion se produit dans l'immense espace P-T coloré de la figure 7.1. et elle concerne l'ensemble du manteau supérieur ou manteau asthénosphérique. Dans ces conditions de faibles taux de fusion, la perméabilité du système est faible, rendant la ségrégation et extraction des liquides impossibles (Faul et al., 2001). Les forces de tension de surface qui sont prépondérantes aux faibles perméabilités vont aussi dans le sens de la rétention du liquide. Je propose donc de parler de régimes de **fusion-rétention**. Je mets ici toutefois un bémol puisque le comportement des liquides riches en CO₂ et H₂O, ie. à faibles viscosités-densités, restent à définir en terme de vitesse d'extraction (McKenzie, 1989 ; Gregoire et al., 2006), il s'agit d'un objectif poursuivi par ElectroLith.
- 2- **Un régime à fort taux de fusion** produisant des liquides à faibles teneurs en volatils et riche silicate : ce sont des basaltes. Cette fusion se produit dans un espace P-T très restreint, qui est supérieur au solidus sans volatil. Ce n'est que sous les rides et les points chauds que de telles conditions sont atteintes. Quelques degrés Celsius au-dessus du solidus sans volatil (ligne verte dans fig. 6.1.) suffisent à générer des taux de fusion élevés (5-15%). On sait que pour de telle perméabilité, le liquide ségrégue et est extrait rapidement de la zone de fusion pour être canalisé vers la surface et les points de volcanisme. Je propose donc de parler de régimes de **fusion-ségrégation**.

7.3. La limite lithosphère-asthénosphère des océans aux cratons : une couche globale de fusion partielle ?

La figure 7.2 montre trois types de géothermes étant du plus chaud au plus froid: océanique, continental et cratonique. Chacun de ces géothermes est représenté par une zone dans une espace P-T. La profondeur à laquelle chacun de ces géothermes croise le solidus du manteau en présence de CO₂ est très variable et s'échelonne de 35 à 750 km sous les océans, la profondeur augmentant avec l'âge de la croûte océanique, de 75 à 130 km sous les continents phanérozoïques et au delà de 130 km sous les cratons archéens.

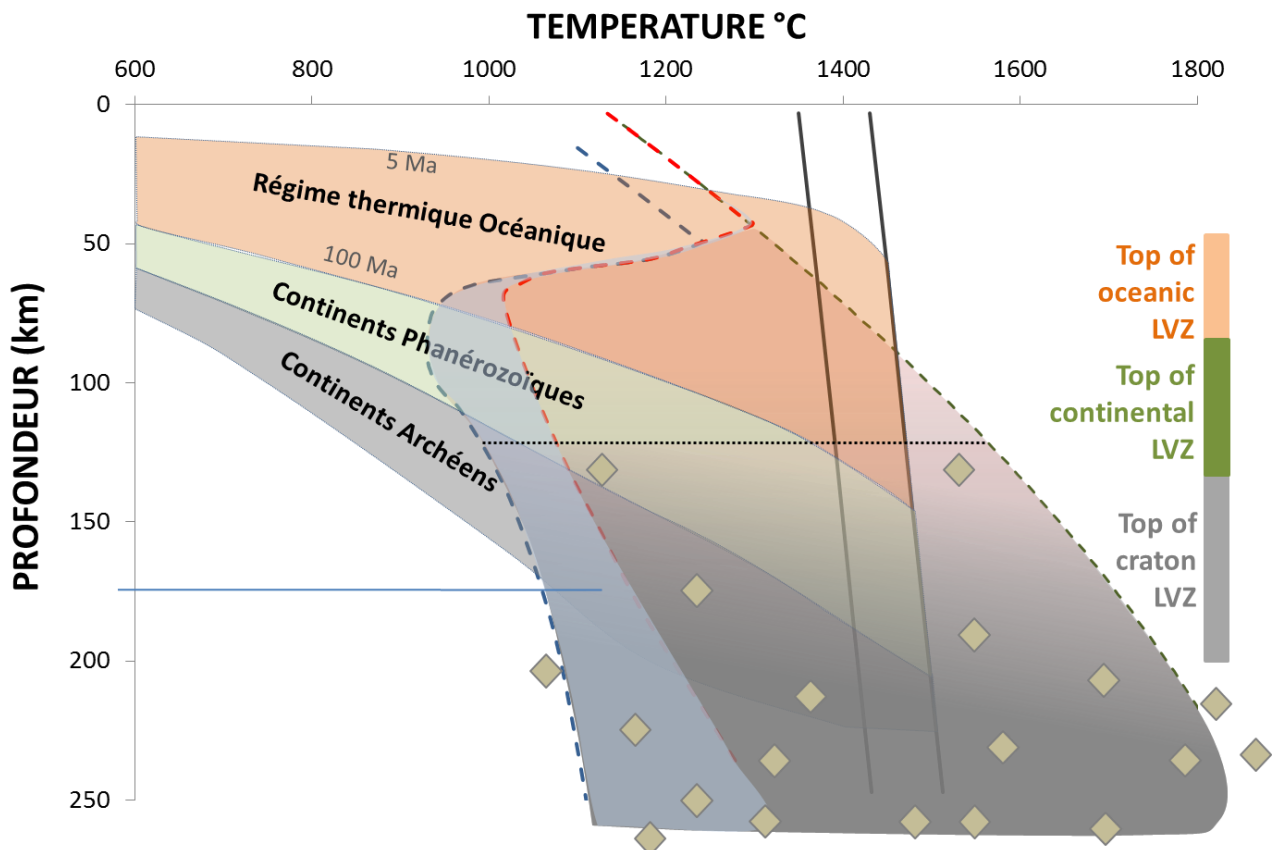


Fig. 7.2. Les courbes de début de fusion de péridotite sans volatils et en présence de CO_2 et $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ confrontées aux gradients géothermiques sous les domaines océaniques et continentaux. Deux adiabats sont montrés correspondant à deux températures potentielles : 1350 et 1430°C déduits des travaux de Falloon et al. 2006 pour le magmatisme de ride et/ou de point chaud. Le champ rempli de losanges désigne le domaine où les diamants sont stables au détriment des carbonates. D'après les travaux récents et pour un état d'oxydation du manteau « normal » la fusion incipiente ne se produit pas plus profondément que 200 km.

Comme nous le soulignons dans Sifré et al (2014), la profondeur à laquelle les géothermes océaniques croisent le début de la fusion-rétention (ie. en présence de CO_2) correspond parfaitement à la profondeur du toit de la « Low Velocity Zone » océanique, LVZ, que certains désignent aussi comme la limite lithosphère-asthénosphère (Schmerr, 2011). Je prolonge ici la comparaison en domaine sous continental où les géothermes croisent le début de la fusion rétention aux profondeurs auxquelles les géophysiciens ont depuis longtemps observé le toit la LVZ continentale (Fisher et al., 2010). Enfin, sous les cratons, où une LVZ est rarement claire, et si elle existe, elle se trouve dans une gamme de profondeur allant de 150 à 220 km, la figure 7.2 nous montre que c'est également à des profondeurs supérieures à 130 km que la fusion-rétention sera possible, et encore, à ces mêmes profondeurs, les conditions redox ne sont pas favorable à la forme oxydée du carbone nécessaire pour permettre la fusion-rétention. Sur la base d'un diagramme de phase, il est donc possible de prédire les observations géophysiques sur la

profondeur de la LVZ suivant différents domaines géodynamiques, et, nous voyons que sous les cratons, la fenêtre de fusion-rétention est fermée par la stabilité du diamant, empêchant la forme carbonate liquide. La fusion du manteau sous les cratons est donc attendue difficile voire impossible à une échelle visible par la géophysique. Nous ne pouvons à ce stade exclure la possibilité de la fusion dans l'asthénosphère sous les cratons, il y a en effet l'existence des kimberlites et leurs xénolites qui témoignent de faibles taux de fusion dans ces régions, mais elle doit être localisée, restreinte à des zones particulièrement enrichies en oxygène.

Quelles limites et quelles questions restent en suspens ?

La description-discussion de la figure 7.2 amène le schéma géodynamique 7.3. Dans ce schéma géodynamique, le continuum fusion-ségrégation → fusion-rétention est déroulé depuis les rides jusque sous les cratons et le parallèle entre la région où se produit la fusion rétention et la zone de LVZ est manifeste. La conclusion majeure est donc que la limite lithosphère-asthénosphère est marquée par le toit de la LVZ qui est la zone de fusion du manteau liée à la présence de CO_2 . Cette conclusion reste une hypothèse qui sera discutée, réfutée et/ou réhabilitée car il reste des trous dans ce modèle. **Quelle fraction de liquide et quelle teneur en CO_2 sont nécessaires** pour rendre le signal visible par les méthodes sismiques ? La question déchire la communauté scientifique. Il me semble que nous avons apporté suffisamment de garantie sur le signal électrique qui paraît être compatible avec la fusion-rétention tant les liquides riches en CO_2 sont conducteurs. Pour ralentir de façon importante (quelques pourcents) les ondes S dans la LVZ, il faut (i) un taux de fusion de l'ordre de quelques pourcents, ou (ii) un liquide qui mouille très bien les grains de la roche formant non pas des tubes sur les arêtes des grains, mais plutôt des films mouillant tous les contacts grains-grains.

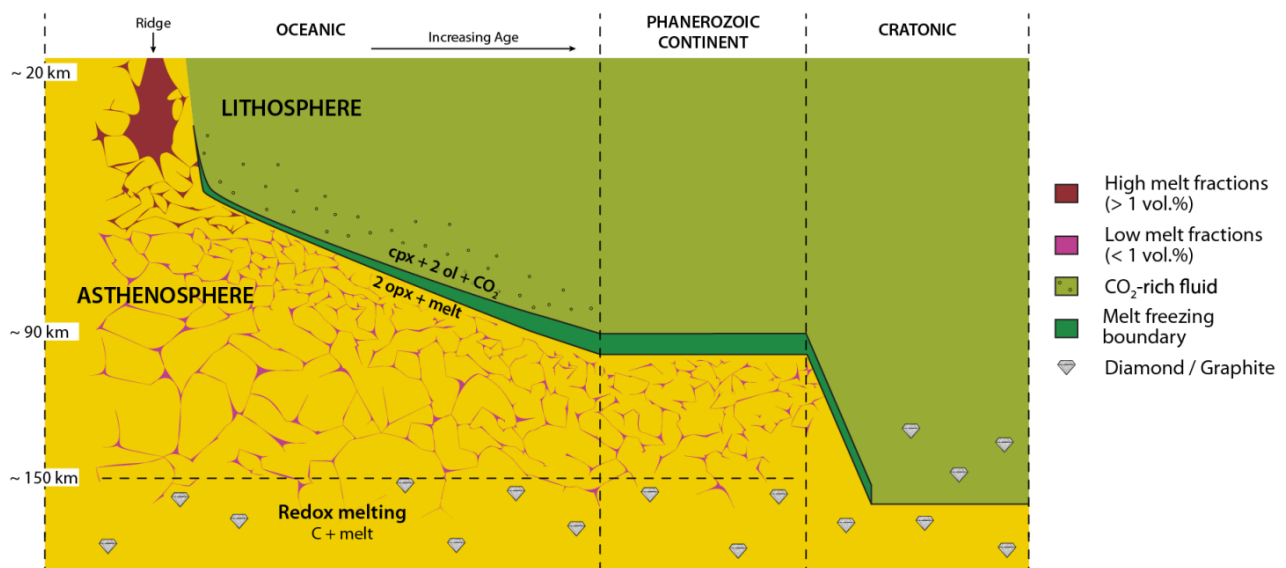


Fig. 7.3. La fusion partielle dans la « Low velocity zone » depuis les rides jusque sous les continents. Sous les cratons cette fusion est interrompue par la réaction de Redox melting.

La condition (i), un taux de fusion de l'ordre du pourcent, est reliée à la question de 1- la quantité de carbone du manteau, 2- la température dans la LVZ et 3- la possibilité d'accumulation

de liquide de faible taux de fusion le long d'horizons. Les estimations de teneur en carbone du manteau océanique varient d'un facteur 100 comme il est résumé par Cartigni et al (2008) et confirmé par les nouvelles estimations (Helo et al. 2011; Okomura and Hirano 2014). Vu que les basaltes qui arrivent en surface ont dégazé leur CO₂, il est impossible de déterminer la teneur en CO₂ de leur zone source sans obtenir des résultats très « model-dependent » d'où la divergence des estimations. Il est possible que le manteau appauvri ne contienne que 30 ppm CO₂ et que le manteau enrichi en contienne 2000 ppm avec tous les intermédiaires possibles (Marty, 2012) et sachant que les proportions et la distribution du manteau enrichi-appauvri en profondeur reste mal définies. Face à une telle variabilité, je conclus que « oui », il est possible qu'il y ait suffisamment de CO₂ pour générer suffisamment de liquide dans la LVZ : de l'ordre de 0.5-1 % de liquide riche en CO₂ et sous-saturé en SiO₂. Ces liquides mouillent très bien les grains d'olivine (Hunter et McKenzies, 1986). L'autre façon de stabiliser la fusion à un degré de l'ordre du pourcent dans la LVZ est de considérer des températures hautes. Si on admet que le toit de la LVZ marque une température de ~1300-1350°C alors les liquides formés tendent à assimiler des constituants tel que l'orthopyroxene, formant des liquides relativement riches en silice (30-40%) et contenant de l'ordre de 10% de CO₂. Ce sont des néphélinites-mellitlites-basanites qui sont probablement les liquides parents des magmas produits par les volcans océaniques de type petit-spots (Hirano et al., 2006) ou encore des magmas de type Chaines des Puits et les autres analogues du volcanisme périalpin européen, voire celui des Canaries, du Haut Atlas etc.... Ces liquides peuvent former de l'ordre de 0.5-1 % de fusion partielle même pour de modestes teneurs en carbone du manteau. Les phénomènes de ségrégation, compaction et accumulation de liquide peuvent permettre la formation de couches enrichies en liquide indépendamment des questions de teneurs en carbone du manteau et de température comme le montre par simulation numérique les travaux de Grégoire et al (2006) : dans une colonne de fusion partielle, les liquides, moins denses, tendent à monter, mais la vitesse de remontée est fonction de la viscosité (η), la différence de densité solide-liquide ($\Delta\rho$) et le taux de fusion, cad. la perméabilité (Φ), avec une relation de proportionnalité:

$$v \approx (\Delta\rho \times \Phi) / \eta \quad 7.1$$

Sakamaki et al. (2013), voir figure 7.4. par un jeu de mesure de densité/viscosité mesurées in situ a P-T suggère que les co-variations des paramètres de l'équation 7.1 avec P et T peuvent mener à une accumulation de liquide à une profondeur de 80 km. Le mécanisme étant des vitesses de remontées différentes suivant la pression. Dans leur analyse, Sakamaki et al. ne considère que des liquides basaltiques qui ne sont cependant pas stable à de telles profondeurs. Nous allons donc tester l'hypothèse d'accumulation de liquide dans la LVZ par des mesures in situ (3 GPa- T>1300°C) de viscosité-densité sur des liquides riche en CO₂ et variablement sous-saturé en silice à l'ESRF en décembre 2014.

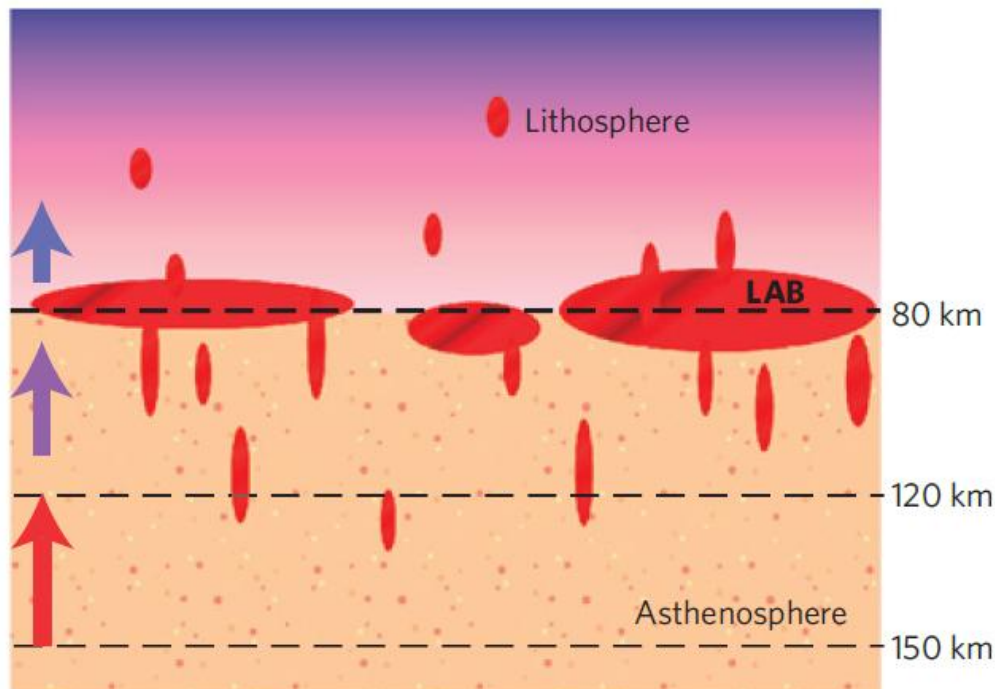


Fig. 7.4. Tirées de Sakamaki et al (2013) La fusion partielle dans la « Low velocity zone » et l'accumulation de liquide à l'interface lithosphère-asthénosphère causée par des variations de vitesse de remontée du liquide suivant la pression (changements de densité et de viscosité).

La condition (ii), des liquides qui mouillent les faces grain-grain et pas uniquement les arrêtes, est débattue. D'après les mesures d'angle de mouillage olivine-liquide de Hunter and McKenzie (1989), 28° , les carbonatites sont reconnus comme les mieux à même de mouiller les grains, bien mieux que les basaltes. Est-ce suffisant pour en faire des liquides qui mouillent les interfaces et ralentissent les ondes S ? Ça dépendra encore une fois des teneurs en carbone du manteau. Ensuite, la théorie même des angles de mouillages est questionnée par les travaux de Garapic et al (2013). Ces derniers reportent des mouillages parfaits même pour des fractions de liquides inférieures au pourcent. Il y a donc débat entre le groupe de Kohlstedt et frondeurs Faul et consor. Le fait est que sur un total de 10 000 grains, ce qui correspond au rendu typique d'un échantillon expérimental avec des grains de $20 \mu\text{m}$, l'imagerie fine à l'aide de la microscopie électronique ne révélera que l'analyse détaillée de 3 à 10 contacts grain-grain. Faute de pouvoir appliquer des statistiques adéquates, c'est donc l'utilisateur qui est juge de décider ce qui est représentatif de l'échantillon. La mesure 3D étant difficile, le passage 2D à 3D est donc interprétatif. Bref, le débat est en suspens, et on espère, dans le cadre de la thèse de Leila Hashim, apporter quelques observations qui permettront des avancées franches (cf. fig.3 p. 41).

7.4. La limite lithosphère-asthénosphère de l'Hadéen à demain

Nous n'avons que peu de certitude sur la géologie de la Terre primitive. Il ne reste de l'Hadéen que des zircons et de l'Archéen que quelques cratons. Quel style de géodynamique à l'archéen et en quoi se rapproche-t-il de la géodynamique actuelle ? Quel style de magmatisme à l'archéen et en quoi diffère-t-il du magmatisme actuel ? À la fois dans la composition chimique de magmas et leur contenu en constituants volatils, ainsi que dans la magmatogénèse ou encore dans les relations magmatisme-géodynamique.

L'unique paramètre sur lequel les spécialistes s'accordent, c'est la température du manteau : plus élevée à l'archéen. Les températures potentielles, définissant l'extrapolation par décompression sans échange de chaleur jusqu'à la surface des températures du manteau, sont plus élevées de 100 à 300°C suivant les auteurs (voir Herzberg et al., 2010, fig. 7.5) et la formation de komatiites indique des conditions extrêmes de près de 500°C supérieures à celle du manteau actuel.

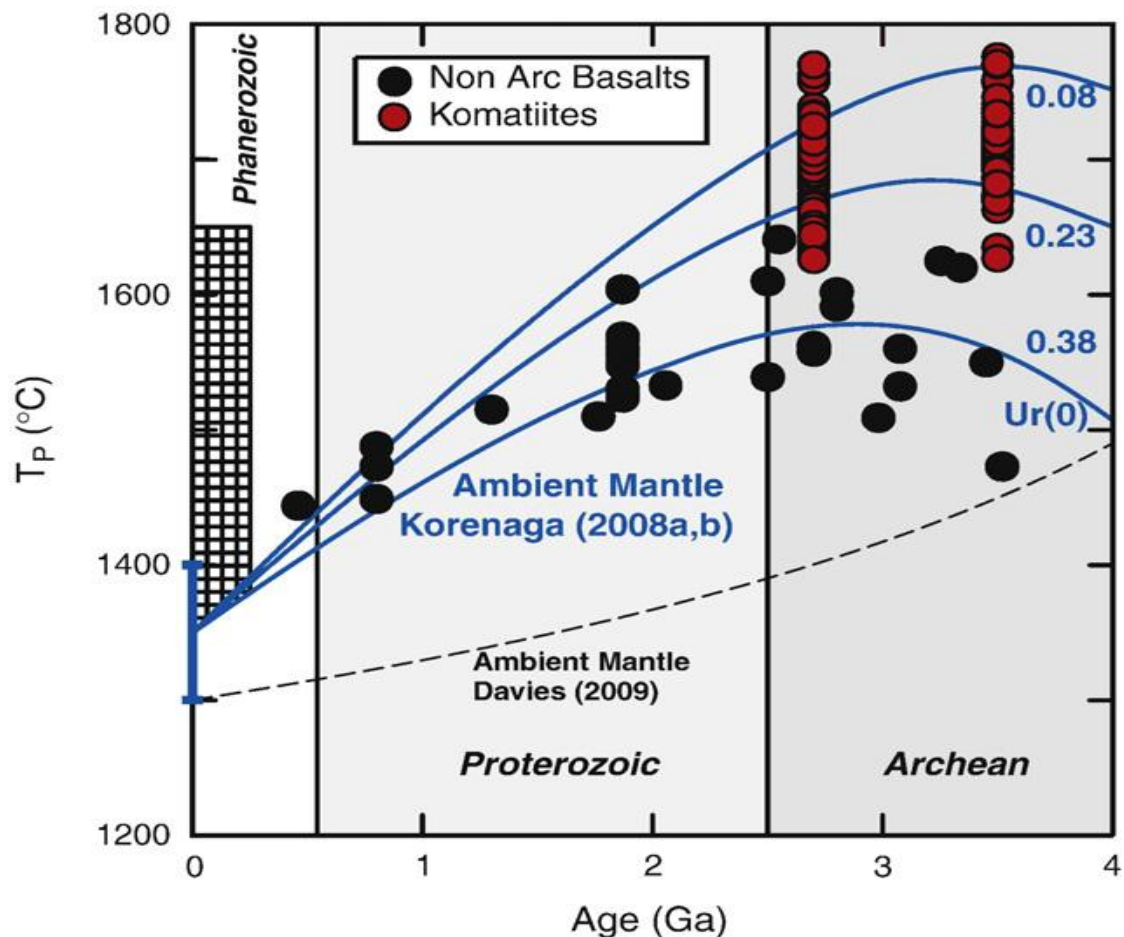


Fig. 7.5. Tirées de Herzberg et al (2010). Les températures potentielles du manteau à l'archéen et au protérozoïque. Les points sont déduits des équilibres olivine-liquide les plus primaires ; les courbes illustrent l'évolution des températures déduites des variations du nombre d'Urey, cad le rapport entre évacuation de la chaleur par convection et production de chaleur par radio activité dans le manteau terrestre.

Les conséquences géodynamiques d'un manteau et probablement d'un couple manteau-croûte plus chaud sont diverses et discutées dans beaucoup d'articles (Korenaga, 2006 ; Condie and Pease 2008 and ref therein). Je m'intéresserai ici à l'évolution au cours des âges de la Terre de la LVZ définie plus haut comme la région de faibles taux de fusion formant des liquides à fort degrés de sous-saturation en SiO₂ que sont les carbonatites-kimberlites-nephelinites-mellilites-basanites. En considérant les températures et conditions redox du manteau actuel, ces liquides sont stables dans une gamme de profondeur allant de 50 à 200 km (fig. 7.1-7.3). Les conséquences sur la formation de liquides fortement sous-saturés en silice sont montrées dans la figure 7.6.

