

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ECOLE DOCTORALE SCIENCE POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE (SPIGA)

Année 2014

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Influence du contexte géodynamique sur l'état d'oxydo-réduction du fer dans les magmas

---

## THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences de la Terre

Spécialité : Géochimie/Pétrologie/Volcanologie

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Thibault FOUGEROUX**

*Le 20 octobre 2014, devant le jury ci-dessous*

Président M. Jean-Pierre LORAND, Directeur de recherche, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, Nantes  
Rapporteurs M. Gilles CHAZOT, Professeur des universités, Laboratoire Domaines Océaniques, Plouzané  
Mme. Nicole METRICH, Directeur de recherche, Institut de Physique du Globe de Paris  
Examineurs M. Stéphane ESCRIG, Docteur, École polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse  
Mme. Muriel LAUBIER, Maître de conférences, Laboratoire Magma et Volcan, Clermont-Ferrand

*Directeur de thèse : Éric HUMLER, professeur, Ecole des Mines de Nantes*

*Co-encadrants de thèse : Mme. Christèle GUIVEL et M. Antoine BEZOS, Maître de conférences, Laboratoire de Planétologie et Géodynamique, Nantes*



## Remerciements

Voilà, c'est fini. Ces trois années de thèse passées au Laboratoire de Planétologie et Géodynamique de Nantes resteront un souvenir inoubliable, tant au niveau professionnel que personnel. Aussi, je tiens à remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de cette thèse.

Dans un premier temps, je remercie très chaleureusement mes deux encadrants : Christèle Guivel et Antoine Bézos. Merci pour leur aide et rigueur scientifique apportées au cours de ces trois années. Je les remercie également pour m'avoir donné la possibilité de découvrir l'Islande, cette mission de terrain restera un des plus beaux moments de ces trois années de travail. Un lieu magnifique pour découvrir des paysages insolites et la nourriture lyophilisée. Un grand merci à vous deux pour ce privilège.

Je remercie également mon directeur de thèse, Eric Humler, de m'avoir permis d'effectuer cette thèse au sein du laboratoire du LPGN et de m'avoir enrichi de ses points de vue et encouragements pendant mes suivis de thèse.

Je tiens également à remercier mon jury de thèse : Nicole Métrich et Gilles Chazot pour avoir accepté de lire mon manuscrit et pour leurs remarques et discussions scientifiques très enrichissantes au cours de la soutenance ; Muriel Laubier et Stéphane Escrig pour s'être déplacés et pour leurs intérêts et idées sur les différentes approches et résultats sur l'état d'oxydation