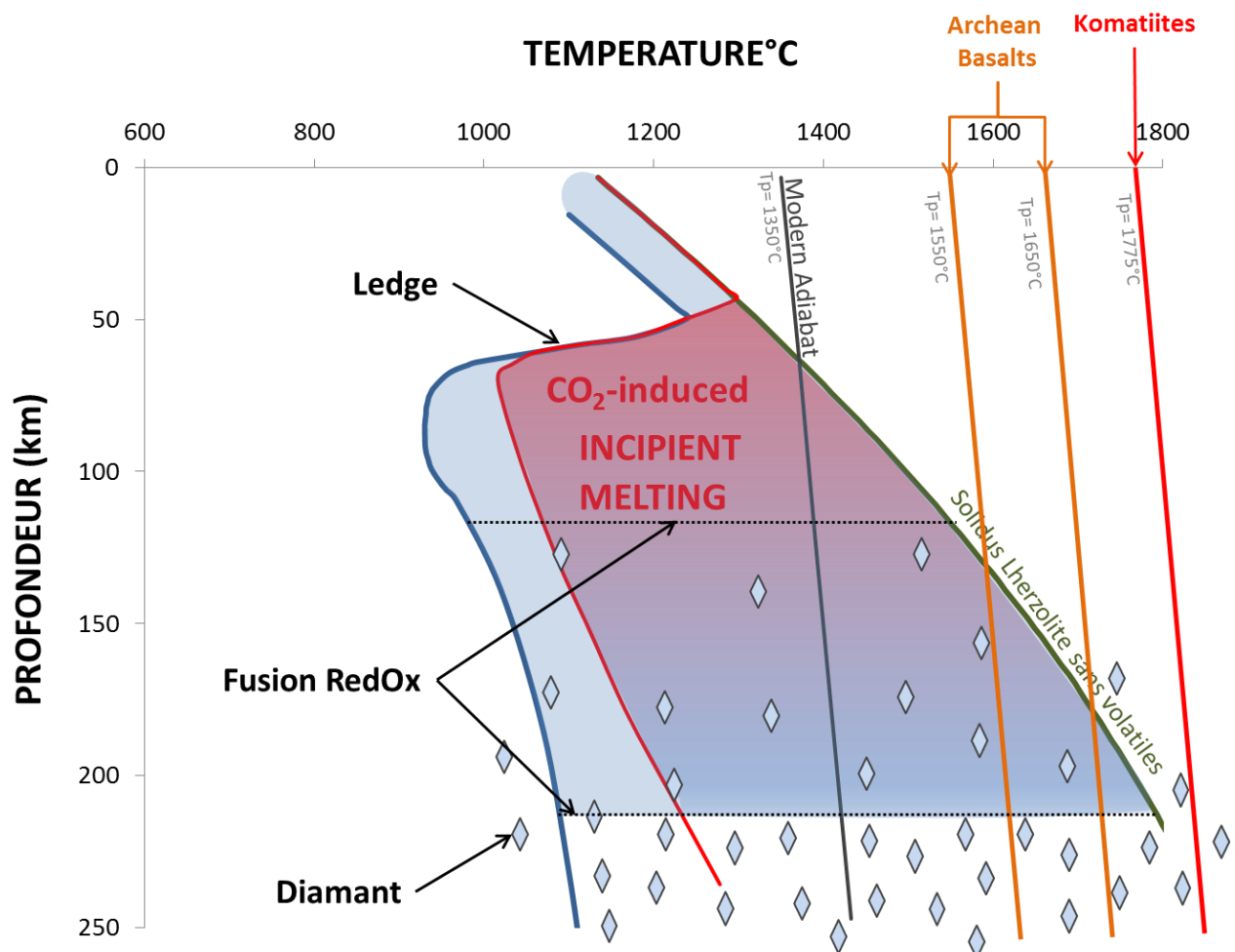


Fig. 7.6. Les courbes de début de fusion de péridotite sans volatils et en présence de CO₂ et CO₂+H₂O. Les droites adiabatiques montrées correspondant à l'évolution des températures potentielles depuis l'archéen à l'actuel: de 1775°C à 1350°C. La conséquence d'un manteau plus chaud est donc une diminution voire une disparition de la fenêtre de formation des liquides fortement sous-saturés en SiO₂.

La base de la fusion rétention donnant lieu à des liquides riches en CO₂ et pauvres en SiO₂ étant marquée par le redox melting, vers 200 km, est inchangée si on admet un état redox du manteau archéen identique à celui actuel comme le suggère Canil (2002) ou encore Li and Lee, (2005). Nous reviendrons sur ce postulat plus loin. Le toit de régime de fusion est en revanche

fortement approfondi puisque qu'il est marqué par l'intersection de l'adiabat archéen avec le solidus sans volatils. D'après la figure 7.6, ce toit plonge à 140-180 km à l'archéen. Coincé entre le redox melting et la profondeur de formation des basaltes, le régime de fusion du manteau donnant lieu aux liquides pauvres en silice et riches en CO_2 est quasi-inexistant à l'Archéen. La fig.7.7 montre l'évolution de l'anatomie d'une colonne de fusion depuis l'actuel jusque l'archéen en illustrant la disparition du régime de faible taux de fusion puisque la formation de basalte vient intercepter le redox melting.

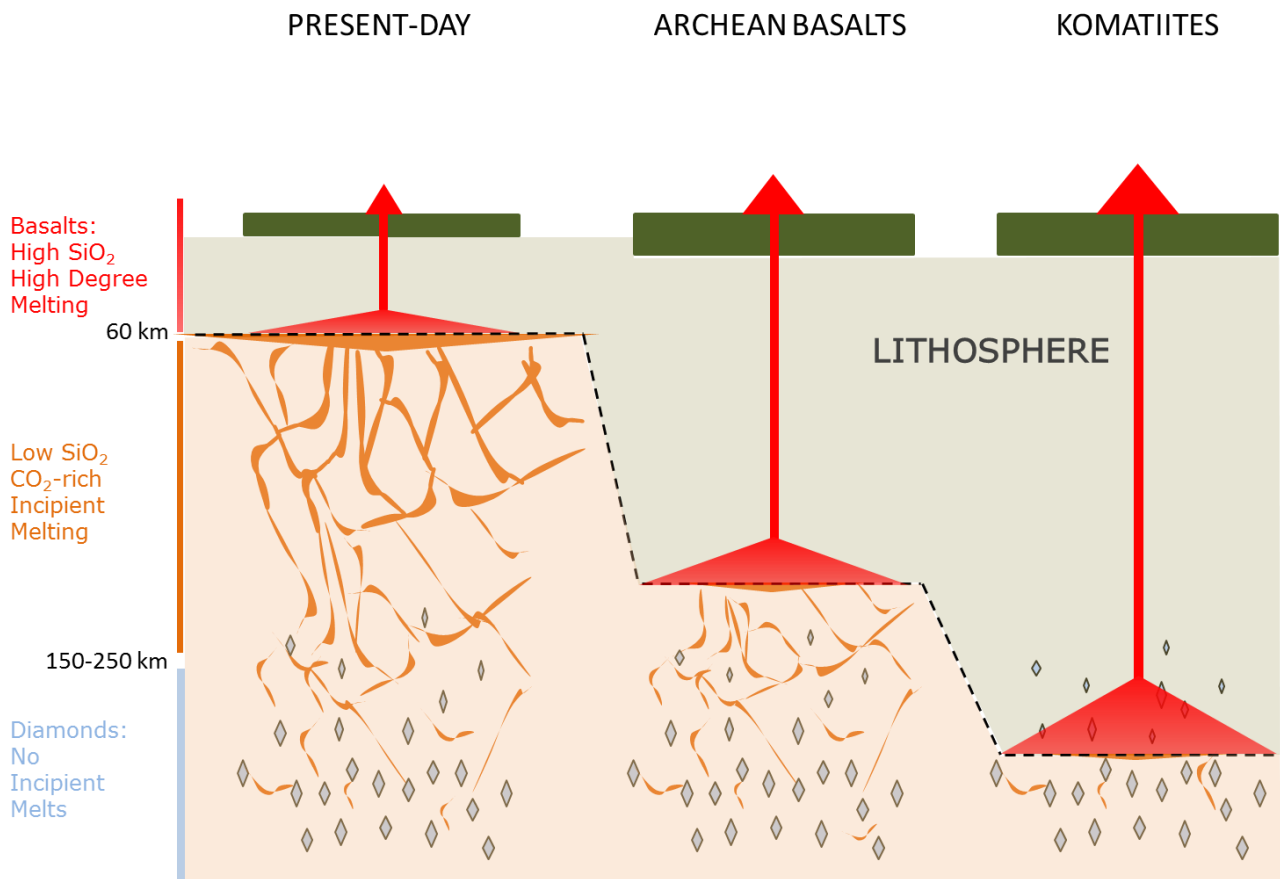


Fig. 7.7. Anatomie d'une colonne de fusion dans un système adiabatique qui devient diffusive dans la lithosphère. La transition lithosphère-asthénosphère est au niveau du maximum de fusion marquée par les tirets noirs se situe au-dessus de la zone de incipient melting pour l'actuel.

Conséquence pétrologique, géochimique et géodynamique d'un manteau plus chaud

Le constat est sans appel, un manteau Archéen plus chaud implique la rareté, voire la disparition des liquides de faibles taux de fusion. Ceci peut être recoupé avec la rareté du magmatisme alcalin sous-saturé en SiO_2 dans le précambrien (Blichert-Toft et al., 1996). Un manteau plus chaud aurait pour conséquence première de faire disparaître la fenêtre P-T dans laquelle ce magmatisme peut se former. Le taux de fusion plus élevée présenté par Blichert-Toft et al. comme une cause possible de l'absence de magmatisme alcalin au précambrien est un

argument valide, mais cette analyse pétrologique nous montre que la fenêtre P-T de stabilité de ces liquides est aussi, et surtout, complètement fermée.

Si le manteau Archéen est plus chaud, la zone de fusion est plus profonde, et donc, la région source du magmatisme doit être plus réduite (Fig. 7.8); la fO_2 du manteau supérieur est en effet de longue date présentée comme de plus en plus réduite avec la profondeur (Rohrbach et Schmidt 2011 ; Stagno et al., 2013 et ref. therein). C'est la raison pour laquelle les diamants sont, d'une façon générale, stables au détriment des carbonates ou phases riches en carbonates (solide et/ou liquide) à des profondeurs supérieures à 150 km. Il est possible que cette évolution redox avec la profondeur conduise à la stabilité de carbures et de métaux à la base de l'asthénosphère (Rohrbach et al., 2011) même si cette hypothèse « carbures » est récemment réfutée par Stagno et al., (2013). Les basaltes et komatiites archéens ont donc leurs zones sources dans le manteau à diamant, ce qui tranche avec les zones sources actuelles des basaltes qui sont dans le manteau à carbonates (fig. 7.7). Il est troublant que l'enregistrement des paléo- fO_2 des basaltes et komatiites archéens ne voit pas cette tendance plus réductrice (Canil, 2002 ; Li and Lee, 2005). Il est possible que ces magmas aient perdu la signature redox de leur zone source pendant leur remontée vers la surface ou que l'épreuve du temps (plusieurs milliard d'années) ait rendu indiscernable les différences de fO_2 entre les basaltes modernes et ceux de l'archéen. Il faut souligner que le rapport Vanadium / Scandium utilisé comme traceur des paléo- fO_2 est assez peu précis et que une différence de 1 unité log, important pour la pétrogénèse des magmas, est dans la barre d'erreur de l'analyse. Ce désaccord entre observations géochimiques et prédictions pétrologiques ne pourraient être que la conséquence d'un manque de résolution des outils de géochimie.

Une fusion dans la zone à diamant implique des conditions plus réductrices comme montré dans la figure 7.8. Ceci doit impacter sur la composition des gaz volcaniques, qui ont dû être forcément plus réduits à l'archéen, avec des conséquences sur l'atmosphère primitive.

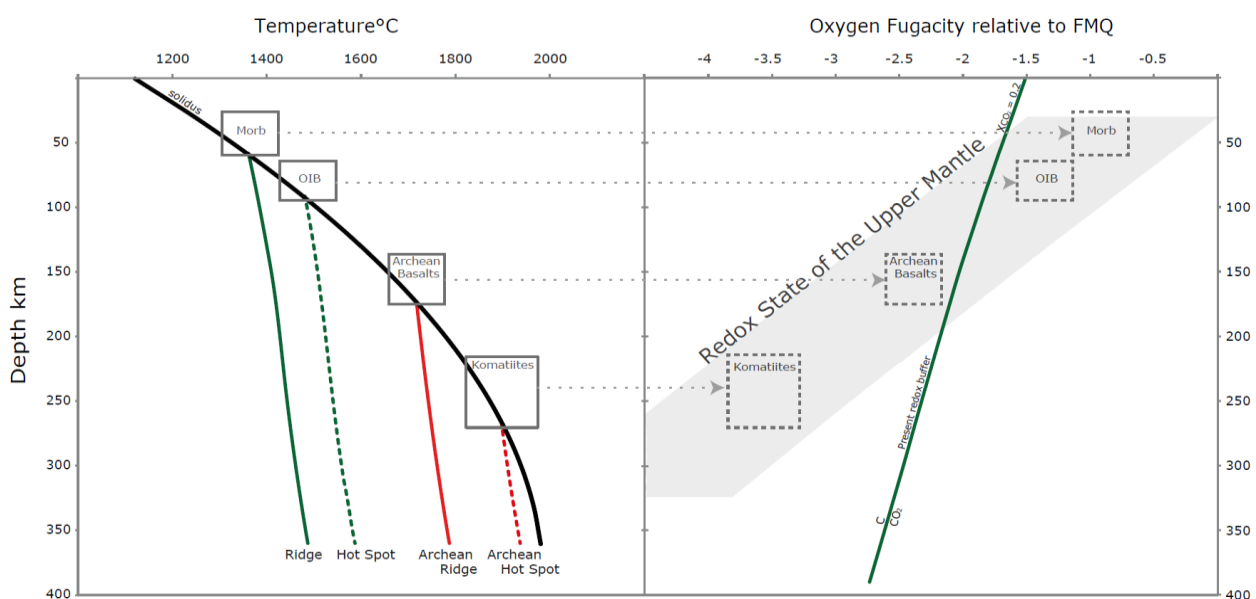


Fig. 7.8. Relation température potentielle – profondeur – conditions redox pour les zones sources des basaltes au cours des âges géologiques.

Cependant, si il n'est pas clair que les laves archéennes aient été émises à des conditions plus réductrices que celles actuelles, il est possible qu'elles soient nées réduites, et que des processus lors du transit vers la surface des magmas archéens augmentent leur fO_2 ; et il ne faut pas grand-chose en terme de quantité d'oxygène à gagner pour passer de FMQ-2 FMQ-3, c.a.d. les zones sources des magmas archéens, à FMQ-0.5, les zones sources des magmas actuels. Une autre conséquence de conditions plus réductrice dans la zone source des magmas archéens est leur faible teneur en CO_2 . La teneur en CO_2 d'un magma dans les conditions saturées en diamant est donnée par l'équilibre $C + O_2 = CO_2$. Si pour les magmas actuels il est possible que tout le C du manteau soit extrait de leur zone de fusion car les fO_2 sont suffisamment élevées, les magmas archéens profonds, en particulier les komatiites, ont probablement des teneurs maximum en CO_2 de l'ordre de la centaine de ppm et très vraisemblablement moins que ça. Le carbone serait donc compatible et réfractaire pendant la fusion des magmas archéens, contrairement à l'actuelle. Si l'état redox peut être facilement changer de FMQ-2 à FMQ-0.5 par dégazage ou cristallisation fractionnée, le magma archéen ne gagnera pas de carbone pendant la remontée. Une extraction peu efficace du carbone mantellique à l'archéen est donc attendue, avec pour conséquence une plus faible teneur en CO_2 des gaz volcaniques et une biogéochimie du carbone amoindrie pendant l'archéen. Ceci est très possible puisque la forte activité volcanique de l'Archéen ne s'accompagne pas de pression en CO_2 très élevée dans l'atmosphère (Som et al., 2012 ; Marty et al., 2013). Une partie du carbone des gaz volcaniques est utilisée par les cyanobactéries pour produire de l'oxygène à l'archéen. Dans son modèle largement repris par tous, Holland (2002) suggère que 20% du carbone volcanique est utilisé pour la photosynthèse et donc pour la production d' O_2 . Si l'extraction du carbone mantellique se fait mal à l'archéen, la production d' O_2 par photosynthèse sera forcément amoindrie. Ainsi, un manteau plus chaud impacterait indirectement sur la production d'oxygène photosynthétique. En conséquence du refroidissant du manteau terrestre, l'extraction du carbone mantellique et son dégazage vers l'atmosphère a donc été amélioré.

On peut mener des conclusions similaires sur soufre, dont la teneur dans les magmas saturés en sulfures (FeS) diminue avec la profondeur. Les magmas archéens peuvent ainsi contenir 30% moins de soufre que les magmas actuels.

Enfin, c'est probablement en termes de conséquence géodynamique que la disparition de la zone de faible taux de fusion liée au CO_2 pendant l'Archéen est la plus étonnante. Comme nous le montrons précédemment, il y a peu à douter sur le fait que cette fusion soit responsable de la LVZ dont la profondeur varie avec l'âge des lithosphères. Le toit de cette LVZ me paraît être indissociable du concept de « lithosphere-asthenosphere boundary ». Un taux de fusion de l'ordre de 1%, voire moins doit se produire dans cette région. Il est probable que 1% soit suffisant pour affecter la viscosité du manteau et générer une zone de faible résistance mécanique : l'asthénosphère au sens littéral. Les faibles taux de fusion ont certainement un rôle clef dans le glissement des lithosphères en ce sens qu'ils lubrifient les joints de grains de l'asthénosphère sous-jacente. L'effet de si faibles taux de fusion est mal connu, et surtout, il est mal paramétré par les modèles en vogue (Hirth & Kohlstedt 2003). Nous travaillons la question avec ElectroLith.

Il paraît inévitable que l'archéen, trop chaud, ne pouvait présenter de Low Velocity Zones. Le manteau adiabatique interceptait alors directement les courbes de fusion sans volatils, probablement depuis le domaine de stabilité du diamant. En quelques kilomètres de décompression adiabatique, on passait du manteau solide à un manteau avec >10% de liquide, lequel liquide ségrégue très rapidement. Pas de LVZ à l'archéen, pas d'asthénosphère, et alors, ... pas de tectonique des plaques ? Le raccourci est tentant autant qu'il est facile. Mais l'absence de limite asthénosphère-lithosphère franche comme à l'actuel, qui est présentée comme une condition à la mise en place d'une tectonique des plaques, semble être la marque de la géodynamique Archéenne ; faut-il alors parler de régime de type « stagnant lid » ? avec seuls les mouvements verticaux possibles, par opposition à une tectonique moderne où les mouvements horizontaux sont permis par la présence d'une asthénosphère lubrifiée chevauchée par une lithosphère rigide.

Si cela ne reste qu'une hypothèse, je me permets de prétendre qu'elle est fondée sur une analyse pétrologique qui est solide et qui ne laisse que peu de place à l'extrapolation ; et au final, la seule hypothèse que je fais est de considérer que le manteau Archéen est plus chaud.

Les lithosphères épaisses sous les cratons (150-200 km), avec une transition LAB presque indétectable, sont compatibles avec mon modèle. Elles sont en effet des fossiles du système Archéen où la fusion s'initiait très profondément. Depuis l'archéen, l'évolution thermique de ces cratons n'a opéré que par diffusion, qui sur des milliards d'années laisse un manteau lithosphérique froid. Si tout le globe avait évolué ainsi, nous ne serions pas là pour parler de « stagnant lid ». Il s'est produit, et cela se produit encore la réjuvenation, traduction personnelle de l'anglais « rejuvenation », un terme qui résume les processus de transformations des lithosphères anciennes, froides, rigides, réduites et appauvries, en asthénosphères, chaudes, ductiles, oxydées et enrichies. Le vecteur de réjuvenation est la métasomatose, qui à ces profondeurs est portée par des liquides de faibles taux de fusion, riches en CO₂, et également riches en H₂O. Les exemples de réjuvenation cratonique sont multiples (Foley, 2009) et les preuves sont aussi géophysiques (Pinto et al., 2010 ; Sifré et al. in press). Pour autant, le terme de réjuvenation reste une somme de processus qu'il faudra décrypter. Comment réchauffer la lithosphère en faisant passer un fluide à hauteur de 0.5% ? Il y a certainement des ingrédients et paramètres affectés par la métasomatose qui nous manquent tels que la chaleur radioactive apportée par les éléments U, Th, K lors de la métasomatose, la convection (locale) peut-elle se mettre en place, la métasomatose affecte-t-elle la viscosité du manteau ? Aussi, d'où vient le fluide de métasomatose ? les écrits nombreux désignent des jus de fusion de lambeaux de lithosphère subductée (Walter et al. 2009). Ces lithosphères chargées en carbonate et en eau par les processus hydrothermaux en surface seraient à l'origine de jus circulant à grande profondeur. Il faut donc mettre en place la subduction, ou du moins, un système qui fasse plonger les roches de surface, riches en volatils, dans le manteau profond pour générer de la réjuvenation et fabriquer la LVZ. Il est temps de s'arrêter et de prendre le temps de discuter tout cela le jour de ma soutenance d'habilitation car le raisonnement que je mène seul devient circulaire.

La Tectonique des Plaques Transitoires du Précambrien

Je finirai par une dernière litanie cette fois-ci sur l'Hadéen, l'ancêtre de l'archéen. Celui duquel nous n'avons que des zircons, qui du reste, témoigne d'une croûte continentale remarquablement similaire à celle contemporaine, formée de granites, riches en eau, et qui pourrait témoigner d'une géodynamique pas si différente de celle actuelle. Si on en croit la figure 7.5, il est tout à fait possible que le régime thermique de l'Hadéen soit comparable à l'actuel ou disons, bien moins chaud que celui de l'Archéen. La raison avancée par les spécialistes est l'incapacité du manteau Archéen à évacuer la chaleur interne produite par les décompositions des éléments radioactifs, éléments nombreux aux premiers âges du système solaire. Le manteau terrestre s'est probablement réchauffé jusque vers 3-2.7 Ga, et à partir de là, la courbe d'évolution des températures potentielles s'est inversée. Au final, il est possible que le manteau Hadéen ressemble au manteau actuel et qu'il présente un régime de faible taux de fusion sur une épaisseur de l'ordre de la centaine de kilomètres, assez semblable à l'actuel. Je conclus et propose donc un régime transitoire de tectonique des plaques qui avait les ingrédients thermiques pour être en place à l'Hadéen, a dû disparaître suite au réchauffement archéen et réapparaître au bénéfice du refroidissement depuis la fin de l'archéen jusqu'au temps moderne.

Cette hypothèse doit à présent être améliorée, discutée, confrontée, et publiée. Je compte bien nourrir une grande discussion le jour de ma soutenance sur ce sujet.

Blichert-Toft et al. Precambrian alkaine magmatism. *Lithos*, 37, 97-111 (1996); **Canil**, 2002, Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *EPSL*, 195, 75-90; **Condie** K.C. and Pease V. When Did Plate Tectonics Begin on Planet Earth? *GSA Special Papers* 440, 2008; **Fischer** et al. The Lithosphere-Asthenosphere Boundary. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 38, 551-575 (2010); **Foley**, Rejuvenation and erosion of the cratonic lithosphere. *Nature geoscience*. 1, 503 - 510 (2008); **Garapić** et al. High-resolution imaging of the melt distribution in partially molten upper mantle rocks: evidence for wetted two-grain boundaries. *G-cube*, 14, 556-566 (2013); **Grégoire** et al. Mantle Mush Compaction: a Key to Understand the Mechanisms of concentration of Kimberlite Melts and Initiation of Swarms of Kimberlite Dykes. *J. Pet.* 47, 631-646 (2006); **Herzberg** et al. 2010. Thermal history of the Earth and its petrological expression. *EPSL*, 292, 79-88; **Hirano** et al. Volcanism in Response to Plate Flexure. *Science* 313, 1426-1428 (2006); **Hirth**, and Kohlstedt (2003) Rheology of the upper mantle and the mantle wedge: A view from the experimentalists, *AGU Geophysical Monograph*, 138, 83-105; **Holland** Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event, *GCA* 66, 3811-3826 (2002); **Hunter & McKenzie**. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. *EPSL* 92, 347-356 (1989); **Minarik**, W. G. & Watson, E. B. Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. *EPSL* 133, 423-437 (1995); **Korenaga**, J., "Archean geodynamics and the thermal evolution of Earth," *AGU Geophysical Monograph Series*, 164, 7-32 (2006); **Li & Lee**, The constancy of upper mantle fO₂ through time inferred from V/Sc ratios in basalts, *EPSL* 228, 483-493 (2004); **Marty**, The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *EPSL* 313, 56-66 (2012); **Marty** et al. Nitrogen Isotopic Composition and Density of the Archean Atmosphere. *Science* 342, 101-104 (2013); **Okumura & Hirano**, Carbon dioxide emission to Earth's surface by deep-sea volcanism. *Geology* (2014); **Schmerr**, The Gutenberg discontinuity: melt at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Science* 335, 1480-1483 (2012); **Sakamaki** et al., Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere. *Nature Geosciences* 6, 1041-1044 (2013); **Som** et al Air density 2.7 billion years ago limited to less than twice modern levels by fossil raindrop imprints. *Nature*, 484, 359-362 (2012); **Stagno** et al. The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature* 493, 84 (2013); **Rohrbach & Schmidt**, Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature* 472, 209-212 (2011).

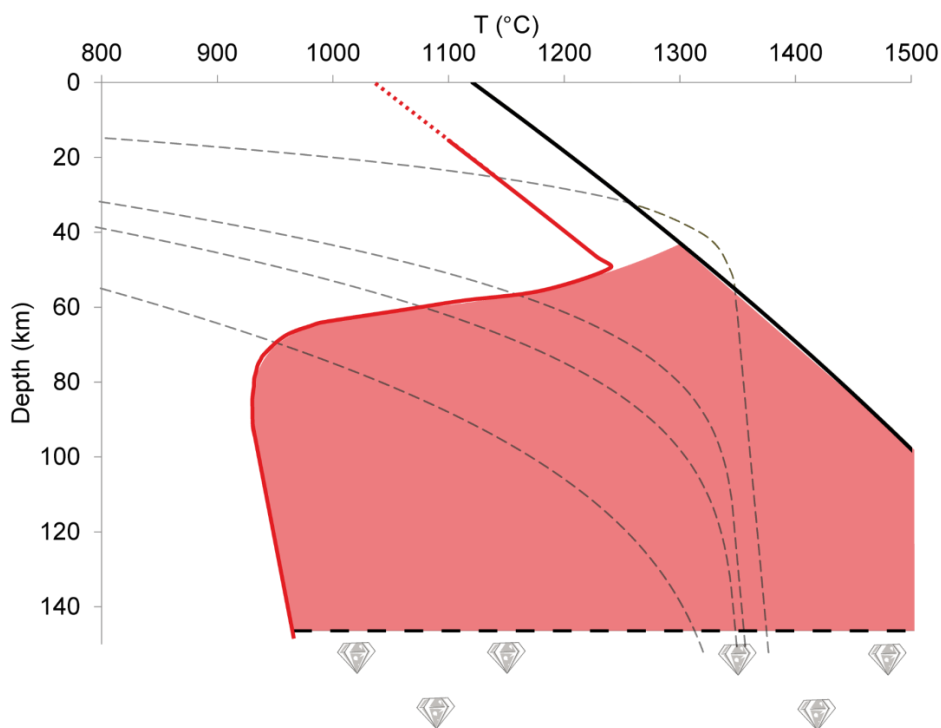
8. ANNEXES

A1. A global layer of incipient melts in the asthenosphere? Clues from electrical conductivity constraints.

Fabrice Gaillard

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS-University of Orléans, France. fabrice.gaillard@cnsr-orleans.fr

Partial melting has long been suspected to occur at the base of the lithosphere where low velocity zones are indicated by seismic records (>50 km underneath young oceanic crust to >80 km underneath old crust) (Egglar, 1976). Phase diagrams long mapped by petrologic surveys (Fig.1, modified from Wallace and Green, 1988) indicate that, at such depth, the oceanic geotherms cross the solidus of peridotite in presence of CO₂. The melt produced are described as CO₂-rich, silica poor and alkali-rich. Depending on the level of SiO₂ under-saturation, these melts are carbonatite, kimberlite, mellilite, basanite, or alkali basalts. The amount of melt produced is believed to be incipient (<1%) as we expect the CO₂ content of the mantle to be small (Dasgupta and Hirschmann, 2010: several tens of ppm weight-C)⁵. The recent discovery of small volcanoes (petit spots) erupting through aged oceanic plates undergoing fissuring just before entering into subduction zones corroborates the existence of widespread CO₂-rich incipient melts below the lithosphere (Hirano et al., 2006).



⁵ At this stage, we must underline that because mantle melts, in particular, and mantle rocks, in general, are CO₂-degassed when they are exposed to surface conditions, we only have clues of mantle carbon by mean of reconstruction, which are indirect and strongly model dependent. In brief, we do not really know what the carbon content of the mantle is.

Figure 1. Melting curves for different bulk peridotitic systems as functions of temperature and depth. This figure illustrates two contrasting mantle melting regimes: the high degree of melting regime, in green, occurring in a narrow P-T domain and producing basalts vs. the incipient melting, in red, occurring in a vast P-T domain and producing CO₂-rich melts. The red curve shows the solidus of H₂O-undersaturated carbonated, fertile peridotite (pyrolite with 0.5–2.5 wt% CO₂ and 0.3 wt% H₂O, after Wallace and Green, 1988). For pressures <1.7GPa, carbonated melts are unstable and gaseous CO₂ prevails, which defines the ledge, that is the upper limit of incipient melting. The lower limit of incipient melting is defined by the redox melting reaction, that is the oxidation of diamond into CO₂-rich melts, occurring at depth ranging from 150 to 250 km (Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno et al., 2013).

How these juices impact on the global mantle geodynamics is the crucial question pursued by ElectroLith project (ERC grant, PI Fabrice Gaillard). This milestone implies several key steps that are 1) determining the physical properties of incipient melts and 2) how they impact on the physical properties of mantle rocks; 3) identifying and mapping incipient melting in the Earth's mantle from geophysical observations.

In addition to the long known low seismic velocity region featuring the mantle region at 45-180 km below the ocean seafloor, high electrical conductivity is also identified by magnetotelluric surveys⁶. Such conductivity values exceed well the ability of mantle peridotites to transfer electrical charges even if we consider high mantle temperature (Fig.2).

⁶ By monitoring the co-variations of the electrical and magnetic fields using Magnetotelluric stations, it is possible to determine the impedance of the underlying structures. The wavelength of the electro-magnetic co-variations correlate with the depth of the electrical sounding (long wavelength = deeper probing).

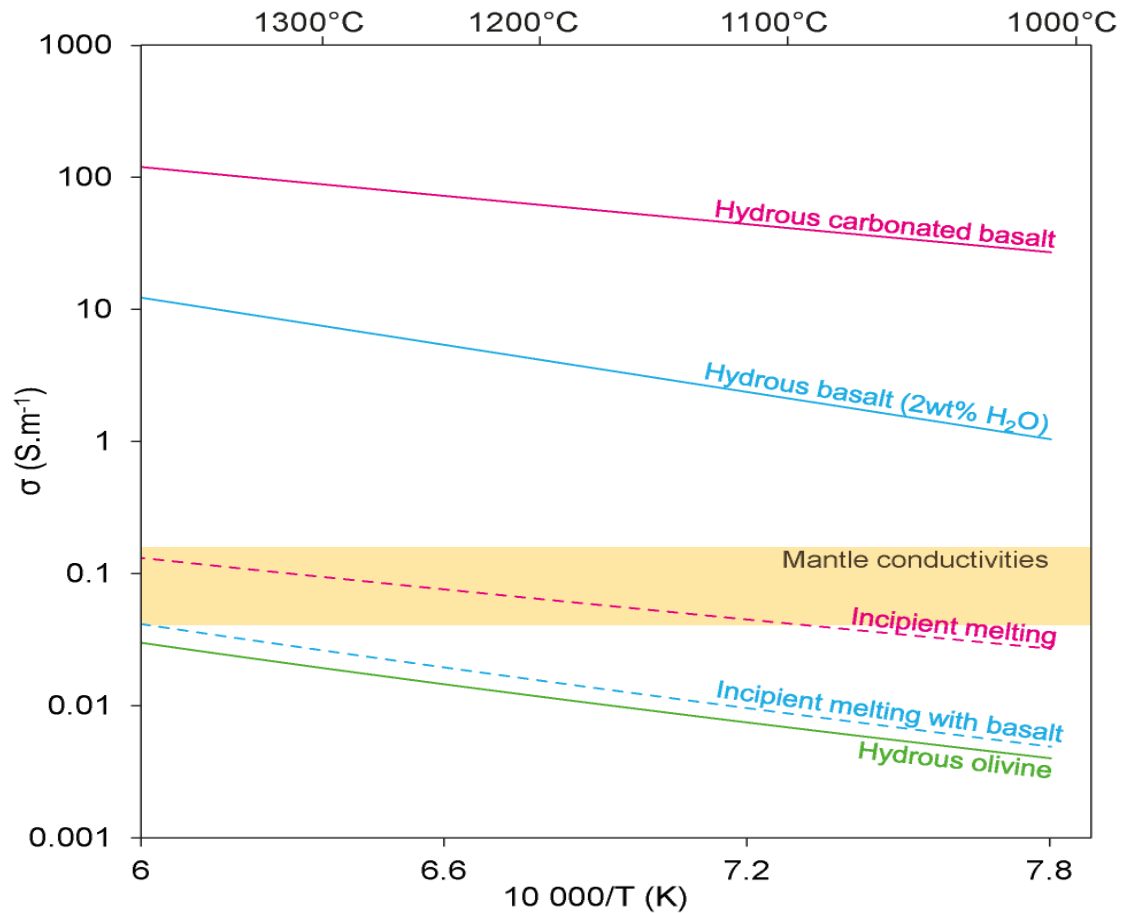


Figure 2. Electrical conductivity (σ) vs. temperature relationships for olivine, basalts, and incipient melts calculated after Sifré et al. (2014). The dashed lines shows the electrical conductivity of peridotite undergoing incipient melting (0.2 % melts connected as tubes).

In order to evaluate the impact of incipient melting on the electrical conductivity of mantle rocks, Sifré et al. (2014) have developed an experimental setup specifically adapted for measurements at mantle pressure and temperature on low viscosity liquids (fig.3).

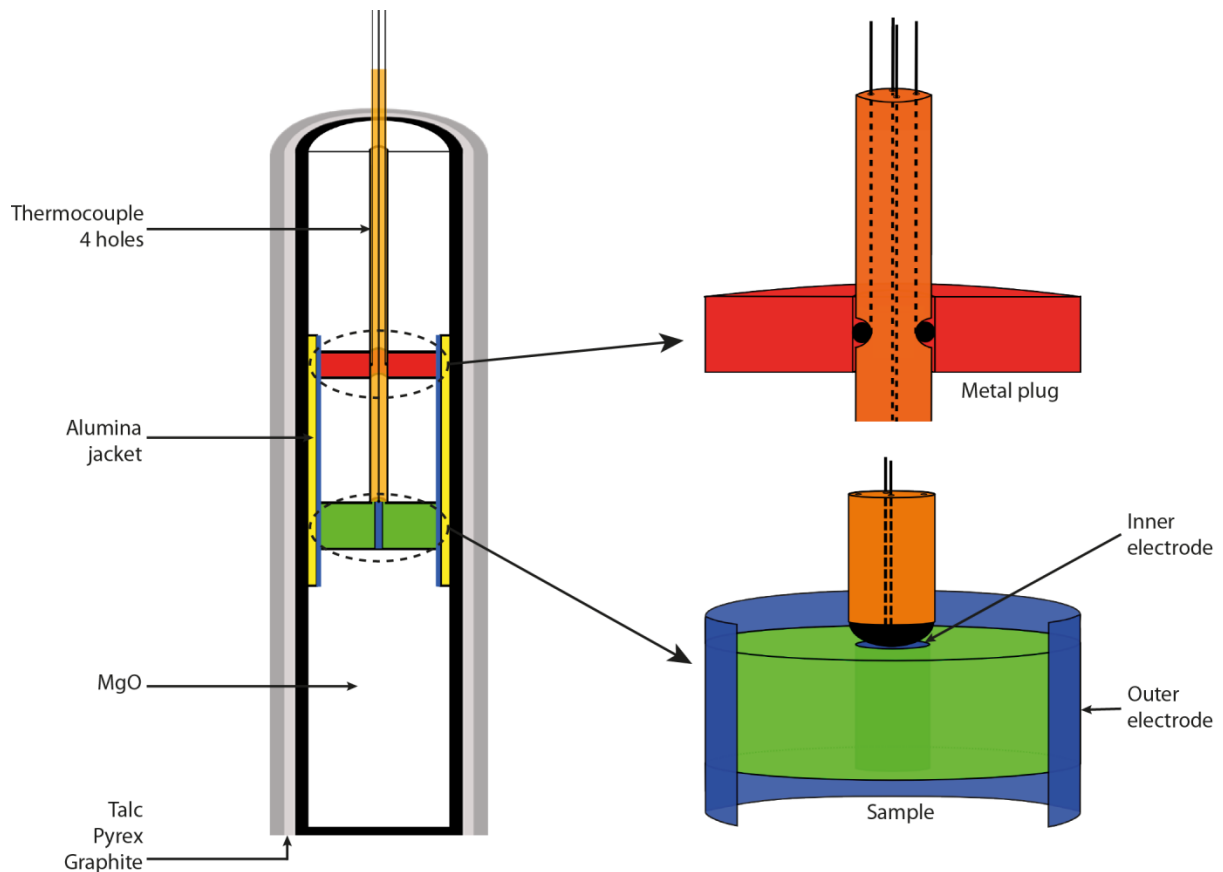


Figure 3. Set-up of electrical conductivity measurement using four wires. Piston–cylinder assemblies have been modified to permit electrical conductivity measurements on fully molten samples containing large amount of volatils. The ability of the system to maintain both CO₂ and water contents during exposure at temperature up to 1500°C has been proved in Sifré et al. (2014).

Using this setup, conductivity measurements on the CO₂-rich and H₂O-rich melts that are typically produced during mantle incipient melting are possible. Measurements were done by Sifré et al (2014) on carbonatites, kimberlites, mellilites, basanites and basaltic melts containing up to 49 wt% CO₂ and 10 wt% H₂O. Only one type of melts (carbonated basalts= 25 wt% SiO₂, 17 wt% CO₂, 4 wt% H₂O) is illustrated in figure 2. Such a melt is 10 times more conductive than incipient melts produced in absence of CO₂ (that is a hydrous basalts) and 10,000 times more conductive than hydrated olivine. The implication is that only minute amounts of such melt can greatly enhance the electrical conductivity of mantle rocks. It also appears that the CO₂-rich nature of the melt is a requirement to make it conductive since H₂O-rich melts are not as conductive (Fig. 2 & 4). Figure 4 clearly shows that there is a threshold in the CO₂ content (5-10 wt%) that is required to strongly affect the electrical conductivity of the melt. This non-linear change in electrical conductivity along the carbonate-silicate chemical joint probably reveals a profound change in the molecular structure of the melt evolving from covalent polymers (silicate) to purely ionic liquids (carbonate).

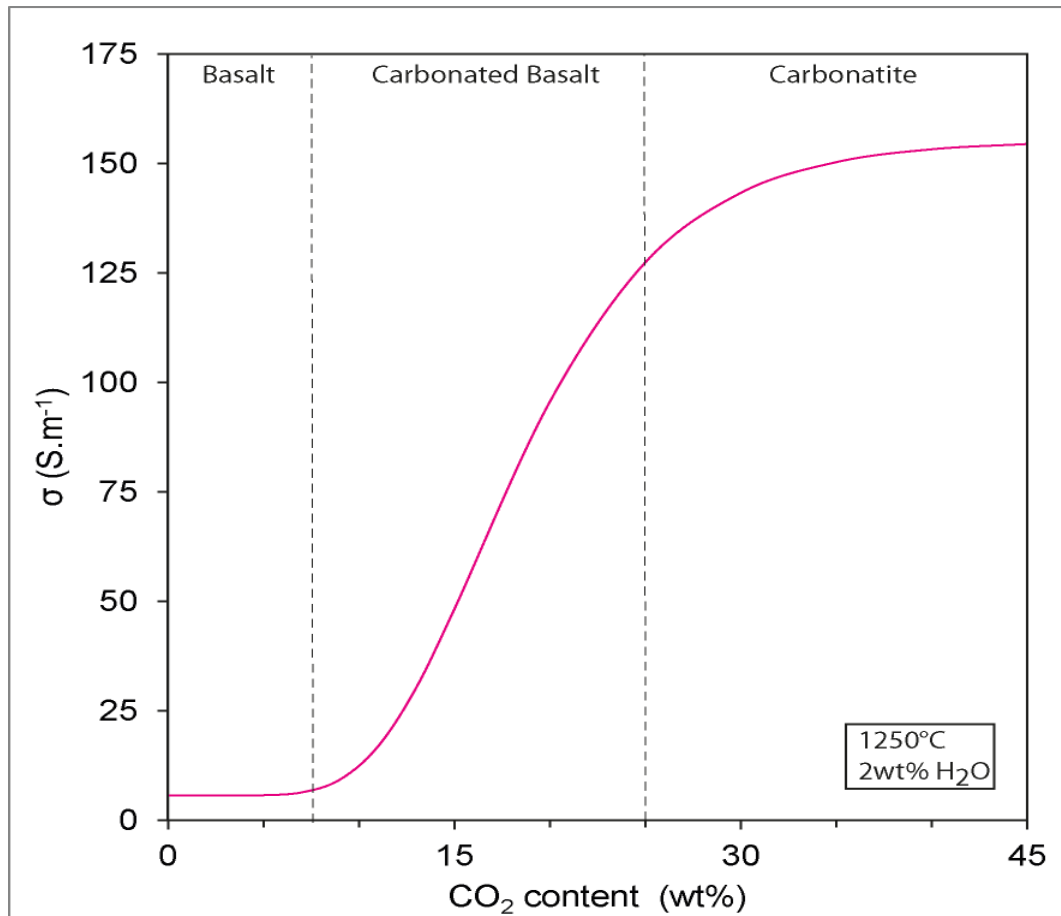


Figure 4. Strongly non-linear changes in melt electrical conductivity (σ) along the basalt - carbonate chemical joint. One can appreciate the threshold at ca 5-10 wt% CO₂ in the melt suggesting a major change in the physical properties from covalent polymers to purely ionic liquids.

Figure 1 shows that only 0.2% of incipient melts connected as tubes in the peridotite grain edges can explain the ranges of electrical conductivity seen by magnetotelluric surveys. Because the temperature dependence of their electrical is small (Fig.2) and because these melts are stable from ca. 900 to 1360°C (the latter being the volatile-free solidus at 2-3 GPa, see Fig.1), their widespread presence below oceanic lithospheres, either relatively young or ancient, can explain the high conductivity imaged in the asthenosphere.

Segregation and ascent of incipient melt, due to their (supposed) low viscosity and low density, are not considered here, but at such low porosity (<1%), it is difficult evaluate whether incipient melt can segregate and ascent faster than the rate of solid flow in the asthenosphere below the moving plates. If incipient melts can nevertheless be extracted from their zone of fabrication, their ascent must be ultimately obstructed by the so-called ledge (Wallace and Green, 1989, see Fig. 1), a reaction of CO₂ volatilization inducing melt freezing and clinopyroxene crystallization that is expected to occur at depth of 50-90 km depending on the age of the overlying oceanic crust, which defines the temperature at the base of lithosphere. The upper and lower boundaries of incipient melting are illustrated in a geodynamic drawing in figure 5. The upper limit is the ledge and the bottom of incipient melting is defined by the redox melting, that is, the reaction of

oxidation of diamonds producing CO₂-rich melts (see Foley, 2011; Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno et al., 2013). Underneath Phanerozoic continents and cratons, the top of the region of incipient melting deepens because of cooler temperature (Fig. 1 & 5).

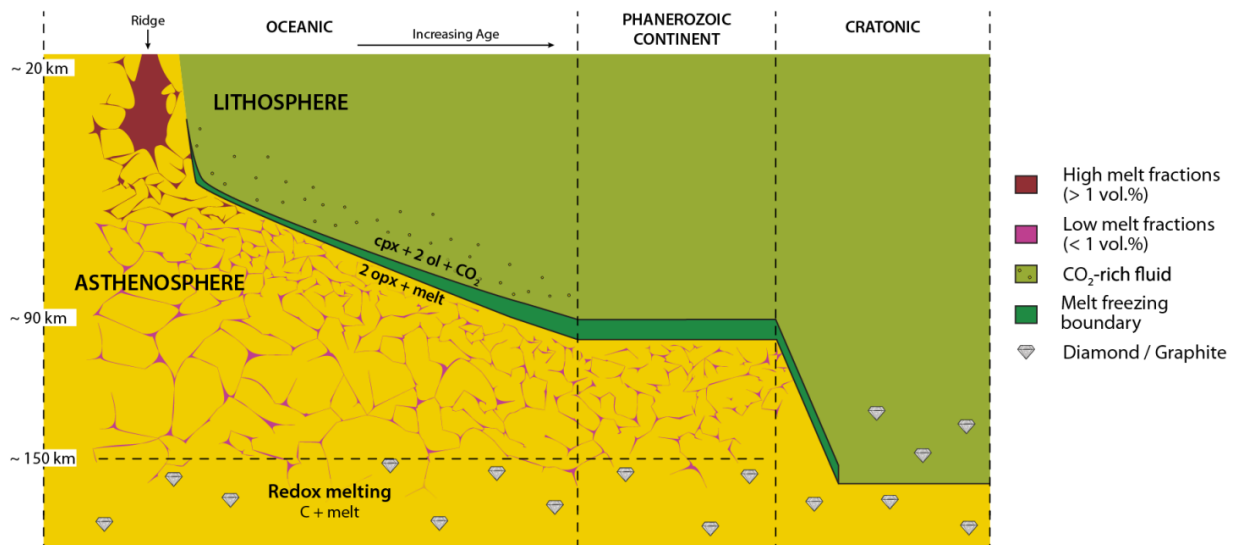


Figure 5. The geodynamic of melting in the low velocity zone: Widespread incipient melts in the asthenosphere from the young oceanic plate to the ancient cratons.

Whether incipient melts can trigger a low seismic velocity zones remains to be solved. This strictly depends on the ability of the melt to fully wet the grain of the peridotite even at small degree of melting. CO₂-rich melts are long known to efficiently wet olivine grains (Hunter and McKenzies, 1989) and recent thorough investigations indicate that melt films at grain boundaries can be present even at small melt fraction (Garapic et al., 2013), though the conventional wisdom suggests melt being connected as tube. In addition, segregation-ascent processes may also complicate further the picture by triggering a layer where melt can accumulate (Sakamaki et al., 2013).

Figure 5 suggests that incipient melting, producing CO₂-rich, alkali-rich low silica melts is broadly occurring below the oceanic lithosphere and can explain the high electrical conductivity of the asthenosphere. Whether incipient melt can reduce S-wave velocities by 5 to 10% as broadly observed underneath the oceanic lithosphere remains elusive. The process of incipient melting must also occur underneath Phanerozoic continent at depth of ca. 90km and must be somehow tenuous below the ancient cratons since the depth at which incipient melting is expected (ca. 140 km) overlaps with the depth of redox melting (Fig. 1 & 5) implying a closure of the window of incipient melting.

The CO₂ and alkali rich melt produced by petit spot volcanoes on seafloor are similar to many spots of alkaline magmatism found on continents (ie. chaines des puys) that also propagate through a fissuring lithosphere. All these extrusive rocks are probably the emerged part of the incipient melting process, triggered by small amounts of CO₂, broadly occurring in the seismic low velocity zone either below the oceans or below the continents.

References:

- Dasgupta, R. & Hirschmann, M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* 298, 1–13 (2010).
- Eggler, D.H. Does CO₂ cause partial melting in the low-velocity layer of the mantle?, *Geology*, **4**, 69-72 (1976).
- Garapic', 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).
- Hirano, N. et al. Volcanism in response to plate flexure. *Science* 313, 1426–1428 (2006).
- Hunter, R. H. & McKenzie, D. The equilibrium geometry of carbonate melts in rocks of mantle composition. *Earth planet. Sci. Lett.* **92**, 347–356 (1989).
- Minarik, W. G. & Watson, E. B. Interconnectivity of carbonate melt at low melt fraction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 133, 423–437 (1995).
- Presnall, D.C. and Gudfinnsson, G.H. Carbonate-rich melts in the oceanic low-velocity zone and deep mantle. In: Foulger, G.R., Natland, J.H., Presnall, D.C. & Anderson, D.L. (eds.) *Plates, Plumes, and Paradigms*. Geological Society of America Special Paper 388, 207-216 (2005).
- Rohrbach A. & Schmidt M.W. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling *Nature* 472, 209–212 (2011).
- Sakamaki, T. et al. Ponded melt at the boundary between the lithosphere and asthenosphere. *Nat. Geosci.* 6, 1041–1044 (2013).
- Schmerr, N. The Gutenberg discontinuity: melt at the lithosphere-asthenosphere boundary. *Science* 335, 1480–1483 (2012).
- Sifré et al. Electrical conductivity during incipient melting in the oceanic low-velocity zone. *Nature*, 509, 81–85 (2013).
- 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, 84–88 (2013).
- Wallace, M. E. & Green, D. H. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335, 343–346 (1988).

A2. Redox geodynamics: Secular and spatial variations of the redox state of igneous rocks and their mantle sources.

Fabrice Gaillard, Bruno Scaillet, Michel Pichavant

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

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

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

Abstract

The Earth's mantle redox state regulates the fate and transfer of metals by magmatism, buffers the igneous inputs of volcanic gases in the atmosphere and controls the depth of mantle weakening by redox melting. It therefore strongly affects ore depositions, biogeochemical cycles and deep geodynamic processes. This paper reviews the current knowledge on the redox state of the upper mantle and of magma produced by mantle melting. The geochemical processes likely to control and modify this redox parameter through space and time are discussed.

The link between magma redox state and that of their mantle source is also analysed and we conclude that melts produced in the mantle may well all equilibrate in a narrow range of oxidation state being located on either side of the sulfide/sulfate redox curve, close to FMQ+1±1. Subsequently, degassing and partial crystallization of melts can trigger the range of redox states characterizing magma that reaches the Earth's surface. This suggests that the asthenosphere may be more oxidized than generally assumed as also suggested by the highly oxidized nature of magma deriving from small degrees of mantle melting.

Redox transfers from the mantle to the atmosphere via volcanic degassing are summarized and the backward fluxes via subduction processes of the hydrothermalized oceanic lithosphere are discussed. Overall, we conclude that subduction must result in a transfer of oxygen from the Earth's surface down to the mantle. This must imply that subduction and its initiation can hardly be the trigger of the great oxidation event at the end of the Archaean. In contrast, the cooling of the Earth's interior through time must have impacted on the redox state of basalts, by making shallower their source regions, i.e. the depth of mantle melting. Ancient magmas must have been born deeper, which must also mean more reduced than present-day ones, and this must have affected the oxygenation of past atmospheres. However, geochemical observations on ancient basalts suggest a constant oxidation state since the early Archaean. There is therefore an inconsistency between the absence of secular changes in basalts oxidation states and the long-supposed decrease of oxidation of the mantle with increasing depth.

The community is left with three major redox paradox: (i) according to the long-established vertical stratification of the Earth's mantle ancient basalts must have been born more reduced, but it is not what geochemical observations suggest; (ii) the non-oxidized primary basalts from subduction zones remain difficult to relate to the high oxidation state of the fluids derived from the plunging slabs and of the arcs-lavas that reach the surface. We conclude that the degree of mantle melting is certainly a long-lurking key issue. Small degree of mantle melts, forming juices extremely rich in C-H-S volatile species, reach the surface with strikingly oxidizing conditions; are these indicative of the real oxidation state of the Earth's mantle?

1. Introduction: oxygen fugacity and redox transfers

The redox state of the Earth mantle is a geodynamic parameter of prime interest as it fuels numerous processes such as the behavior and fate of metallic elements involved in ore depositions (Mungall, 2002; Mungall et al., 2006; Jenner et al., 2010), the depth of partial melting and associated mantle weakening (Dasgupta et al., 2013; Stagno et al., 2013; Sifré et al., 2014), and the speciation of magmatic gases that are conveyed to the atmosphere by volcanic degassing (Holland, 2002; Gaillard et al., 2011; Iacono-Marziano et al., 2012a; De Moor et al., 2013; Yang et al., 2014; Moussallam et al., 2014). In this paper, we focus on igneous redox processes and leaves aside the

“other redox geodynamics”, closest to the surface that have fundamental links with life involving the CH₄-H₂ production associated with serpentinisation (Sleep et al., 2011; Russell et al., 2013) or sulfate reduction in sediments (Lyons and Gill, 2009).

Identifying variations in mantle redox state both in time and space and capturing the parameters that control redox state inside the Earth is the kernel of a wide and active debate in Earth and planetary sciences (Ballhaus et al., 1991; O’Neill et al., 1993; Ballhaus and Frost, 1994; Canil, 2002; Delano, 2001; McCammon 2005; Frost and McCammon, 2008; Hirschmann, 2009; Kelley and Cottrell, 2009; Foley, 2011; Trail et al., 2011; Lee et al., 2012; Keller and Schoene, 2012; Bali et al., 2013; Yang et al., 2014). This debate is closely related to the origin of magma redox state, in particular whether it reflects their mantle source regions (Carmichael, 1991; Lee et al., 2005; Mallmann and O’Neill, 2009; Kelley and Cottrell., 2012; Moussallam et al., 2014), and begs the question of what are the processes likely to change magma redox state upon ascent to the Earth’s surface (e.g., Carmichael and Ghiorso, 1986; Carmichael and Ghiorso, 1990; Gaillard et al., 2011; Kelley and Cottrell, 2012; Moussallam et al., 2014). So far, iron, owing to its high abundance and variable oxidation state, has been identified as the main redox buffer in the mantle and related-rocks (Wilke, 2005; Behrens and Gaillard, 2006; Rorhbach et al., 2007; Frost and McCammon, 2008). However, volatile elements such as hydrogen, carbon and sulfur have tremendously variable oxidation states (Behrens and Gaillard, 2006; Jugo, 2009; Rorhbach and Schmidt, 2011; Evans, 2012), which suggest that they can locally affect, and even buffer, the mantle redox state.

The redox state of mineral, rocks, melts and fluids is conventionally related to oxygen fugacity, f_{O_2} , a thermodynamic parameter that gauges the availability of oxygen in a given system. High f_{O_2} characterizes oxidized systems (Frost, 1991). Several processes are likely to modify f_{O_2} of rocks. The most intuitive is via a change in the oxygen / cation ratio of the rock, ie an open system (Cooper et al., 1996; Behrens and Gaillard, 2006; Evans, 2008), which occurs in open systems. A typical example is a fluid or melt invading a rock generating reactions that can oxidize or reduce the bulk system by rising or decreasing the oxygen / cation ratio. Such phenomena are documented in a wide range of geodynamic settings (subduction zone, cratonic mantle, oceanic island, seafloor), and are usually termed as fluid-rock interactions observed in mantle metasomatism (Menzies, 1983; Woodland et al., 1996; Coltorti et al., 1999; McCammon et al., 2001; O’Reilly and Griffin, 2012) and hydrothermal processes (Honnorez, 2003; Evans, 2008).

Variations in f_{O_2} also happen in closed systems when a phase change occurs. Melting, degassing, crystallisation, or mineralogical transitions are typically able to modify rock f_{O_2} (and the individual phase cation/oxygen ratios) even in absence of change in cation / oxygen ratio of the bulk system (Carmichael and Ghiorso, 1986). Yet, redox changes in closed system may also occur via the modifications of properties of one or several phases constituting the rocks without phase transitions. Upon a change in pressure or temperature, the ability of a phase to preferentially take a reduced or oxidized species can vary. This in turn induces a change in oxygen availability in the system, which translates into a change in the equilibrium f_{O_2} (i.e. the f_{O_2} of the rock-melt-fluid involved in the system) whereas the oxygen / cation ratio of the bulk system remains unchanged. Important examples include the decompression of graphite-saturated systems (Iacono-Marziano et al., 2012b; Shirayev and Gaillard, 2014), or of sulfur-bearing volcanic gases, both driving the system toward more reducing conditions (Burgisser and Scaillet, 2007; Gaillard et al., 2011); another example is the decompression of garnet-bearing peridotites leading to increasingly oxidizing conditions (Woodland et al., 2003; Frost and McCammon, 2008; Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno et al., 2013; see section 3.2.).

Because the oxygen fugacity of systems with a given oxygen / cation ratio changes with changing pressure and temperature, fO_2 is conventionally expressed relatively to that buffered by a relevant mineral assemblage. The fO_2 of mantle rocks is usually calculated in log-units relative to that of the fayalite-magnetite-quartz redox buffer, FMQ (Frost, 1991). The fO_2 of most mantle rocks and magmas ranges over ca. 2 log-unit below and above the FMQ buffer.

This paper reviews the current knowledge on mantle fO_2 , how it impacts on volcanic gas compositions, how it varies with depth and how it may be modified by global geodynamics. The main purpose is to capture the processes that may have induced secular variations in redox state of the mantle and related magmas. Whenever possible, the link with the redox evolution of the atmosphere emphasized.

2. The Early redox story of the Earth's mantle and its magmatism.

2.1. Magma oceans and self-oxidation.

It is well accepted that temperature was hot enough during planetary accretion, so as to permit large scale melting (magma oceans), and that conditions were reducing enough to trigger Fe-metal saturation from a molten silicate (Walter and Tronnes, 2004; Wood et al., 2006), that is, ca. 6 log-units below the present-day lithospheric mantle fO_2 . It is believed that several events of magma oceans occurred during planet growth, from the earliest planetesimal stage to the ultimate planet-size stage (Greenwood et al., 2005). The temperature and depth of the magma ocean, which define the pressure at the bottom the magma ocean, both increase with planet size (Wood et al., 2006). For various reasons that we expose below, it is generally accepted that such an increase in pressure and temperature triggers/is accompanied by a progressive shift from strongly reduced to moderately oxidizing conditions. The enstatite chondrite model of Javoy et al (1995) has recently been rejuvenated by several workers (Wood et al., 2006; Javoy et al., 2010; Ricolleau et al., 2011), based on the observation that laboratory-based metal-silicate partitioning coefficients better explain the depletion level of various chemical elements in the Earth's mantle (relative to their chondritic parents) if oxygen fugacity increased during accretion from ca. IW-5 to IW-2; the latter value has been inferred from the fairly uniform FeO content of the Earth's mantle, which at Fe-metal saturation requires an fO_2 at IW-2 (Wood et al., 2006; Gaillard and Scaillet, 2009). An increase in oxidizing conditions can be justified by the fact that at high P and high T, Si becomes soluble in metal according to the following reaction:



Recent modelling indicates that between 2 and 8 wt% Si can be incorporated into the forming core (Ricolleau et al., 2011), which translates into a significant gain in FeO content of the coexisting silicate melt (at the base of the magma ocean). As long as metal and silicate melt coexist, the oxygen fugacity of the magma ocean is controlled by the following fundamental reaction:



Equilibrium (2) implies that any increase in the FeO content of the silicate melt is accompanied by an increase in fO_2 , which therefore affects partitioning of all elements between the silicate mantle and the metal core. The Enstatite chondrite model of Javoy et al (1995) implies an initial oxygen fugacity 5 orders of magnitude lower than that imposed by the iron – wustite redox buffer (Fig.1). Under such conditions, equilibrium (2) predicts that no FeO would be dissolved in the magma ocean. Silicon dissolution in the core following eq. (1) enables an increase in the FeO content of the coexisting silicate melt; on Earth, the Enstatite chondrite model predicts that

equilibrium (1) was shifted rightward until $\text{FeO}^{\text{mantle}}$ reached a value of 8 wt%. Accepting the latter value as the average mantle FeO concentration thus basically fixes at IW-2 the $f\text{O}_2$ of the last core-mantle equilibration.

An additional driving force for the self-oxidation of the early Earth's mantle is perovskite crystallization (in the lower mantle) which goes along with a disproportionation reaction:



Upon crystallization, perovskite can take a significant portion of ferric iron (O'Neill et al., 1993; McCammon, 1997; Frost et al, 2004), a property that contrasts with the other silicate minerals that are stable at lower pressure such as olivine and garnet. Therefore, perovskite crystallizing from a bulk composition being dominated by ferrous iron would trigger the above reaction (3), incorporating ferric iron in its structure and leaving metal Fe as an interstitial phase. As metal Fe is denser, it must have migrated toward the forming core, leaving a silicate lower mantle that is significantly more oxidized. Subsequent convective exchanges must have transferred ferric iron rich rocks in the upper mantle. This process may well have contributed to the progressive oxidation of the silicate Earth during accretion, at least during its ultimate stages, and may have also been the trigger of the Great Mantle Oxidation event (Delano, 2001; Scaillet and Gaillard, 2011), that is the shift in redox conditions of the Earth's mantle, passing from IW-2 just after the core-mantle separation, to FMQ+0.5/-2 (IW+3/+4.5), as recorded by the oldest mantle rocks (Delano, 2001; Canil, 2002; Li and Lee, 2005). Occurrence of oxidized 4.4 Ga old zircons of inferred mantle provenance (Trail et al., 2011; fig. 1) suggests that this redox transition of 6 log-units in $f\text{O}_2$ has most likely been rapid. This shift may have been also captured in the crustal zircons that have crystallized during the Hadean (Yang et al., 2014, see section 3 below). The present-day mantle displays a range of $f\text{O}_2$ similar to that prevailing during the early Archean, that is, FMQ \pm 1. The secular redox constancy since the Archean indicates a probable mantle oxygen buffering, which have prevailed over any sort of redox perturbations, but the nature of this buffer and whether one or several buffers act in the mantle remain undefined. Processes that may have governed or delayed the mantle great oxidation event and its consequences in terms of the redox state of magma and of volcanic gases are further discussed below.

2.2. Volcanic gases and basalts, hadean to present.

The volatile species constituting volcanic degassing and their abundances in the C-O-H-S system are shown for variable oxygen fugacity conditions in figure 2 (see Gaillard and Scaillet 2009 for methods). The calculation simulates the gas composition in equilibrium with basaltic melts at atmospheric pressure; the basalt has S, H and C contents that are similar to those of a Mid-Ocean-Ridge-Basalt (i.e. equivalent to 1500 ppm S, 1500 ppm H₂O, 900 ppm CO₂; Marty, 2012). Gas speciation in the case of volatiles-enriched basalts (5000 ppm H₂O, 5000 ppm CO₂) is also shown. Figure 2 illustrates that there is essentially two regimes of gas production: at $f\text{O}_2$ higher than FMQ, the gas speciation is unchanged and dominated by H₂O, SO₂ and CO₂; for more reducing conditions, the gas speciation is tightly controlled by $f\text{O}_2$. The speciation shift occurs between FMQ-3 and FMQ-0.5. Sulfur being all SO₂ at FMQ is S₂-dominated at FMQ-1.5 and mainly H₂S at FMQ-3. For carbon species, the CO₂-dominant to CO-dominant crossing point is at FMQ-2.5. For hydrogen speciation, the H₂O to H₂ transition occurs at FMQ-3.5. As shown by the two panels in Figure 2, these redox transitions in gas speciation occur at similar $f\text{O}_2$ for the depleted or enriched basalts.

A remarkable feature that is poorly discussed in the literature is the strong fO_2 dependence of gas-melt partitioning for sulfur, as illustrated in fig.2 by the sulfur content in basalt. Since the bulk sulfur content is fixed (1500 ppm S), the fact that the melt sulfur content (dashed curves in fig.2) decreases as fO_2 increases indicates that sulfur is not volatile at low fO_2 whilst it becomes increasingly volatile as fO_2 increases. At fO_2 conditions close to FMQ, all sulphur is virtually outgassed. As shown by Gaillard and Scaillet (2009) and Gaillard et al. (2013), this implies that reduced magmas, such as during the magma ocean stage of any planet or planetary embryo, are unable to degas sulfur species in any significant abundance; sulfur outgassing from magmas is only possible if their fO_2 is sufficiently high ($>FMQ-2$). The same trend for sulfur gas-melt partitioning is broadly expected for H_2O - CO_2 enriched basalts, but overall, sulfur tends to be more volatile: This essentially reflects a mass balance effect, that is, more CO_2 and H_2O triggers a higher amount of fluid phase and extracts more efficiently sulfur from the melt at constant gas-melt partition coefficient for sulfur. In summary, in addition of controlling the sulfur speciation in the gas phase, fO_2 also controls the extent of sulfur outgassing.

Several studies have argued that secular variations in mantle fO_2 may have occurred (Kasting et al., 1993; Foley, 2012) during the archean and that such variations would translate into increasing fO_2 of basalts. Such a shift in mantle redox state could have triggered, or at least played a role, in the transition from a moderately reduced to an oxygenated atmosphere at 2.4 Ga (Holland, 2002). An increase in the SO_2/H_2S ratio of volcanic gases, related to such increasing magma fO_2 , may also explain the sulfur mass independent fractionation recorded in the late Archean sediments just before the oxygenation of the atmosphere (Lyons and Gill, 2009; Halevy et al., 2010). Figure 2 indeed indicates that a change from 100% H_2S to 100% SO_2 is predicted to occur in response to an increase of 3 log-units in basalt fO_2 . Noteworthy, the total sulfur outgassed by basalts would also greatly change in response to such an fO_2 increase: at FMQ-3 only 10% of the magmatic sulfur is outgassed, whereas at FMQ, nearly 100% is degassed. A progressive increase in fO_2 of basalts through time may therefore have introduced more sulfur into the atmosphere and increased its SO_2 / H_2S ratio.

Gaillard et al. (2011), however, indicated that a change in the redox state of the source region of basalts is not necessarily needed since a change of pressure of degassing (e.g. submarine versus subaerial volcanism) exerts a prime control on the efficiency of sulfur outgassing and on its redox state in the gas. A transition from submarine-dominated to subaerial-dominated volcanic degassing may generate the increase in SO_2 / H_2S ratio demanded by sulfur mass independent fractionation preceding the great oxidation event. Subaerial degassing would also inject more sulfur directly into the atmosphere. The emergence of continental surfaces which has accompanied the peak in crustal growth documented at the end of the Archean is consistent with an increasing proportion of subaerial volcanism (Kump et al., 2007). Following Gaillard et al. (2011), we stress that a change in the average pressure of magmatic degassing might also have occurred if the planetary intrusive/extrusive ratio changed: An increasing proportion of extrusive rocks forming through the Archean may well result in an increase in the SO_2 / H_2S ratio in magmatic gases and an enhanced amount of sulfur outgassed. The driving force for such a change in the intrusive/extrusive ratio remains hypothetical but it may be related to the viscosity of the Archean crust evolving in response to the cooling of the underlying mantle (Herzberg et al., 2010). Altogether, we wish to emphasize that the hypothesis of Gaillard et al (2011) does not require secular variations in mantle oxygen fugacity in order to trigger a planetary change in the oxidation state of volcanic gases. But it is worth mentioning that it does not exclude it.

The disproof of a change in fO_2 of the mantle and derived-basalts during the archean has been first advanced by Canil (1997) who showed that, in Archean Komatiites, vanadium partitions between melt inclusions and their host olivine crystals similarly to what is expected to occur at fO_2 around FMQ. Subsequent work by Li and Lee (2004) have confirmed such an observation and generalized it to other types of Archean basalts, using vanadium partitioning normalized to that of scandium, which removes the effect of magmatic differentiation on oxygen fugacity. In brief, V/Sc ratio in basalts must reflect the redox state of their mantle source. Compiling V/Sc ratio of a large number of archean basalts, Li and Lee (2004) have shown that they are undistinguishable from the present-day MORBs, indicating an Archean mantle (up to 3.5 Ga) at around FMQ. The constancy of mantle and basalt fO_2 is also suggested by compiled analyses of Cr-content in basalts being saturated in spinel with ages in the range 3.9 Ga.–present-day (Delano, 2001).

In conclusion, the oldest basaltic/komatiitic rocks indicate fO_2 in the range $FMQ \pm 1$ (Fig.2). However, as discussed by Foley (2011), it is unclear whether our sample collection of the Archean is not biased since the Archean basalts that have been so far analysed are coming from the continental mantle. A possible difference in fO_2 between the present-day continental and the oceanic mantles has been proposed (Wood et al., 1990); the former is expected to be more oxidized than the latter. But this continental vs. oceanic mantle redox dichotomy is still debated (Frost and McCammon, 2008; Foley, 2011). If we accept that the Archean mantle was as oxidized as the present-day mantle, the process which is buffering such a fO_2 range during mantle melting and why it has remained unchanged since the formation of the earliest rock so far sampled, both remain unexplained.

2.3. Volcanic gases and felsic melts during the hadean.

The most ancient estimate of magmatic fO_2 on Earth comes from > 4.3 Ga old zircons (Trail et al., 2011) some of which are supposed to have crystallized from hydrous granitic melts (Watson and Harrison, 2005; Hopkins et al., 2010). The cerium content in these minerals, which depends on fO_2 as shown experimentally (Trail et al., 2011), is well-matched by redox conditions in the range $FMQ \pm 2$. In detail and quite surprisingly, zircons with mantle-like oxygen isotope compositions indicate fO_2 higher than crustal-like zircons (Trail et al., 2011; Yang et al., 2014). Though large error bars are associated to these estimates, the emerging picture is that the Earth's mantle evolved from a Fe-metal saturated magma ocean stage, with fO_2 as reduced as FMQ-6, to a nearly solid mantle with fO_2 similar to FMQ, within 200 million years or less (Fig.1). In a recent survey, Yang et al. (2014) reviewed a large database of Hadean zircons and suggested that crustal zircons of Hadean ages have in fact captured the missing oxidation step between 4.4 and 3.8 Ga, while mantle zircons recorded a mantle that was already oxidized. The cerium content of crustal zircons indeed indicates a fO_2 increasing from a Fe-metal saturated crust, meaning $<IW$, to a modern like redox state, close to FMQ. The explanation advanced by Yang et al. (2014) involves the late veneer, that is, a supply of chondritic material to the Earth's mantle after the core-mantle chemical separation had occurred. The late veneer is also suggested as the main supplier in C-H-N and noble gases to the Earth mantle (Marty, 2012). The chondritic material constituting the late veneer being rich in reduced carbon and hydrogen must have shifted the redox state of the shallow crust/mantle toward more reducing conditions. Furthermore, this reducing shift caused by the late veneer addition is important mostly at low pressure and almost disappears as pressure reaches mantle values (Iacono-Marziano et al., 2012b; Yang et al., 2014). The picture of a reduced Hadean crust flavoured by the late veneer chondritic material and an underlying mantle more oxidized by the self-oxidizing

processes is challenging the conventional wisdom on the redox controls in the earliest mantle and can also have implications on the vertical redox stratification of the magma ocean during the accretion stages (see for example Hirschmann, 2012). In particular, if the Hadean zircons grew from hydrous (ca 3wt% H₂O) low temperature granitic melts as suggested by its mineral inclusions (Hopkins et al., 2010), the magmatic gas produced by such a systems is rich in CH₄ (Yang et al., 2014). The conjunction of low temperature, high water activity and low fO₂ predicted for the Hadean felsic melts (note, however, that low fO₂ tends to limit water activity see Schmidt et al., 1997) trigger magmatic gas compositions that significantly differ from those basaltic (fig. 2), which are dominated by CO and H₂ species at low fO₂. The Hadean melts must have degassed a significant fraction of methane CH₄ as the following equilibrium is shifted rightward as P increases or T decreases:



Mafic melts *Felsic melts*

Low temperature (Fig. 3A) and moderately high pressure (Fig. 3B) favour methane production during the degassing of felsic Hadean melts. The fO₂ evolution of these melts with variations in P and T is driven by graphite-saturation (Fig. 3A; see Iacono-Marziano et al., 2012b; Shyraev and Gaillard, 2014) but is also influenced by the displacement of eq. (3) which is changing the H₂/H₂O ratio. To conclude, mafic or ultramafic melts prevailing during the Hadean ages were certainly not as rich in water as the felsic melts from which zircons crystallized and they were much hotter (by 300-400°C); this implies that they have injected CO and H₂ gases in the earliest atmosphere, that is, at 4.5 Ga; mantle derived mafic melts rapidly shifted their emissions toward CO₂-H₂O-SO₂ gas mixtures at 4.3 Ga (fig.1-2); in contrast, the felsic Hadean magmas produced CH₄ and H₂O during most of the Hadean (Yang et al., 2014).

3. Regional control on magmatic oxygen fugacities.

The redox state of basaltic melts reaching the surface is inherited from that of their mantle source and maybe affected by late shallower processes such as assimilation, degassing or crystallization (Mathez, 1984; Burgisser and Scaillet, 2007; Gaillard et al 2011; Kelley and Cottrell, 2012; Iacono-Marziano et al., 2012b). Overall, the range of fO₂ reported for terrestrial basalts is FMQ-6 to FMQ+2. The lowermost value corresponds to the Fe-metal bearing basalts (found at the Siberian Trapps and other sites) that were affected by assimilation of carbonaceous rocks (coal and oils, Iacono-Marziano et al., 2012b). In most common and modern basalts, however, oxygen fugacities range from FMQ-2 to FMQ+3. The upper fO₂ range is found in arc-related lavas (Pichavant and McDonald, 2007; Kelley and Cottrell, 2012) and alkali-rich mafic melts (Carmichael, 1991; Dixon et al., 1997); the latter being typically produced at small degree of mantle melting; although alkali-rich melts tend to have high amounts of ferric iron even at moderate fO₂ (Gaillard et al., 2001), the Kress and Carmichael (1991) equation can account reasonably well for their fO₂-ferric/ferrous ratio relationships (Moussallam et al., 2014).

3.1. Magmatic production from up-welling mantle regions

Mid-ocean ridge lavas have long been assumed to be the most reduced magmas existing on Earth. The first global estimates of MORB redox state was based on measurements by a wet chemical method of the ferric-ferrous ratios of basaltic glasses quenched in deep sea (Christie et al., 1986), which yielded an average Fe³⁺/Fe_{tot} ratio of 0.07 (±0.01) corresponding to an average fO₂ of FMQ-1.2. This first Fe³⁺/Fe_{tot} estimate was revised upward by Bezos and Humler (2005), using a

broadly similar methodology, who proposed an average $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio for MORBs higher (0.12 ± 0.02), corresponding to an $f\text{O}_2 \sim \text{FMQ}-0.4$). Recently, using XANES spectroscopy, Cottrell and Kelley (2011; 2013) have shown glassy MORB $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio to be in the range 0.16-0.18, corresponding to $f\text{O}_2$ between FMQ and FMQ+1. The significantly highest $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio is explained by sulphur ions dissolved in the glass that tend to increase the amount of ferrous iron titrated by wet chemical methods; this bias seems to be avoided if XANES spectroscopy is used (Cottrell and Kelley, 2011). Independent estimates of MORBs $f\text{O}_2$ are given by Mallmann and O'Neill (2009) based on V/Sc and V/Ga of primitive MORBs (bulk rock), which provide clues on the $f\text{O}_2$ during melt extraction from the mantle (about 10% partial melting). The obtained $f\text{O}_2$ is in the range FMQ-1/FMQ, which is remarkably similar to the Bezos and Humler (2005) conclusions based on MORB $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios analysed by wet chemistry, though the latter seems to yield underestimated $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio. Self-oxidation processes (Carmichael and Ghiorso, 1986) by selective uptake of ferrous iron during olivine (\pm orthopyroxene) fractionation at shallow depth may have increased the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio to 0.16-0.18 (Cottrell and Kelley, 2011). An important implication of the reappraisal of MORBs redox state is that their source region, that is, broadly speaking, the depleted mantle (Marty, 2012), is not oxygen depleted: using laboratory-based partition coefficient for ferric iron during mantle melting (Mallmann and O'Neill, 2009), Cottrell and Kelley (2013) estimated that 0.3 wt% of Fe_2O_3 must be present in the mantle source region producing MORBs, which is similar to the estimates for the undepleted mantle (Canil et al., 1994) based on direct measurements on mantle xenoliths.

It is unclear whether Oceanic Island basalts (OIB) are more oxidized than MORBs. The chemical enrichment in incompatible elements may speak for oxygen enrichment at the source but the relationship between source enrichment (in incompatible elements) and oxygen enrichment seems counterintuitive (Cottrell and Kelley, 2013). Mallmann and O'Neill (2009) concluded that the $f\text{O}_2$ of OIB source regions can hardly be distinguished from that of MORB based on V/Sc and V/Ga ratios, but uncertainties are large. A similar conclusion has been suggested by Kelley and Cottrell (2011) based on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ measured in glasses from OIB, though, a few samples being slightly more oxidized than MORBs are briefly mentioned. At Reunion Island, Pichavant et al (2014) reported $f\text{O}_2$ estimates using a variety of methods based on melt ferric-ferrous ratio and crystal-liquid equilibria. The average $f\text{O}_2$ values is at FMQ+0.2, that is, similar to MORBs, but higher values have also been obtained, up to FMQ+1.4 (the latter being based on $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ in glass). At Hawaii, magma redox states seem to decrease with degree of mantle melting, from FMQ+0.7 for alkali-rich basalt to FMQ-0.8 for those alkali-poor (Dixon et al., 1997). Careful analyses of degassed lavas reveal their reduced character (FMQ-1) (Roeder et al., 2003) compared to the average redox state of volcanic gases (FMQ+0.3, Gerlach, 1993), supporting the S-degassing effect discussed above in section 2.2. In detail, however, not all S-degassed lavas at Hawaii obey such a trend (Rhodes and Vollinger, 2005), some S-rich lavas being among the most reduced ones (FMQ-1.8), which suggests that the redox state of the mantle source of Hawaiian basalts, and possibly of other hot spot volcanic centers, may vary at a regional scale.

In summary, magmas formed in up-welling regions, by decompression melting, have $f\text{O}_2$ close to FMQ. Analyses of mantle xenoliths brought to the surface by such magmas have yielded a range of $f\text{O}_2$ which have been compiled by Foley (2011): The oceanic and continental lithosphere xenoliths equilibrated at FMQ-0.7/-1, very similar to the rift-influenced mantle (FMQ-0.4); Xenoliths from within plate oceanic settings are significantly more oxidized (FMQ+0.6) which, along with the rare findings of high $f\text{O}_2$ conditions in OIB basalts (see above), hint at more oxidized

source regions (but see Rhodes and Vollinger, 2005). This slightly more oxidized nature of the intraplate mantle can be related to metasomatic events (Woodland et al., 1996; McCammon et al., 2001; Coltorti et al., 1999; Creighton et al., 2009), which involve infiltration-reaction of carbon dioxide and water-rich low degree melts prior to basalt production. The involvement of such low degree melts in the source regions of MORBs has been also suggested (Wallace and Green, 1988; Dasgupta and Hirschmann, 2006; Gaillard et al., 2008), including for the formation of the enriched MORBs (E-MORBs) variety. In general, however, existing attempts at capturing these enrichment-oxidation relationships have been elusive. In fact the opposite of expectations has been found from mantle xenoliths (Woodland et al., 1996; Coltorti et al., 1998; McCammon et al., 2001; Creighton et al., 2009; Uenver-Thiele et al., 2014), that is, enriched mantle seems to be more reduced (Cottrell and Kelley, 2013).

3.2. Redox profile in the sub-solidus Mantle

The garnet-olivine-pyroxene assemblage in mantle rocks allows equilibrium oxygen fugacity to be calculated from the chemical composition of coexisting minerals.

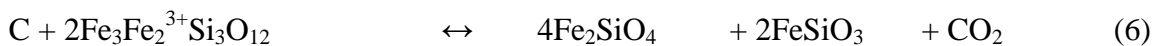


$$f\text{O}_2 = K_{(P,T)} \times a^2_{\text{Skiagite}} \times (a^4_{\text{Fayalite}} \times a^2_{\text{Enstatite}}) \quad (5)$$

Provided that the thermodynamic constant, $K_{(P,T)}$, and the activity-composition relationships for Skiagite in garnet, fayalite in olivine, and enstatite in orthopyroxene are known, then oxygen fugacity can be calculated. Gudmunsson and Wood (1995) provided the first assessment of the thermodynamic parameters involved in reaction (4). This experimental calibration conducted at 3-3.5 GPa (ca.100km depth) has been widely used in numerous studies aimed at determining the oxygen fugacity of the deep mantle. All such studies have shown that mantle xenoliths become more reduced with depth of provenance (Woodland et al., 2003; McCammon and Kopylova, 2004; Yaxley et al., 2012), with implications for metal and methane in the deep upper mantle (Balhaus and Frost, 1994; Rohbach et al., 2007) (Fig. 4). This reducing trend has been most clearly observed on xenolith suites extracted from the thick lithospheric mantle underneath cratons, where the lithosphere is ancient and strongly depleted, even if secondary metasomatic processes have been locally reported (Creighton et al., 2009; O'Reilly and Griffin, 2012). The fact that Archean lithospheres are so thick, about 200 km, allows deep xenoliths to be sampled by kimberlite magmas rising from the deeper asthenosphere. Elsewhere, xenoliths brought by lavas usually sample the mantle at maximum depths of 80 km. One, seldom considered, possibility is that such reducing trend with increasing depth is specific to the Archean mantle. But the prevailing view is that several crystal chemistry controls involved in equilibrium (4) broadly buffer $f\text{O}_2$ in the mantle as follows: Garnet takes most of available ferric iron, whereas ferrous iron is preferentially taken by olivine and pyroxene; as garnet proportion increases with mantle depth it follows that oxygen becomes less and less available in the system (Rohbach et al., 2007). Initially, and until recently thought to lead to saturation in Fe-Ni-metal at depth due to an $f\text{O}_2$ as low as FMQ-4 in the upper mantle (Balhaus and Frost, 1994; Rohbach and Schmidt, 2011), the magnitude of this effect has recently been re-evaluated (Stagno et al., 2013). Equilibrium (4) has been rewritten by Stagno et al (2013) following Luth et al (1990), implying that oxygen fugacity around FMQ-3 can be reached at depths of 150-200 km (Fig. 4). The new oxybarometer tested by Stagno et al (2013) represents a considerable leap forward, although the thermodynamic data still suffer from significant uncertainties that translate into $f\text{O}_2$ uncertainties of ± 1 log-unit (1σ). Note, however, that the newly calibrated garnet-olivine-

pyroxene equilibrium of Stagno et al. (2013) tends to overestimate fO_2 at low pressure and underestimate it at high pressure (see Fig.1B of Stagno et al., 2013).

Overall, there is a general consensus that oxygen fugacity decreases with mantle depth due to the combined effects of garnet preferential uptake of ferric iron and its increasing modal proportions. In Fig. 4, oxygen fugacity is plotted against depth (after Stagno et al., 2013) showing that the redox state of the source regions of MORB and IOB, is in the range FMQ-1±1. This broadly explains why melts produced in upwelling mantle regions have an oxygen fugacity near FMQ, though one still has to explain how MORB fO_2 can increase by 1 order of magnitude from their source regions to the surface. Minor redox heterogeneities due to local variable enrichments in oxygen (including metasomatism) cannot be excluded, but these have recently been discussed and suggested to be buffered by the carbon speciation in the mantle source (Stagno et al., 2013). The fO_2 dependency of carbon speciation (coexistence of diamond and melt containing CO_2 mole fraction of ca. 0.2, after Stagno and Frost., 2010) along a mantle adiabatic curve is shown in Fig. 4. This curve shows that the diamond to carbonate conversion is very close to the fO_2 of MORB and OIB source regions (both are in fact indistinguishable if we apply the fO_2 uncertainties of $\approx \pm 1$ log-unit). At deeper levels, diamond will dominate which implies that during decompression, a redox melting event must occur producing carbonate-rich melts from diamonds. This reaction takes the oxygen made available by the garnet during decompression so that the net reaction can be written as follows:



This equilibrium is shifted to the right hand side as pressure decreases, resulting in a decrease in oxygen fugacity at the onset of (redox) melting. Rorhbach and Schmidt (2011) and Stagno et al. (2013) experimentally defined this redox melting to occur between 120 and 250 km, depending on the ferric iron content of the system. More recently, to explain small changes documented in MORB Fe^{3+}/Fe_{tot} (0.18-0.16), which correspond to 0.5 log-unit in fO_2 , Cottrell and Kelley (2013) have proposed that the less oxidized basalts are those richer in CO_2 . These effects remain small probably because the enriched mantle contains more C (Marty, 2012), but probably also contains more Fe^{3+} , which overall results in a moderate impact on basalt fO_2 .

Altogether, we conclude that pressure is expected to drive redox equilibria toward more reducing conditions in the source region of mantle up-welling zones. Chemical enrichments may trigger heterogeneities but these effects may well compensate each other's, and remain beyond reach of the precision afforded by currently available oxybarometer tools.

3.3. What is the redox state of the asthenosphere? A clue from low degree melts.

The redox profile through the upper mantle shown in Fig. 4 relies heavily on the ferric iron content measured in xenoliths from the lithosphere, simply because there are no rock samples from the asthenosphere that have been brought to the surface. Since the lithosphere has suffered from high degree of melting and melt extraction, the question of the representativity of trends of Fig 4 for the asthenospheric mantle arises. This questioning is even stronger for the depleted Archean lithosphere.

It is reasonably well established that during partial melting, ferric iron largely partitions in the melt, whereas ferrous iron tends to remain in the solid (Canil et al., 1996; Mallmann and O'Neill, 2009). Mantle partial melting is therefore unavoidably expected to deplete the residual solid in ferric iron resulting in a progressive decrease in fO_2 (during the equilibrium melt formation and after melt removal). Both the extracted melt and the residual source are expected to be impacted by

such reduction. As carbon behaves similarly, in that only its oxidized form is soluble in the melt, we expect that the oxygen fugacity of a primary melt, which at equilibrium is identical to that of its residue, does not reflect that of the subsolidus mantle. As the subsolidus mantle is the asthenosphere and the residual mantle is, to some extent, the lithosphere, it follows that the asthenospheric mantle must be more oxidized than both basalts and the lithosphere. A conceptual drawing (Fig. 5) illustrates the redox changes of the melt and of the solid residue during mantle partial melting. By definition, melt and residue are opposed in terms of enrichment/depletion in incompatible elements, but as melting is postulated to occur at equilibrium, their fO_2 are identical. From fig. 5, one expects that magmas produced by small degree of mantle melting would be the closest to that of the subsolidus mantle. Minettes, which are potassium rich melts produced by small degree of mantle melting, have long been identified as the most oxidized igneous rocks produced by mantle melting (Carmichael, 1991). Basanites, which are low silica, volatile-rich and alkali-rich melts, also typically produced at small degree of mantle melting (ca. 1% or less), have been shown to have very high oxidation states (Ghiorso and Carmichael, 1986), some of them being even saturated in sulphate minerals, which implies $fO_2 > FMQ+2$ (Jugo et al. 2005). Sulfate dissolved in low degree mantle melts, alkaline picrites and meltechites, is also suggested by Mungall et al (2006), based on V partitioning between melt and olivine, implying oxygen fugacity at ca. FMQ+2.5, and high chalcophile element concentrations suggesting the near-exhaustion of sulfide in the source mantle region. In a recent thorough survey, Moussallam et al. (2014) examined the redox state of the most primary melt inclusions found at Mt Erebus, an active volcano in a rifted setting. These inclusions, entrapped at the base of the Moho, are composed of basanite melts, with Fe^{3+}/Fe_{tot} up to 0.36 (twice that of MORBs) with measurable amounts of dissolved S^{6+} (Moussallam et al., 2014). This strongly suggests that the fO_2 conditions prevailing during incipient mantle melting are close to FMQ+2, which is much higher than the redox conditions recorded by basalts and lithospheric residues. Not enough attention has been paid to the fO_2 of these small degree melts which are usually considered as exotic, but they may tell us that the asthenosphere is critically more oxidized than a mere extrapolation from lithospheric suites would indicate.

3.4. Subduction-related magmas: petrological vs. geochemical views on their source region

The fO_2 of subduction-related rocks ranges from 0.5 below to 4 log-units above the FMQ buffer (Carmichael 1991; Behrens and Gaillard 2006; Pichavant and McDonald 2007; Rowe et al., 2009; Kelley and Cottrell, 2009). High fO_2 impacts on magmatic differentiation and Fe-depletion (e.g., Martel et al. 1999; Behrens and Gaillard 2006; Pichavant and McDonald 2007; Jenner et al., 2010) but also on the ability of mantle melts to extract and convey various metallic elements and sulfur to the crust (e.g., Jugo 2009; Jenner et al., 2010; Botcharnikov et al., 2010; Jugo and Pichavant, 2012; Prouteau and Scaillet, 2013; Jugo and Dasgupta, 2014), which can subsequently lead to the formation of shallow ore deposits (Mungall et al. 2002; Jenner et al., 2010). Although most arc-basalts have fO_2 in the around FMQ+1.5 (Carmichael 1991; Behrens and Gaillard 2006; Rowe et al., 2009; Kelley and Cottrell, 2009; Kelley and Cottrell, 2012), it is worth noting that significantly higher values have been found for primitive arc magmas, especially at the Antilles Islands (see Stamper et al., 2014): for instance, at Grenada, Parkinson et al. (2003) reported mantle basalts with fO_2 at FMQ +2.5 (see also Stamper et al., 2014) and at St Vincent, Pichavant and MacDonald (2007) identified primitive basalts with fO_2 up to FMQ+3.

Although well documented, and despite decades of efforts, the reason for oxidizing conditions in arc magmas is not clearly understood. Rowe et al (2009) and Kelley and Cottrell (2009)

highlighted a correlation between the magmatic f_{O_2} and the slab-derived fluid components. In particular they could show a positive correlation between H_2O content in the melt and Fe^{3+}/Fe_{tot} . Such a correlation has a theoretical justification in the following equilibrium (Scaillet et al., 1992; Gaillard et al. 2002; Botcharnikov et al. 2006):



$K^{P,T}$ being the thermodynamic constant of eq. (7). The f_{O_2} of a water-bearing fluid increases as water fugacity increases (f_{H_2O} , increasing water content) assuming that hydrogen fugacity (f_{H_2}) remains fixed. The amount of H_2 in magma is usually low. For example, only 1 % H_2 in an H_2O - H_2 fluid mixture is present at f_{O_2} at FMQ (Behrens and Gaillard 2006). Eq. (7) tells us that water-rich fluids can cause high f_{O_2} in arc-basalts but alternatively, we may argue that hydrogen-depleted fluids can have a similar effect.

Brandon and Draper (1996) have suggested the H-loss (H_2 -loss being more correct) mechanism during metasomatism to oxidize the mantle wedge. The dissociation of H_2O (eq. 7) produces H_2 and O_2 . Assuming that H_2 can be lost via selective diffusion, Brandon and Draper (1996) suggested that the remaining metasomatized mantle becomes enriched in O_2 , providing an explanation for the high oxidation state of arc-basalts. This model, however, has been criticized by Frost and Balhaus (1998) who argued that the hydrogen loss process cannot be an effective oxidative process because of feedback effects in equilibrium (7) which were not considered by Brandon and Draper (1996). Indeed, H_2 -loss can displace eq. (7) to right hand side, but the oxidative effect becomes vanishingly small as the fraction of H_2 tends to zero. The hydrogen loss model is nevertheless not completely buried as discussed later (Holloway, 2004).

Although the conventional wisdom attributes the oxidizing conditions in arc-basalts to the income of water-rich fluids (from the downgoing dehydrating slab) into the mantle wedge (Kelley and Cottrell 2009), worldwide geochemical surveys have so far failed to give a firm support to such a contention. In particular, Mallmann and O'Neill (2009), Lee et al. (2010) and Lee et al. (2012), using various redox sensitive ratios (Zn/Fe, V/Sc, and Cu systematics in basalts), have concluded that primary arc-basalts are not significantly more oxidized than other primary MOR-basalts. The emerging conclusion from such global approaches carried out over different geodynamic settings is that oxidation of basalts must occur during their shallower maturation, when the MgO content of the residual liquid is lower than 8 wt%. The processes conducive to such oxidation remain, however, unidentified and we question below several suggested oxidative paths.

In contrast to global approaches, detailed petrological surveys (Parkinson et al. 2003; Pichavant and McDonald 2007) have shown that primary arc basalts, hence their source, are significantly oxidized (FMQ+1/+2), and suggest that upon basalt differentiation, oxygen fugacity may further increase (to FMQ+3). Consistently with such petrological surveys, geochemical observations tackling the nature of fluids in the mantle wedge also call for highly oxidizing conditions at early stages: high U/Th ratio and arsenic with redox state +V clearly point toward oxidized water-rich fluids (Hattori et al. 2005; Bali et al. 2011).

Summing up, it is generally accepted that arc-magmas are more oxidized than MORBs and OIB. It is however still debated whether this oxidized nature is inherited from peculiar melting conditions in the wedge, which must be related to the fluxing of volatile-rich fluids, or acquired during the ascent of magma to the surface, which must be related to differentiation and/or degassing (Lee et al., 2010, 2012). An alternative could be that the oxidative component is added after the

decompressing melting stage; indeed, decompressing melting is expected to occur in the mantle wedge (Lee et al., 2010), and water-rich oxidized fluids could be “assimilated” after offering a reconciliation of all measurements. The petrologic studies agree in seeing primary basaltic melts being oxidized from the beginning, but available studies remains local, and it cannot be ruled out that the Antilles example represents an exception (slow spreading ridge, intensively serpentinized...). For other subduction zones, we do not have robust fO_2 or ferric-ferrous ratio measurements on primary magmas, preventing the direct assessment of their source redox state, which needs therefore to be evaluated from magmatic suites on more fractionated melts (Kelley and Cottrell, 2012). The strengths of geochemical approaches based on V/Sc, Zn/Fe and Cu systematics is that, besides being global, they can, in principle, filter out shallower processes, such as degassing or differentiation, which are likely to modify the redox signature of the primary melts. Purely geochemical based approaches give results which are to some extent model dependent, however. For instance, Lee et al (2012) used the copper content of primary arc basalts to determine the fO_2 during melting in the mantle wedge at saturation with molten FeS. Model assumptions include a given bulk sulfur content and a given degree of melting. Because there exists a variety of combinations, the sole Cu content in basalts appears sensitive to many parameters in addition to fO_2 . In particular, the assumption of sulphur content in mantle wedge being similar to average mantle (ca 200 ppm) is highly debatable in view of the evidence pointing to the massive recycling of sulfur in subduction zones (Jambon, 1994; Metrich et al., 1999, Prouteau and Scaillet, 2013, Jugo and Dasgupta, 2014). Similarly, the Zn/Fe systematics used in Lee et al (2010) to track back the redox state of primary arc-melts essentially record the onset of magnetite precipitation, also known as the magnetite crisis (Jenner et al., 2010). The lack of Zn/Fe fractionation in primary arc-basalts is interpreted by Lee et al (2010) as the proof that these melts are not oxidized from the beginning. Yet, phase-equilibrium constraints show that oxidized primary basalt do not crystallize magnetite but Cr-spinel instead (Pichavant and McDonald, 2007). The latter indicates that, like for Cu systematics, the absence of Zn/Fe fractionation cannot unambiguously taken as a proof that primary arc-basalts are not oxidized.

3.5. Fractionation and degassing: No clear way to oxidize arc-magmas subsequent to mantle melting

If Arc-basalts are not oxidized from the very beginning, some oxidative processes operating during differentiation and shallow evolution must be sought for. Magmatic differentiation and degassing have so far been suggested in the literature.

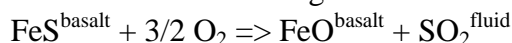
Kelley and Cottrell (2012) have investigated the role of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in arc-basalts. Crystal-liquid equilibria have been long known to fractionate ferric from ferrous iron (Carmichael and Ghiorso, 1986), which must result in changes in the Fe^{3+}/Fe_{tot} of the residual melt and then translates into a change in fO_2 . Tracking Fe oxidation state in a suite of mafic melts from the Mariana Island with variable degree of differentiation (MgO=8 to 3wt%), Kelley and Cottrell (2012) have inferred a weak impact of olivine, clinopyroxene and magnetite fractionation on the oxidation state of Fe in the differentiated melts. Crystallisation is therefore not suggested to be the driving force capable of oxidizing arc-basalts during their ascent from the mantle wedge.

The hydrogen loss model (Sato, 1978; Holloway, 2004) stipulates that self-oxidation of hydrous melts can occur via H_2 loss toward the surroundings (infiltration of fluid into wall-rock or degassing via differential bubble escape). This idea is rooted on the high mobility and low solubility of H_2 in

silicate melts (Sato, 1978; Gaillard et al., 2002; Gaillard et al., 2003a,b). But loss by diffusion has been modelled in Gaillard et al (2002; 2003b) and shown to be unable to affect large volume of magmas. Even if H_2 diffuses fast, the diffusion of heat remains several orders of magnitude higher (Gaillard et al., 2003b) implying that magma would cool down far more rapidly than it would get oxidized by this mechanism. The alternative H-loss process involves the loss of the fluid phase (Candela, 1986). Arc-magmas being rich in volatiles, they usually reach saturation in gas forming species (H_2O , CO_2 , S...) at crustal depth (tens of kilometres) causing the nucleation of bubbles. Since reduced volatile species (H_2 , CO , CH_4) have solubilities in silicate melts being several order of magnitude lower than their oxidized counterparts (H_2O , CO_2), they concentrate in the exsolved vapour phases. Since bubble segregation in mafic magmatic bodies is fast and efficient (e.g., Menand and Phillips, 2007), it can be anticipated that degassing and loss of the fluid phase triggers a preferential loss of reduced species, which may impact on the redox state of the residual magmatic system. In figure 6, we model open vs. closed system equilibrium degassing of a volatile-rich magma during its ascent through the crust (30 km of ascent) (for methods see Gaillard et al., 2011; Iacono-Marziano et al., 2012b; Iacono-Marziano et al., 2013; Gaillard and Scaillet, 2014). The closed system degassing paths indicate that the redox state of the melts that reach the surface represents well its source (ie. its pre-degassing redox state). Open degassing conditions systematically produce an oxidizing trend as the magma moves to the surface; this oxidizing shift is more important if pre-degassing conditions are more reduced. More reduced magmas saturate, at depth, with a fluid phase richer in reduced species (H_2 , CO , CH_4), and the loss of these species enhances oxidation. A magma initially formed at FMQ-0.5 can gain one log-unit in fO_2 by the mechanisms of fluid phase loss. In the examples shown, the oxidation step initiates at 1000 bar, which corresponds to the pressure of beginning of exsolution of hydrated species from mafic melts having 3 wt% water (Iacono-Marziano et al., 2012b). Water-richer melts would deepen the exsolution stage and therefore further exacerbate the oxidation by fluid loss. We hence conclude that the oxidative potential of fluid loss from a moderately reduced melt being water rich is non-negligible. This process reconciles the fact that arc-basalts are not oxidized from their source, but become oxidized during their ascent through the crust because they are water-rich. But, as pointed out by Frost and Balhaus (1998), this process is self-limiting as the more oxidized is the magma, the less H_2 and CO -rich are the fluids, and the less oxidizing is the effect of fluid loss. This is illustrated in Fig. 6, where it is apparent that the oxidation process by fluid loss becomes negligible for starting fO_2 higher than FMQ+0.5. Therefore, fluid loss can oxidize reduced and water-rich primary melt during their ascent through the crust, but the above modelling shows that such a mechanism cannot explain magmas with $fO_2 > FMQ+1$, ie the range typical for arc-magmas.

The degassing itself, whether it occurs under close or open system conditions, has been suggested to change magmatic fO_2 (Mathez, 1984; Carmichael and Ghiorso, 1986; Carmichael, 1991; Burgisser and Scaillet, 2007; Gaillard et al., 2011; Kelley and Cottrell, 2012; Metrich et al., 2009; Moussallam et al., 2014). Much attention has been paid to the outgassing of sulfur (Carmichael, 1991; Gaillard et al., 2011; Kelley and Cottrell, 2012; Metrich et al., 2009; Moussallam et al., 2014), being present in basaltic melts as S^{2-} and S^{6+} (Jugo, 2009; Jugo et al., 2010), and in the fluid phase as $H_2S/S_2/SO_2$ (oxidation state -II, 0, +IV; Gaillard and Scaillet, 2009). Fig. 7 shows the fO_2 changes in response to sulfur outgassing from mafic melts having different initial fO_2 and water contents. The choice of such initial conditions reflects the expected spectrum for the primary melts of MORB, OIB and arc-basalts. The pattern obtained in Fig. 7 is

quite simple. The degassing of moderately reduced primary melts, such as MORB and OIB, induces a reduction as the sulfur degassed consumes oxygen via the following reaction:



The degassing of oxidized primary melts produces a moderately oxidizing effect as it releases oxygen via:



The inversion of the degassing effect on magmatic $f\text{O}_2$ indicates a global trend converging toward either sides of the sulphide/sulphate speciation curve, which occurs in the $f\text{O}_2$ range FMQ+0.5-FMQ+1.5. It is deceptively simple to conceive that all primary melts would be formed in such a narrow range of $f\text{O}_2$. One important implication of the above is that it is almost impossible to distinguish the oxidation state of primary melts produced in up-welling regions (MORB, OIB) from those produced in the fluxed mantle wedge (arcs), once they have migrated to shallow crust levels or have been emitted subaerially. This also implies that the buffers controlling the oxidation of the vast majority mantle melts is the sulfide/sulfate speciation curve in basalts, and that this redox barrier can only be overcome by the fluxing processes operating in the mantle wedge.

3.6. Analyse of the redox transfers at subduction zones

At subduction zones, a variety of chemical species, which are marginally present in the Earth's mantle, are buried with the plunging lithosphere. These chemical species are volatile-rich and oxidized as a result of seawater-rocks exchanges at the ocean floor. Such a chemical status contrasts with that of the canonical mantle, being reduced and volatile-poor. In brief, prior to enter into subduction zone, the oceanic lithosphere undergoes an important enrichment in oxygen-hydrogen-carbon and sulfur (Fig. 8). Oxygen enrichment is coupled with the hydration of basalts and the serpentinization of peridotite (Lecuyer and Ricard, 1999; Honnorez, 2003; Evans, 2008), both processes producing rocks enriched in ferric iron. Carbonation of eclogites and peridotites can occur and convey carbonates into the mantle; Sulfidation at various lithospheric depth is also recognized to occur, and except at the seafloor surface, deposited sulfate minerals seems unimportant (Alt et al., 2012; Padron-Navarta et al., 2011). The fate of these species in subduction zones is documented by petrological and geochemical studies, although the details of the reaction paths involved are unknown (Wallace, 2005; Evans, 2012). It is generally accepted that carbonates by-pass the region of dehydration/melting beneath arc-volcanoes (Malaspina et al., 2008; Poli et al., 2009) and are buried in the deep mantle (Dasgupta et al., 2004, Hammouda, 2003). Subduction of carbonates has implications for redox processes in the deep mantle as carbonates decompose into diamonds and liberate oxygen (Rorhbach and Schmidt, 2011), hence increasing mantle $f\text{O}_2$. The magnitude of this increase depends on the amount of carbonate minerals transferred into the mantle by subduction and whether this modern fate of subducted carbonates was operating in the ancient Earth or not (Dasgupta and Hirschmann, 2010). No consensus has been reached on any of these points, except the fact that carbonate subduction results in an oxygen gain for the deep mantle (Evans, 2012).

Rocks surviving serpentine dehydration show a $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of about 0.3, which is much more elevated than the average mantle value of 0.05 (Padron-Navarta et al., 2012). Based on modern subduction rates (see also Li and Lee, 2006) and assuming the subduction of serpentinite having $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio of 0.35, it can be calculated that ca. 1×10^{15} g/year of Fe_2O_3 is buried in the mantle by serpentinite subduction. Dehydrated eclogites also show high $\text{Fe}_{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ resulting in flux

of Fe_2O_3 of 9×10^{14} g/year (Lecuyer and Ricard, 1999). The deep burial of these rocks must increase the mantle $f\text{O}_2$ by increasing its oxygen / cation ratio. If 2×10^{15} g/year gr of Fe_2O_3 is sent into the deep mantle, subduction of such oxidized rocks over the last 2 Ga must then have increased the Fe_2O_3 of the upper mantle by 0.25-0.4wt%, implying that the amount of Fe_2O_3 must have almost doubled since subduction has initiated. This estimate takes into account the fact that a part of the ferric iron buried in subduction zones is returned via arc-volcanoes (Lecuyer and Ricard, 1999) but it does not consider the amount of ferric iron stored in the cold mantle wedge, which contains serpentine and chlorite minerals (Guillot et al., 2001), both being known to store large amount of ferric iron (Evans, 2008; Padron-Navarta et al., 2011).

Subducted sulfides are affected by dehydration/melting processes in the plunging lithosphere (Alt et al., 2012; Prouteau et al., 2012; Jago and Dasgupta, 2013). Upon dehydration/melting, sulfides undergo an oxidation into SO_2 or SO_3 (Alt et al., 2012). Oxidation of sulfur is counteracted by a modest reduction of ferric iron (50 to 30% $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$) as reported in chemical analyses on exhumed serpentinites (Padron-Navarta et al., 2011). Sulfur is subsequently transferred to arc-volcanoes where it is degassed as SO_2 . The subduction-cycling-degassing of sulfur through the subduction-arc cycle results in an oxygen loss for the deep mantle, but it is a moderate and relative loss as, in fact, the overall result of sulfur subduction implies less ferric iron enrichment for the deep mantle rather than oxygen loss.

In summary, this simple analysis of fluxes at modern subduction globally indicates that subduction is an oxygen sink for the atmosphere and an oxygen source for the deep mantle. Any link between atmospheric oxygenation at 2.4 Ga and the onset of modern subduction seems therefore unlikely, or other reaction paths must be sought for. Alternatively, the effect can be indirect, i.e. subduction triggers an oxygen enrichment of the deep mantle, which impacts on the long term the $f\text{O}_2$ evolution of mantle-derived basalts. But this long term oxygen enrichment is not sampled by paleo-oxybarometric studies (Canil, 1997; Delano, 2001; Li and Lee, 2005).

4. Archean temperature & source regions of Komatiite and archean basalts

Although the mantle underneath ancient continents indicates oxygen fugacity down to FMQ-3 (Woodland et al., 2003; Stagno et al., 2013), geochemical investigations on the oldest possible magmatic rocks did not reveal any significant deviation from FMQ in mantle-derived magmas $f\text{O}_2$ (Canil, 1997; Delano, 2001; Li and Lee, 2005). The processes able to buffer mantle oxygen fugacity remain unclear, although this review has tentatively brought some new statements.

Of all the possible changes underwent by the Earth during the Archean to early Proterozoic era, heat dissipation and progressive cooling of the mantle is the most largely recognized. This implies a decrease in melt production rate and melting degrees of the mantle with time (Herzberg et al., 2010; Keller and Schoene, 2012). An expected consequence of mantle cooling through the Archean era is that mantle melting must occur at shallower depth as illustrated in figure 4 (Sleep and Windley, 1982). Present-day MORBs result from mantle melting at depth of 50-60 km. Hotspot lavas, whether hot or wet, must be extracted from melting processes that initiate at slightly greater depth than MORB. Archean basalts must derive from melting that initiates in regions exceeding 150 km depth and komatiite lavas must result from mantle melting at 200-250 km depth. This is also consistent with phase equilibrium constraints that define melt-mantle equilibration for komatiites at 6-7 GPa (Walter, 1998). The consequence of deeper region of melting for a hotter mantle is that Archean lavas must have been born more reduced than present-day lavas. Figure 4 indicates that

komatiite parental magmas have been formed in region where the prevailing mineral assemblages must impose oxygen fugacity around FMQ-3. At such depth, ferric iron is compatible and tends to remain in the solid residue consistent with the observation that the deepest garnets underneath cratons preserve the highest $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratios (Woodland et al., 2003). Deeper and more reduced Archean magma however conflict with V/Sc and other proxies indicating the constancy of magma redox state.

5. Perspectives: is there a buffer in the Earth's mantle or is oxygen simply incompatible?

The redox state of basalts being broadly inherited from that of its mantle source has a prime role on the composition of volcanic gases. Any modification of this parameter is expected to severely impact on surficial cycles of elements such as carbon, sulfur and oxygen. Although the redox state of the mantle must have changed since the core has segregated, available evidence suggests that such a change has occurred prior to 4 Ga, while the permanent oxygenation of the atmosphere is currently documented to have occurred more than 1.5 Ga years after. Both phenomena seem therefore to be largely, if not totally, unrelated.

It is unclear how >2 Ga years of subduction, melting, metasomatism and other long-standing processes can have triggered large geochemical heterogeneities (depletion and enrichment) and would in the meantime produce melts having the same redox potential within error. This is reinforced by quantitative analyses of the redox transfers at subduction (Lecuyer and Ricard, 1999; Foley, 2012; Evans 2012) indicating that oxygen rich rocks must be introduced in the deep mantle, inescapably triggering deep redox heterogeneities. The buffering capacity of the solid upper mantle, that is, the ability of mineralogical components in peridotites to absorb oxygen with a minimum of changes in $f\text{O}_2$, is limited. The garnet-orthopyroxene-olivine reaction involves only a limited amount of (ferric) iron in garnet (Woodland et al., 2003) and the shift in oxidation state from ferrous to ferric iron is only +1. So the silicate upper mantle does not seem able to absorb/desorb enough oxygen to maintain its $f\text{O}_2$ constant during melting, metasomatism, or introduction of oxygen-enriched rocks by subduction processes.

Another buffer must prevail in the mantle in addition to iron. In the asthenosphere, carbon that can be diamonds (C^0) and carbonates (C^{+IV}) is an efficient redox buffer provided that its concentration is high enough. The carbon content of the Earth's mantle is however poorly known (Dasgupta and Hirschmann, 2010), the reason being that basalts degas their CO_2 much before reaching the Earth's surface. Marty (2012) estimated that the depleted mantle contains a few tens of ppm wt. of carbon while the enriched mantle, so far unaffected by degassing, may contain 500 ppm C. If such reservoir remains hidden in the mantle it can indeed constitute an enormous redox buffer, explaining the constancy in mantle $f\text{O}_2$ through time and space. But carbon – carbonate equilibrium would buffer a mantle $f\text{O}_2$ at values actually lower those recorded by basalts and in rocks of the lithosphere (Rohrbach and Schmidt, 2011; Stagno et al., 2013). We have exposed several reasons of why the oxidation state of basalts may well be lower than that of its subsolidus source, that is, the asthenosphere. If true, the presence of sulfate in melts produced at the beginning of partial melting (Moussallam et al., 2014) must be considered. The oxidative capacity of metasomatic events observed in a variety of settings (intraplate to subduction regions) may well be connected to sulfate-rich fluids, including in the mantle wedge.

6. References

- Alt J.C., Garrido C.J., Shanks III W.C., Turchyn A., Padrón-Navarta J.A., Sánchez-Vizcaíno V.L., Gómez Pugnare M.T., Marchesi C., 2012. Recycling of water, carbon, and sulfur during subduction of serpentinites: A stable isotope study of Cerro del Almirez, Spain, *Earth and Planetary Science Letters* v. 327, p. 50–60.
- Bali E., Audétat A., Keppler H., 2011. The mobility of U and Th in subduction zone fluids: an indicator of oxygen fugacity and fluid salinity. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 161, 597-613. DOI: 10.1007/s00410-010-0552-9.
- Bali E., Audétat A., Keppler H., 2011. Water and hydrogen are immiscible in Earth's mantle. *Nature*, 495(7440), 220-2. doi: 10.1038/nature11908.
- Ballhaus C.G., Berry R.F., Green D.H., 1991. Experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen barometer- implications for oxygen fugacity in the Earth's upper mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 107, 27-40.
- Ballhaus C., Frost BR., 1994. The generation of oxidised CO₂-bearing basaltic melts from reduced CH₄-bearing upper mantle sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 4431–40
- Behrens H., Gaillard F., 2006. Geochemical Aspects of Melts: Volatiles and Redox Behavior. *Elements* 2: 275-280. DOI: 10.2113/gselements.2.5.275.
- Bezos A., Humler E., 2005. The Fe³⁺/_{Fe} ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 711–25.
- Botcharnikov R.E., Koepke J., Holtz F., McCammon C., Wilke M., 2005. The effect of water activity on the oxidation and structural state of Fe in a ferro-basaltic melt. *Geochimica Cosmochimica Acta* 69, 5071-5085.
- Botcharnikov R.E., Linnen R.L., Holtz F., 2010. Solubility of Au in Cl- and S-bearing hydrous silicate melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 2396-2411
- Burgisser A., Scaillet B., 2007. Redox evolution of degassing magma rising to the surface, *Nature* 445, 194-197.
- Burnham A.D., Berry A.J., 2012. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 196–212.
- Brandon A.D., Draper D.S., 1996. Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1739–1749.
- Candela P.A., 1986. The evolution of aqueous vapor from silicate melts: effect on oxygen fugacity. *Geochimica Cosmochimica Acta* 50, 1205–1211.
- Canil D., 1997. Vanadium partitioning and the oxidation state of Archaean Komatiite magmas. *Nature* 389, 842-845.
- Canil D., 2002, Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters*, 195, 75-90.
- Canil D., O'Neill HStC., 1996. Distribution of ferric iron in some upper-mantle assemblages. *J. Petrol.* 37, 609–35.
- Canil D, O'Neill HStC, Pearson DG, Rudnick RL, McDonough WF, et al., 1994. Ferric iron in peridotites and mantle oxidation states. *Earth Planet. Sci. Lett.* 123, 205–20.
- Carmichael, I.S.E., 1991, The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions?. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 106, 129–141.
- Carmichael I.S.E., Ghiorso M.S., 1986. Oxidation-reduction relations in basic magma: a case for homogeneous equilibria. *Earth Planet Sci Letts.* 78, 200-210.
- Carmichael I.S.E., Ghiorso M.S., 1990. The effect of oxygen fugacity on the redox state of natural liquids and their crystallizing phases, in, Nicholls J, Russell JK, eds., *Modern Methods of Igneous*

- Petrology: Understanding Magmatic Processes, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy 24, 191-212.
- Christie D.M., Carmichael I.S.E., Langmuir C.H., 1986. Oxidation state of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth Planetary Science Letters* 79, 397–411.
- Coltorti M., Bonadiman C., Hinton R. W., Siena F., Upton B. G. J., 1999. Carbonatite Metasomatism of the Oceanic Upper Mantle: Evidence from Clinopyroxenes and Glasses in Ultramafic Xenoliths of Grande Comore, Indian Ocean. *J. Petrology* 40, 133-165. doi: 10.1093/etroj/40.1.133.
- Cooper R.F, Fanselow J.B, Poker D.B, 1996. The mechanism of oxidation of a basaltic glass: Chemical diffusion of network-modifying cations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3253–3265.
- Cottrell E., Kelley, K.A., 2011. The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 305, 270-278.
- Cottrell E., Kelley K.A., 2013. Redox Heterogeneity in Mid-Ocean Ridge Basalts as a Function of Mantle Source. *Science*, 340, 1314-1317. doi: 10.1126/science.1233299.
- Creighton S., Stachel T., Matveev S., Hofer H., McCammon C., Luth R.W., (2009). Oxidation of the Kaapvaal lithospheric mantle driven by metasomatism. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 157, 491-504.
- Dasgupta R., Hirschmann M.M., 2010. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.* 298, 1–13.
- Dasgupta R., Mallik A., Tsuno K., Withers A.C., Hirth G., Hirschmann M.M. 2013, Carbon-dioxide-rich silicate melt in the Earth's upper mantle. *Nature* 493, 211-U222.
- Delano J.W., 2001. Redox history of the Earth's interior since similar to 3900 Ma: Implications for prebiotic molecules. *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 31, 311-341.
- de Moor J. M., Fischer T. P., Sharp Z. D., King P. L., Wilke M., Botcharnikov R. E., Cottrell E., Zelenski M., Marty B., Klimm K., Rivard C., Ayalew D., Ramirez C., Kelley K.A, 2013. Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua) volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 1525-2027. doi: 10.1002/ggge.20255.
- Dixon J. E., Clague D. A., Wallace P., Poreda R., 1997. Volatiles in alkalic basalts from the North Arch Volcanic Field, Hawaii: extensive degassing of deep submarine-erupted alkalic series lavas. *Journal of Petrology* 38, 911-939.
- Evans B.W., 2008, Control of the Products of Serpentinization by the (FeMg₁)-Mg₂ Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene, *Journal of Petrology* 49, 1873-1887.
- Evans K.A., 2012. The redox budget of subduction zones. *Earth-Science Reviews* 113, 11-32.
- Foley S.F., 2012. A reappraisal of Redox Melting in the Earth's Mantle as a function of tectonic steering and time. *Journal of petrology* 52, 1363-1391. doi:10.1093/etrology/egq061
- Frost B.R. 1991. Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. In *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*, ed. DH Lindsley, Rev. Mineral., 25:1–9. Washington, DC: Mineral. Soc. Am. 508 pp.
- Frost B.R, Ballhaus C., 1998. Comment on "Constraints on the origin of the oxidation state of mantle overlying subduction zones: An example from Simcoe, Washington, USA". *Geochimica Cosmochimica Acta* 62, 329-331.
- Frost D.J., McCammon C.A., 2008. The Redox State of Earth's Mantle, *Annual Review in Earth and Planetary Sciences*, 36, 389-420.
- Frost D.J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C.A., Trønnes R.G., et al. 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* 428, 409–12
- Gaillard F., Scaillet B., Pichavant M., Beny, J.M., 2001. The effect of water and fO₂ on the ferric-ferrous ratio of silicic melts. *Chem. Geol.* 174, 255-273.

- Gaillard F., Scaillet B., Pichavant M. 2002, Kinetics of iron oxidation-reduction in hydrous silicic melts. *American Mineralogist* 87, 829–837.
- Gaillard F., Pichavant M., Mackwell S., Scaillet B., Champallier R., Mac Cammon C., 2003a. Chemical transfers during redox exchange between H₂-bearing vapor and iron-bearing melt. *American mineralogist* 88, 308-315.
- Gaillard, F., Schmidt B., Mac Cammon C., Mackwell S., 2003b. Rate of hydrogen-iron redox exchange in silicate melts and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2427-2441.
- Gaillard F., Malki M., Iacono-Marziano G., Pichavant M., Scaillet B., 2008. Carbonatite melts and electrical conductivity in the asthenosphere. *Science* 322, 1363-1365.
- Gaillard F., Michalski J., Berger G., McLennan S., Scaillet B., 2013. Geochemical reservoirs and timing of sulphur cycling on Mars. *Space Science Reviews*. *Space Science Reviews*, 174, 251-300.
- Gaillard F., Scaillet B., Arndt N.T., 2011. Atmospheric oxygenation caused by a change in volcanic degassing pressure, *Nature*, 478, 229-232.
- Gaillard F., Scaillet B., 2009. The sulfur content in volcanic gases of Mars. *Earth Planet. Scie. Lett.* 279, 34-43.
- Greenwood R.C., Franchi I.A., Jambon A., Buchanan P.C., 2005. Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early solar system. *Nature* 435, 916-918.
- Gudmundsson G., Wood B.J., 1995. Experimental tests of garnet peridotite oxygen barometry. *Contrib. Mineral. Petrol.* 119, 56–67.
- Guillot S, Hattori K.H., de Sigoyer J., Nagler T., Auzende A-L., 2001. Evidence of hydration of the mantle wedge and its role in the exhumation of eclogites. *Earth and Planetary Science Letters* 193, 115-127.
- Halevy I., Johnston D.T., Schrag D.P., 2010. Explaining the Structure of the Archean Mass-Independent Sulfur Isotope Record, *Science* 329, 204-207.
- Hammouda T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Plan Sci Lett* 214, 357–368.
- Hattori K., Takahashi Y., Guillot S., Johanson B. 2005. Occurrence of arsenic (V) in forearc mantle serpentinites based on X-ray absorption spectroscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 5585–5596.
- Herzberg C., Condie, K., Korenaga, J., 2010. Thermal history of the Earth and its petrological expression. *Earth and Planetary Science Letters* 292, 79–88.
- Holland H.D., 2002. Volcanic gases, black smokers, and the Great Oxidation Event, *Geochimica Cosmochimica Acta* 66, 3811-3826.
- Holloway J.R., 2004. Redox reactions in seafloor basalts: possible insights into silicic hydrothermal systems. *Chemical Geology* 210, 225–230.
- Honnorez J., 2003. Hydrothermal alteration vs. ocean-floor metamorphism. A comparison between two case histories: the TAG hydrothermal mound (Mid-Atlantic Ridge) vs. DSDP/ODP Hole 504B (equatorial East Pacific). *C. R. Geosci.*, 335, 781–824. doi:10.1016/j.crte.2003.08.009
- Hirschmann M. M., 2009. Ironing Out the Oxidation of Earth's Mantle. *Science* 325, 545-546. DOI: 10.1126/science.1176882
- Hirschmann M. M., 2012. Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth and Planetary Science Letters* 279, 48-57. doi: 10.1016/j.epsl.2012.06.015.
- Hopkins M.D., Harrison T.M., Manning C. E., 2010. Constraints on Hadean geodynamics from mineral inclusions in N4 Ga zircons. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 367–376.
- Iacono-Marziano G., Marecal V., Pirre M., Gaillard F., Arteta J., Scaillet B., Arndt N.T., 2012a. Gas emissions due to magma-sediment interactions during flood magmatism at the Siberian Traps: gas dispersion and environmental consequences. *Earth and Planetary Science Letters* 357, 308-318.

- Iacono-Marziano G., Gaillard F., Scaillet B., Polozov A.G., Marecal V., Pirre M., Arndt N.T., 2012b. Extremely reducing conditions reached during basaltic intrusion in organic matter-bearing sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 357, 319-326.
- Iacono-Marziano G., Morizet Y., Le Trong E., Gaillard F., 2013. New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O-CO₂ solubility in mafic melts. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 97, 145-157.
- Jambon, A., 1994. Earth degassing and large-scale geochemical cycling of volatile elements *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 30, 479-517.
- Javoy M., 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* Volume 22, 2219–2222.
- Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup, C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A., Jaupart C., 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 259–268.
- Jégo S., Pichavant M., 2012. Gold solubility in arc magmas: Experimental determination of the effect of sulfur at 1000 °C and 0.4 GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 84, 560-592.
- Jégo S., Dasgupta R., 2013. Fluid-present melting of sulfide-bearing ocean crust: Experimental constraints on the transport of sulfur from slab to mantle wedge. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 110, 106-134. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2013.02.011>.
- Jenner F. E., O'Neill H. ST. C., Arculus R. J., Mavrogenes J. A., 2010. The Magnetite Crisis in the Evolution of Arc-related Magmas and the Initial Concentration of Au, Ag and Cu *J. Petrology* 51, 2445-2464 doi:10.1093/petrology/egq063.
- Jugo P.J., 2009. Sulfur content at sulfide saturation in oxidized magmas. *Geology* 37, 415–418, doi: 10.1130/G25527A.1.
- Jugo P.J., Wilke M., Botcharnikov R.E., 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 74, 5926-5938. doi: 10.1016/j.gca.2010.07.022.
- Kasting J.F., Egger D.H., Raeburn S.P., 1993. Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *Journal of Geology* 101, 245–257.
- Kelley K.A., Cottrell E., 2009, Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas, *Science* 325, 605-607.
- Kelley K.A. Cottrell, E., 2011. Importance of oxygen fugacity for temperatures and melting regimes beneath ridges, arcs, and hot spots. AGU abstract. American Geophysical Union, Fall Meeting 2011, abstract #V32B-08.
- Kelley K.A., Cottrell E., 2012. The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma. *Earth and Planetary Science Letters* 329-330, 109-121, 2012.
- Keller B., Schoene B., 2012. Statistical geochemistry reveals disruption in secular lithospheric evolution about 2.5 Gyr ago, *Nature* 485, 490-493 doi:10.1038/nature11024.
- Kress V.C., Carmichael I. S. E., 1991. The compressibility of silicate liquids containing Fe₂O₃ and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 108, 82–92.
- Kump L.R., Barley M.E., 2007. Increased subaerial volcanism and the rise of atmospheric oxygen 2.5 billion years ago, *Nature* 448, 1033-1036.
- Lee C-T.A., Luffi P., Le Roux V., Dasgupta R., Albarede F., Leeman W.P., 2010. The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature* 468, 681-685.
- Lee C.-T. A., Leeman W. P., Canil D. & Li Z.-X. A., 2005. Similar V/Sc Systematics in MORB and Arc Basalts: Implications for the Oxygen Fugacities of their Mantle Source Regions, *Journal of Petrology* 46, 2313-2336.

- Lee C.-T.A., Luffi P., Chin E. J., Bouchet R., Dasgupta R., Morton D. M., Le Roux V., Yin Q.-Z., Jin D., 2012. Copper systematics in arc magmas and implications for crust-mantle differentiation. *Science* 336, 64-68.
- Lecuyer C., Ricard Y., 1999. Long-term fluxes and budget of ferric iron: implication for the redox states of the Earth's mantle and atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters* 165, 197-211.
- Li Z.X.A., Lee C.T.A., 2004. The constancy of upper mantle fO_2 through time inferred from V/Sc ratios in basalts, *Earth and Planetary Science Letters* 228, 483-493.
- Li Z-XA, Lee C-T.A., 2006. Geochemical investigation of serpentinized oceanic lithospheric mantle in the Feather River Ophiolite, California: Implications for the recycling rate of water by subduction. *Chemical Geology* 235, 161-185.
- Lyons T.W., Gill B.C., 2010. Ancient Sulfur Cycling and Oxygenation of the Early Biosphere, *Elements* 6, 93-99.
- Luth R.W., Virgo D., Boyd F.R., Wood B.J., 1990. Ferric iron in mantle-derived garnets. *Contrib. Miner. Petrol.* 104, 56-72.
- Mallman G., O'Neill H.StC., 2009. The Crystal/Melt Partitioning of V during Mantle Melting as a Function of Oxygen Fugacity Compared with some other Elements (Al, P, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Ga, Y, Zr and Nb). *Journal of Petrology* 50, 1765-1794.
- Malaspina N., Poli S., Fumagalli P., 2008. The Oxidation State of Metasomatized Mantle Wedge: Insights from C-O-H-bearing Garnet Peridotite, *Journal of Petrology*, 50, 1533-1552.
- Martel C., Pichavant M., Holtz F., Scaillet B., Bourdier J.L., Traineau H., 1999. Effects of fO_2 and H_2O on andesite phase relations between 2 and 4 kbar. *J Geophys Res* 104, 29453-29470.
- Mathez E.A., 1984. Influence of degassing on oxidation states of basaltic magmas. *Nature* 310, 371 - 375
- McCammon C.A., 1997. Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature* 387, 694-696.
- McCammon C.A., Kopylova M.G., 2004. A redox profile of the Slave mantle and oxygen fugacity control in the cratonic mantle. *Contrib. Miner. Petrol.* 148, 55-68.
- McCammon CA., 2005. Mantle oxidation state and oxygen fugacity: constraints on mantle chemistry, structure and dynamics. In *Earth's Deep Mantle: Structure, Composition, and Evolution*, ed. RD van der Hilst, J Bass, J Matas, J Trampert, Geophys. Monogr. Ser. 160, 221-42. Washington, DC: Am. Geophys. Union. 350 pp.
- McCammon C.A., Griffin W.L., Shee S.R., O'Neill HStC., 2001. Oxidation during metasomatism in ultramafic xenoliths from the Wessleton kimberlite, South Africa: implications for the survival of diamond. *Contrib. Miner. Petrol.* 141, 287-96.
- Marty B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 313, 56-66.
- Menand T., Phillips J. C., 2007. Gas segregation in dykes and sills. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 159, 393-408.
- Menzies M. A., 1983. in *Continental Basalts and Mantle Xenoliths*, Mantle ultramafic xenoliths in alkaline magmas: evidence for mantle heterogeneity modified by magmatic activity, eds Hawkesworth C. J., Norry M. J. (Shiva, Nantwich), pp 92-110.
- Metrich N., Schiano P., Clocchiatti R., Maury R.C., 1999. Transfer of sulfur in subduction settings: an example from Batan Island (Luzon volcanic arc, Philippines). *Earth and Planetary Science Letters* 167, 1-14.
- Métrich N., Berry A. J., O'Neill H. St.C., Susini J., 2009. Oxidation state of sulphur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, 2382-2399. DOI: 10.1016/j.gca.2009.01.025.

- Moussallam Y., Oppenheimer C., Scaillet B., Gaillard F., Kyle P., Peters N., Hartley M., Berlo K., Donovan A, 2014. Tracking the changing oxidation state of Erebus magmas, from mantle to surface, driven by magma ascent and degassing. *Earth and Planetary Science Letters* 393. 200-209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.02.055>.
- Mungall J.E., 2002. Roasting the mantle: slab melting and the genesis of major Au and Au-rich Cu deposits, *Geology* 30, 915–918.
- Mungall J.E., Hanley J.J., Arndt N.T., Debecdelievre A., 2006. Evidence from meimechites and other low-degree mantle melts for redox controls on mantle-crust fractionation of platinum-group elements. *PNAS* 103, 12695–12700.
- O'Neill H. St. C., Rubie D. C., Canil D., Geiger C. A., Ross C. R., Seifert F., Woodland A. B., 1993. Ferric iron in the upper mantle and in Transition Zone assemblages: Implications for relative oxygen fugacities in the mantle. In: Rubie, D. C. (ed.) *Evolution of the Earth and Planets*. American Geophysical Union, *Geophysical Monograph* 74, 7473-88.
- O'Reilly S.Y., Griffin W.L., 2012. Mantle Metasomatism. In D.E. Harlov and H. Austrheim (eds.) *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock*, *Lecture Notes in Earth System Sciences*, DOI 10.1007/978-3-642-28394-9_12. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012. 467-528.
- Padron-Navarta J.A., Sanchez-Vizcaino V.L., Garrido C.J., Gomez-Pugnaire M.T., 2011. Metamorphic Record of High-pressure Dehydration of Antigorite Serpentinite to Chlorite Harzburgite in a Subduction Setting (Cerro del Almiraz, Nevado-Filabride Complex, Southern Spain), *Journal of Petrology* 52, 2047-2078, DOI: 10.1093/petrology/egr039.
- Parkinson I.J., Arculus R.J., Eggins Æ.S.M., 2003. Peridotite xenoliths from Grenada, Lesser Antilles Island Arc. *Contrib Mineral Petrol* 146: 241–262.
- Pichavant M., McDonald R., 2007. Crystallization of primitive basaltic magmas at crustal pressures and genesis of the calc-alkaline igneous suite: experimental evidence from St Vincent, Lesser Antilles arc. *Contrib. Mineral. Petrol.* 154, 535-558.
- Pichavant M, Brugier, Y, Di Muro A (in press) Petrological and experimental constraints. In: *Active Volcanoes of the Southwest Indian Ocean: Piton de la Fournaise and Karthala*, P Bachélerly, A Di Muro, J-F Lénat, L Michon (eds). Springer Monograph series.
- Poli S., Franzolin E., Fumagalli P., Crottini A., 2009. The transport of carbon and hydrogen in subducted oceanic crust: An experimental study to 5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* 278, 350–360.
- Prouteau G., Scaillet, B., 2012. Experimental Constraints on Sulphur Behaviour in Subduction Zones: Implications for TTG and adakite production and the global sulphur cycle since the Archean. *J. Petrology* (2012) doi: 10.1093/petrology/egs067
- Ricolleau A., Fei Y., Corgne A., Siebert J., Badro J., 2011. Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal-silicate partitioning experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 409-421.
- Roeder P.L., Thornber C., Poustovetov A., Grant, A., 2003. Morphology and composition of spinel in Pu'u'Ō'o lava (1996–1998), Kilauea volcano, Hawaii. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 123, 245-265.
- Rhodes J. M., Vollinger M.J., 2005. Ferric/ferrous ratios in 1984 Mauna Loa lavas: a contribution to understanding the oxidation state of Hawaiian magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149, 666-674.
- Rohrbach A., Ballhaus C., Golla-Schindler U., Ulmer P., Kamenetsky V.S., Kuzmin D.V., 2007. Metal saturation in the upper mantle. *Nature* 449, 456-458.
- Rohrbach A., M.W., Schmidt 2011. Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature* 472, 209-212
- Rowe M. C., Kent A. J. R., Nielsen R. L., 2009. Subduction Influence on Oxygen Fugacity and Trace and Volatile Elements in Basalts Across the Cascade Volcanic Arc. *Journal of Petrology* 50, 61-91.

- Russell M.J., Nitschke W., Branscomb E., 2013. The inevitable journey to being. *Phil. Trans. R. Soc. B.* 368, no. 1622 20120254.
- Sato M., 1978. Oxygen fugacity of basaltic magmas and the role of gas-forming elements. *Geophysical Research Letters.* 5, 447–449
- Scaillet B., Gaillard F., 2011. Redox state of early magmas, *Nature* 480, 48-49.
- Scaillet B., Pichavant. M., Roux J., Humbert G., Lefevre A., 1992 Improvements of the Shaw membrane technique for measurement and control of f., at high temperatures and pressures. *American Mineralogist* 77, 647-655.
- Schmidt B.C., Holtz F., Scaillet B., Pichavant M., 1997. The influence of H₂O-H₂ fluids and redox conditions on melting temperatures in the haplogranite system. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 126, 386-400.
- Shirayev A.A., Gaillard F., 2014. Local redox buffering by carbon at low pressures and the formation of moissanite – natural SiC. *European journal of mineralogy.* 26, 53–59. DOI: 10.1127/0935-1221/2013/0025-2339.
- Sifre D., Gardes 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. DOI: 10.1038/nature13245.
- Sleep N.H., Windley B.F., 1982. Archean plate-tectonics- constraints and inferences, *Journal of Geology* 90, 363-379.
- Sleep N., Bird D.K., Pope E.C., 2011. Serpentinite and the dawn of life. *Phil. Trans. R. Soc. B* 366, 2857–2869. doi:10.1098/rstb.2011.0129.
- 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, 84-87.
- Stagno V., Frost D.J., 2010. Carbon speciation in the asthenosphere: Experimental measurements of the redox conditions at which carbonate-bearing melts coexist with graphite or diamond in peridotite assemblages. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 30,72-84.
- Stamper C.C., Melekhova E., Blundy J.D., Arculus R.J., Humphreys M.C.S., Brooker R.A., 2014. Oxidised phase relations of a primitive basalt from Grenada, Lesser Antilles. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 167, 1 - 20. ISSN: 0010-7999 DOI: 10.1007/s00410-013-0954-6.
- Trail D., Watson E.B., Tailby, N.D., 2011. The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere. *Nature* 480, 79-82.
- Uenver-Thiele L., Woodland A.B., Downes H., Altherr R., 2014. Metasomatic interactions in the lithospheric mantle beneath the Massif Central, France: Characterization of metasomatic processes by trace element and redox features of spinel peridotites European Geosciences Union, abstract EGU2014-10239.
- Wallace P.J., 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 140, 217-240.
- Wallace M.E., Green D.H., 1988. An experimental determination of primary carbonatite magma composition. *Nature* 335, 343-346.
- Walter M.J., 1998, Melting of garnet peridotite and the origin of komatiite and depleted lithosphere. *Journal of Petrology* 39, 29–60.
- Walter M.J., Tronnes R.G., 2004. Early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 225, 253–269
- Wilke M., 2005. Fe in magma – An overview. *Annals of Geophysics* 48, 609-617.
- Wood B.J., Bryndzia L.T., Johnson K.E. 1990. Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Science* 248, 337–45.
- Wood B.J., Walter M.J., Wade J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–33

Woodland A.B., Kornprobst J., McPherson E., Bodinier J-L., Menzies M.A., 1996. Metasomatic interactions in the lithospheric mantle. Petrologic evidence from the Lherz massif, French Pyrenees. *Chem. Geol.* 134, 83–112.

Woodland A.B., Koch M., 2003. Variation in oxygen fugacity with depth in the upper mantle beneath the Kaapvaal craton, Southern Africa. *Earth and Planetary Science Letters* 24, 295-310.

Yang X., Gaillard F., Scaillet B., 2014. A relatively reduced Hadean continental crust and implications for the early atmosphere and crustal rheology. *Earth and Planetary Science Letters* 393, 210–219. DOI: 10.1016/j.epsl.2014.02.056.

Yaxley G.M., Berry A.J., Kamenetsky V.S., Woodland A.B., Golovin A.V., 2012. An oxygen fugacity profile through the Siberian Craton - Fe K-edge XANES determinations of $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in garnets in peridotite xenoliths from the Udachnaya East kimberlite. *Lithos* 140-141, 142-151.

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).

Figure captions:

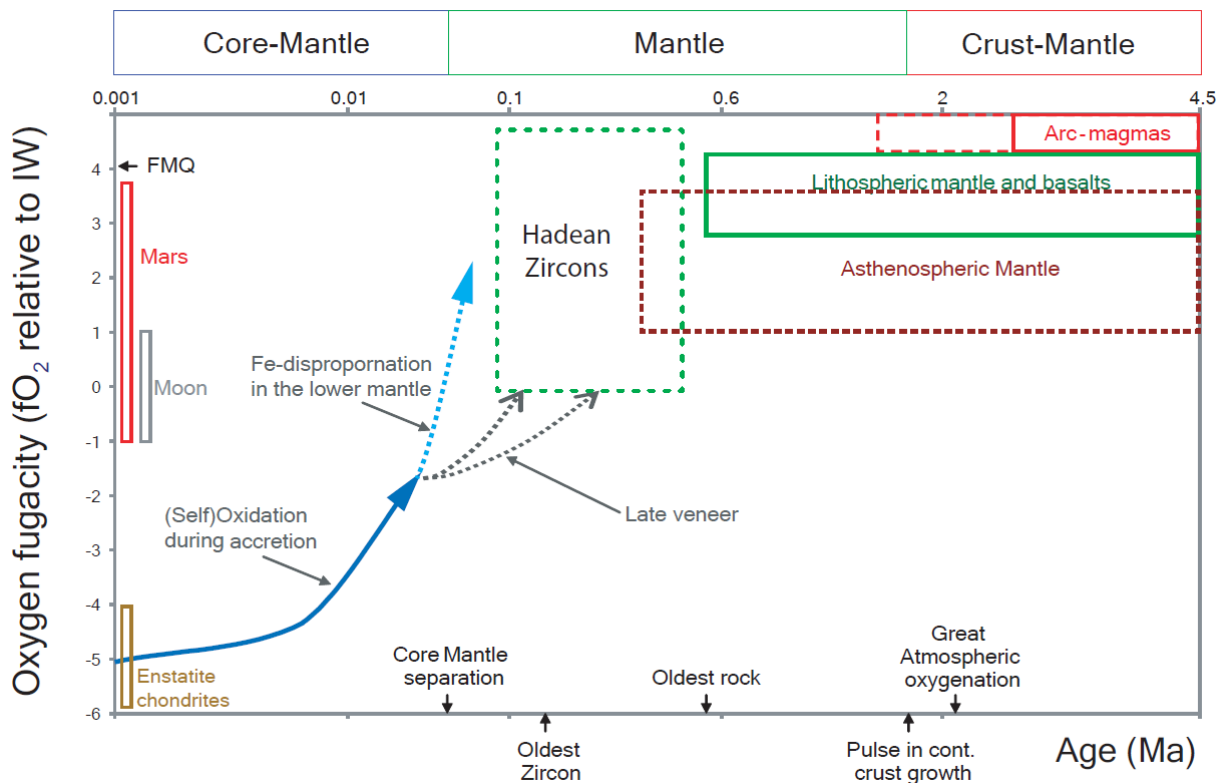


Figure 1: Oxygen fugacity of the Earth's mantle vs. time (modified after Scaillet and Gaillard, 2012). The time is indicated using a non-linear scale from the beginning of the solar system. The time scale is split in three regimes: 1, being the core-mantle regime starting from the oxygen fugacity of enstatite chondrites and progressively shifting to oxidizing conditions by self-oxidation processes (see 2.1.); 2, being the mantle regime starting with the disproportionation in the lower mantle (2.1.), the zircon era (2.3.) and the basaltic records (2.2.); 3, illustrating the crust-mantle regime, with the onset of arc-magmatism (see 3.4. and 3.6.).

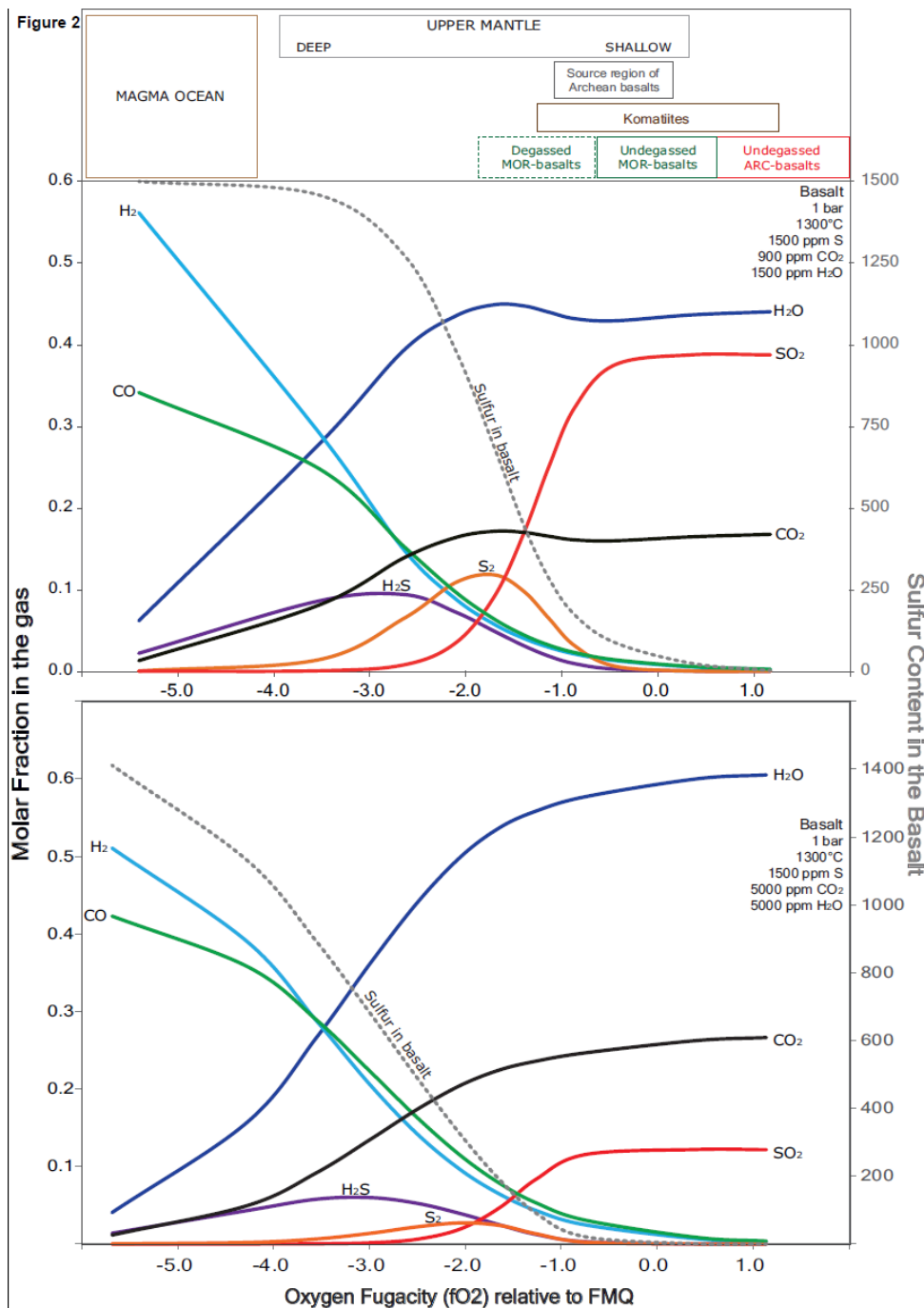


Figure 2: The composition of volcanic gases in equilibrium with a basalt at 1 bar as a function of oxygen fugacity. The sulfur content in the basalt is also shown as a function of oxygen fugacity on the right hand side vertical axis. The upper and lower panels respectively indicate a depleted and enriched MORB after Marty (2012). The fO_2 ranges for most magmatic types, including the primordial magma ocean, and for the upper mantle are shown in the box at the top.

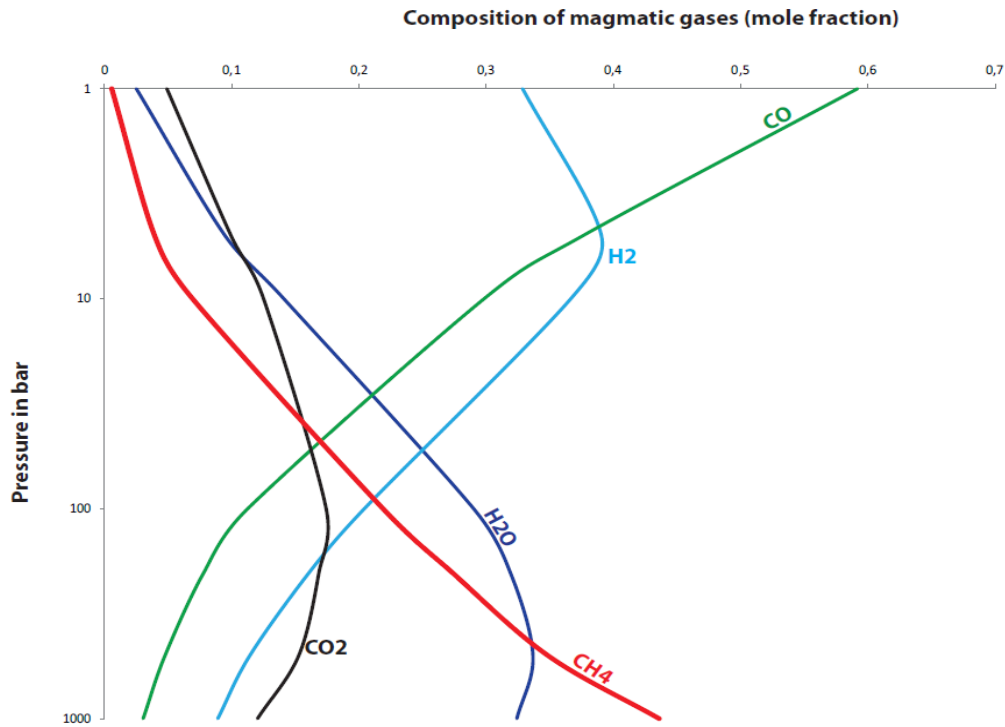


Figure 3A: The composition of magmatic gases produced by the Hadean granites as a function of pressure. The pre-degassed melt contains 3 wt% H₂O and 500 ppm CO₂ at 800°C. Graphite saturation is imposed at all conditions. This figure illustrates well the predominance of methane as a magmatic gas species at pressure > 100 bar, whereas the speciation changes to CO-H₂ dominated at shallower conditions.

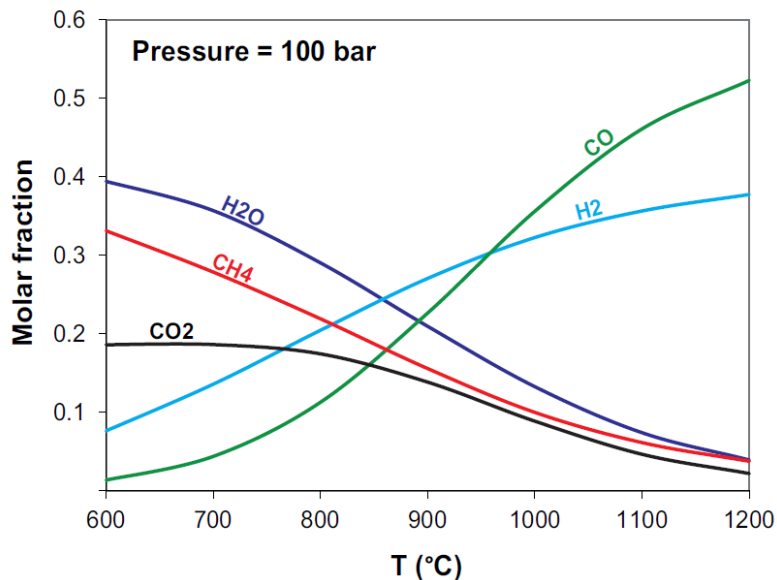


Figure 3B: The composition of magmatic gases produced by the Hadean granites as a function of temperature. The pre-degassed melt contains 3 wt% H₂O and 500 ppm CO₂ and all calculation are done at P=100 bar. Graphite saturation is imposed at all conditions. This figure illustrates well the predominance of methane as a magmatic gas species at temperature < 850°C, whereas the speciation changes to CO-H₂ dominated at higher temperatures.

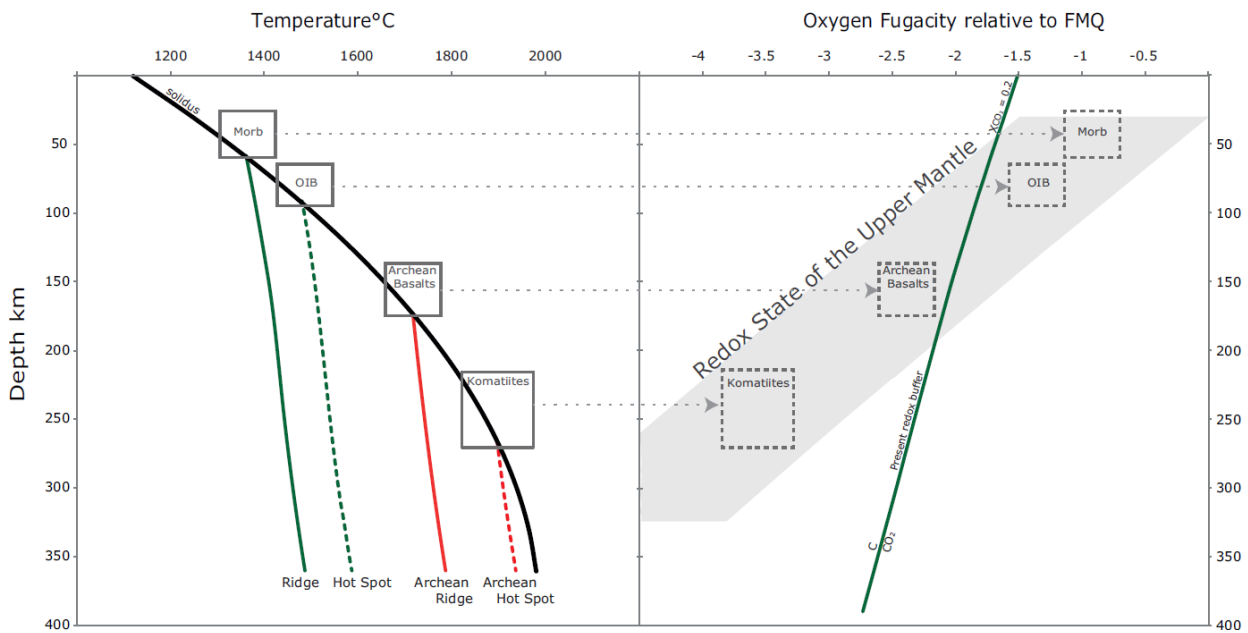


Figure 4: Mantle oxygen fugacity vs. depth (right panel) and its expected impact on the redox state of Archean magma source regions (left and right). The fO_2 vs depth plot is after Stagno et al. (2013) as expected from the garnet-olivine-orthopyroxene equilibrium (see also Rohrbach and Schmidt, 2011). The depth of Archean vs. present-day magma source regions is obtained using Archean adiabatic depth-temperature path (Herzberg et al., 2010) and the temperature-depth regions for Komatiites is from Walter (1998). The C-CO redox buffer (green curve), that defines the coexistence of diamond and CO₂-bearing melt (for XCO₂ in melt = 0.2), is calculated after Stagno and Frost (2010).

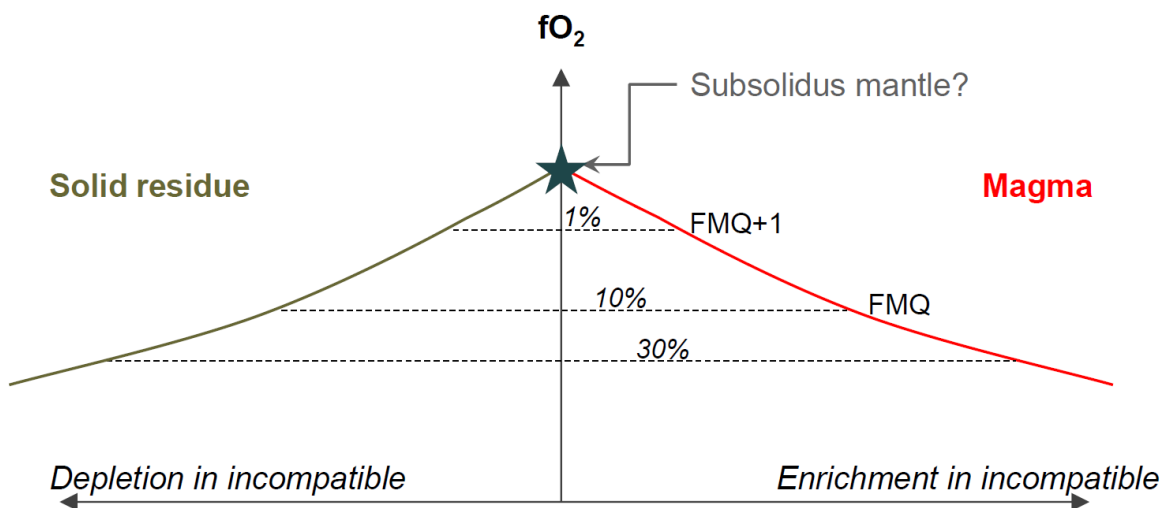


Figure 5: Conceptual figure illustrating the impact of mantle partial melting on the oxygen fugacity of the solid residue (depleted in incompatible elements) and the equilibrium melt (enriched in incompatible elements). The system should become increasingly reduced as partial melting proceeds. Small degree of partial melting must produce oxidized melts, which must reflect the oxidation state of the asthenosphere (see section 3.3.). The dashed horizontal lines illustrate variable degrees of partial melting (1,10, 30 %).

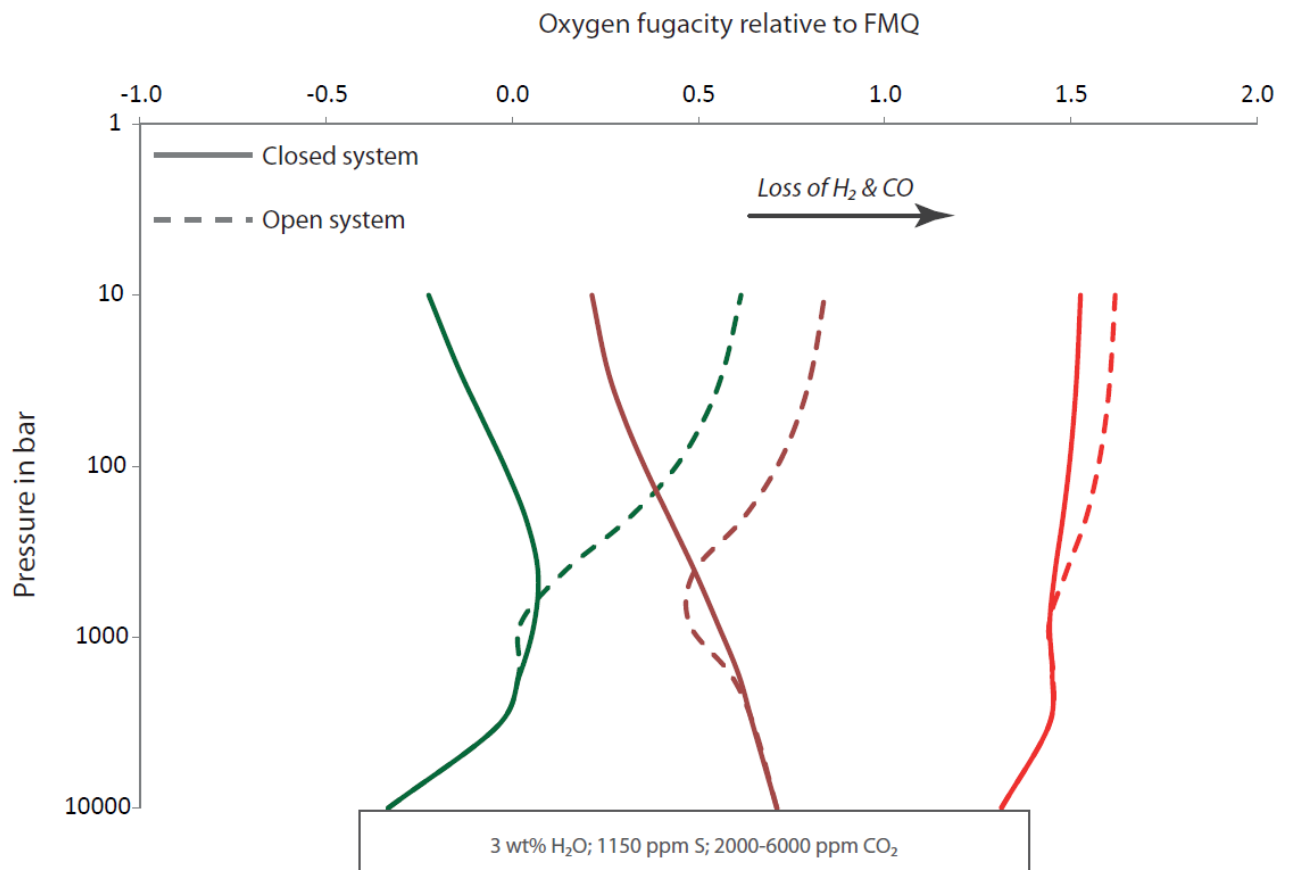


Figure 6: The effect of fluid phase loss on the oxygen fugacity of a rising basalts. The calculations are performed on relatively water-rich melts as expected for arc-magmas. Three pre-degassing redox conditions are considered from moderately reduced (FMQ-0.3) to moderately oxidized (FMQ+1.3). In all simulated cases, we show the closed-system evolution (gas and melt equilibrate together along the entire ascent) and the open-system evolution (the gas is expelled as it reaches 0.1 wt.% of the bulk system). As expected in the discussion (section 3.5.) the loss of the fluid phase and subsequent decompression and degassing induces a progressive oxidation of the system. This self-oxidation is of about 1 log-unit at low initial fO_2 and decreases to 0.3 log-unit at the uppermost oxygen fugacity considered. Vapor loss can induce a moderate oxidation of the system, but it can hardly explain why arc-magmas are oxidized.

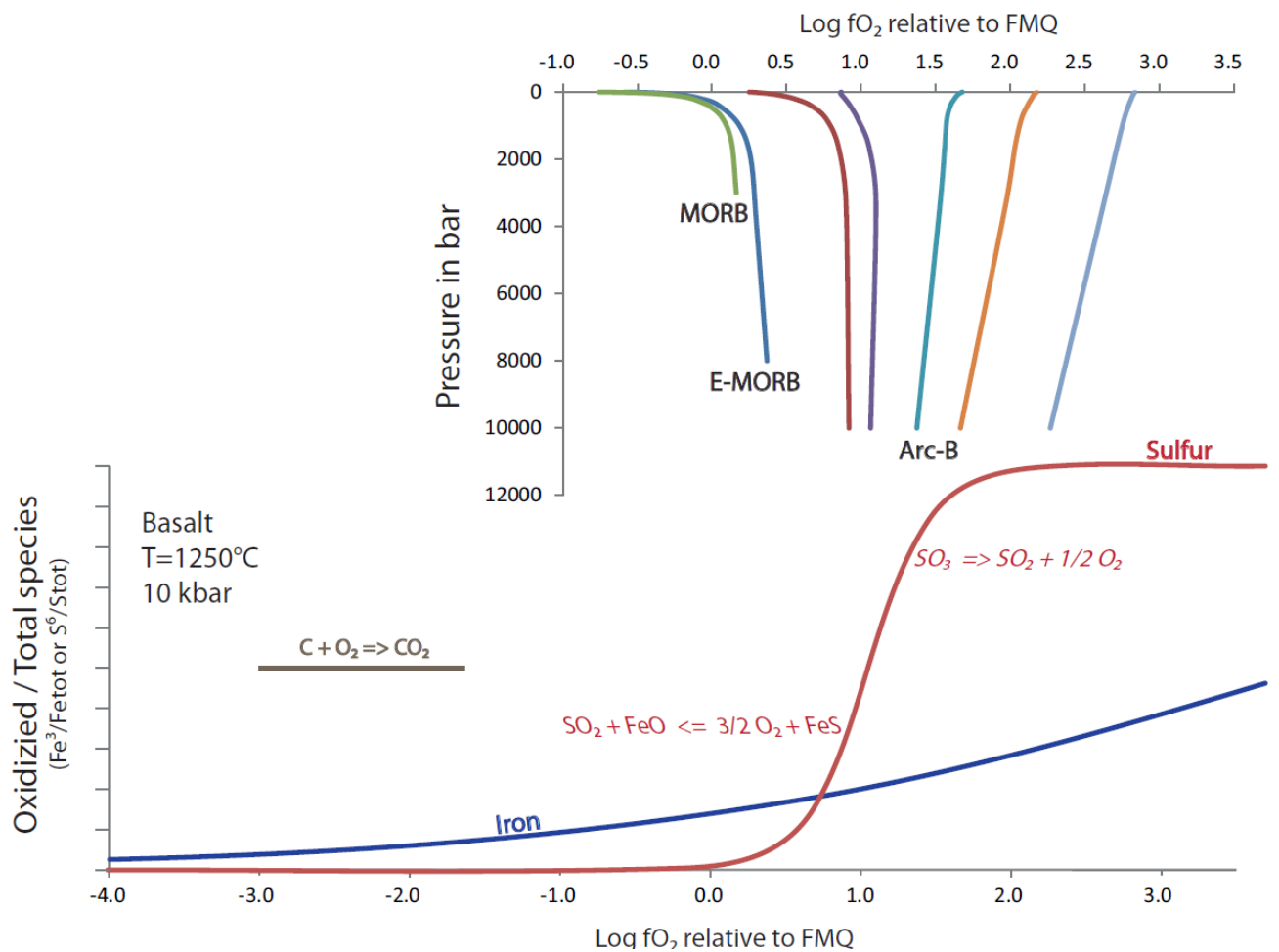


Figure 7: The speciation of iron and sulfur in basaltic melts as a function of oxygen fugacity and its impact on the redox evolution of basalts upon closed-system degassing. The speciation of iron moderately changes with changing fO₂ whereas the S⁶⁺/Stot ratio abruptly shifts from 0 to 1 in the fO₂ range FMQ+0.5 to FMQ+1.5 (Jugo et al., 2010). The redox evolution of basalts during decompression-degassing as a function of initial fO₂ diverges from a pre-degassing fO₂ being on either flank of the S-speciation curve. The volatile contents of pre-degassing magmas increase from MORB (1500 ppm H₂O-1500 ppm CO₂) to arc magmas (3wt% H₂O-2000 ppm CO₂), but the diverging trends results from the difference of sulfur redox state between the melt (-II, +VI) and the gas (mainly +IV) (see section 3.5.).

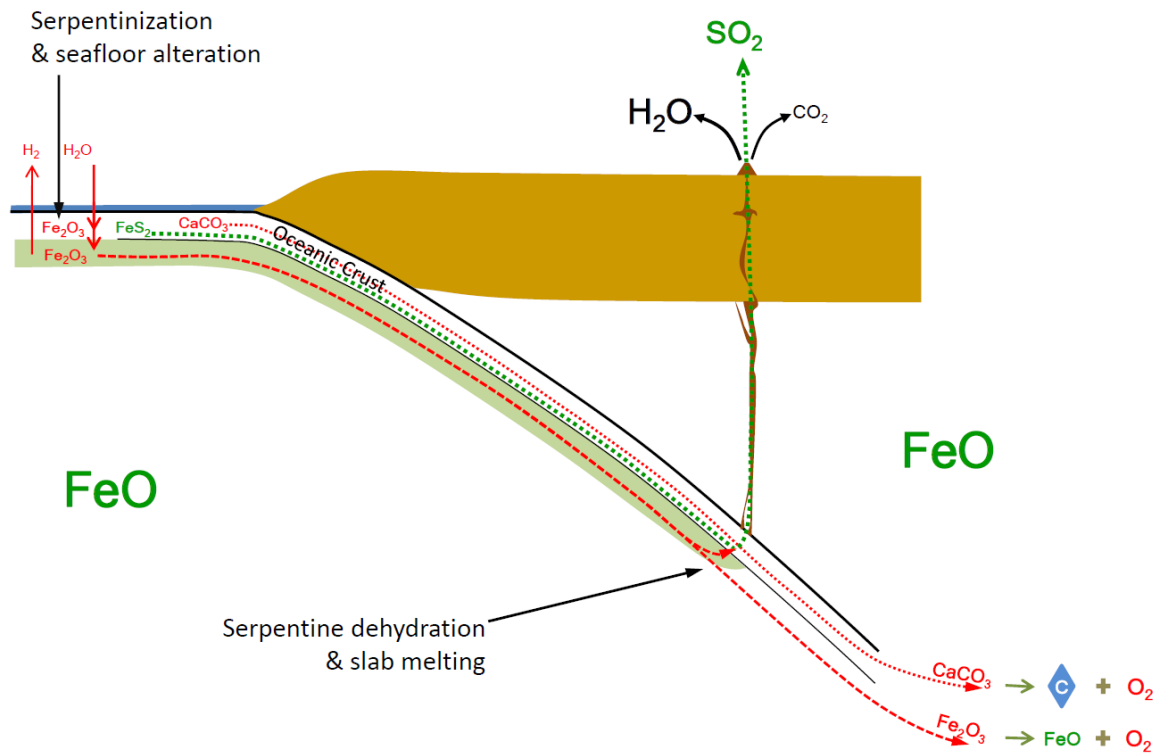


Figure 8: The redox geodynamics at subduction zones. This simplified figure illustrates (1) the hydrothermal alterations of the oceanic lithosphere, triggering an oxidation of Fe, the deposition C as carbonates, and the precipitation of S as sulfide mainly and (2) the fate of these elements during metamorphic and melting reactions along the subduction geotherms. The curves in red indicate a transfer resulting in an oxygen gain for the mantle (for iron and carbon), whereas the green curve shows a reducing effect (for sulfur), but this reducing effect is relative in that it means a less oxidative effect. See section 3.6.

Résumé des thèmes abordés pour la soutenance

Les constituants volatils que sont l'hydrogène, le carbone, le soufre, l'azote et les halogènes, sont des éléments mal compris, difficilement cernable par la géochimie classique puisque volatilisables, ils ne restent pas dans la roche aux conditions de surfaces : ils dégazent. La conséquence est qu'on connaît mal l'abondance et la spéciation de ces éléments. Pourtant, ces volatils définissent la chimie des surfaces planétaires et préfigurent leur habitabilité en contrôlant des paramètres clefs tels que l'humidité, l'acidité, et l'oxygénation. A l'intérieur des planètes ces volatils sont de moins en moins volatils lorsque la pression augmente, mais ils restent des parias, des mal aimés, qui sont difficilement accommodés dans la structure des silicates composant les roches profondes ; en causant des instabilités de phases, des défauts dans la structure des minéraux, ou la fusion partielle, leur présence dans les roches profondes a des conséquences géophysiques importantes. Je ferai une présentation des avancées clefs de ma carrière que j'ai consacrée aux relations constituants volatils et magmatisme ; dans un premier temps très portée sur la mesure physique en laboratoire autour de protocoles novateurs et pointus, mes activités ont évolué avec l'apparition d'un cadre géochimique et géodynamique planétaire.

Cette relation magma-volatils est fusionnelle puisque les volatils favorisent la fusion des roches et que les liquides magmatiques concentrent les volatils. Le magma est donc le transporteur principal des volatils et par le jeu des compactions, ségrégations, et migrations, il expulse ces parias depuis les profondeurs de la terre vers la surface du globe. Le dégazage volcanique distille dans l'exosphère des volatils en des proportions qui sont dictées par les lois de solubilité et par la pression aux événements ; il existe des différences importantes entre les gaz volcaniques sous-marins à quelques centaines de bars et ceux libérés dans l'atmosphère à un bar et j'en présenterai des illustrations. D'une planète à l'autre, c'est même la pression atmosphérique qui impose la composition des gaz expulsés dans les atmosphères ; j'ai ainsi montré que les éruptions sur Vénus ne dégazent pas d'eau en raison de la trop forte pression atmosphérique. Sur Terre une partie de ces volatils est réinjectée dans le manteau par le jeu de la subduction. Ils vivent alors un cycle plus ou moins long dans les engrenages convectifs des profondeurs du manteau ; Leur présence à des profondeurs auxquelles ils ne devraient pas être provoque des anomalies géophysiques aux conséquences géodynamiques qui restent débattues.

C'est sur ce débat que je concentrerai une partie importante de l'exposé. En particulier, je suggère que la fusion partielle, induite par la présence de CO₂ dans le manteau terrestre semble indissociable de la Low Velocity Zone (LVZ) détectée sous les océans à faible profondeur, et de plus en plus profond, suivant leurs âges, sous les continents. Il est aussi probable que la LVZ marque limite lithosphère-asthénosphère, bien que cette dernière limite reste conceptuelle et qu'on ne sache pas vraiment quel observable la marque le plus fidèlement. La conductivité électrique est aussi un paramètre remarquable aux profondeurs de la LVZ qui suggère des discontinuités que des variations de température seules ne peuvent expliquer. Les volatils et la fusion semblent nécessaire pour expliquer les observations des propriétés physiques de la transition lithosphère-asthénosphère. Mais à ces profondeurs (50-300 km), seule les très faibles degrés de fusion, induit pas la présence de CO₂ sont permis. Les liquides alors produits sont peu connus, carbonatite-kimberlite-mellilite-basanite en composition, mais ils dominent le manteau asthénosphérique. Le projet que je mène place des contraintes chiffrées sur les propriétés physiques et thermodynamiques de ces liquides qui sont très différents des basaltes : comment ils impactent sur le signal géophysique de l'asthénosphère et quel est leur rôle dans la géodynamique du manteau. Je proposerai alors une discussion de la géodynamique évolutive, remontant à l'Hadéen, des relations fusion-CO₂-asthénosphère-redox.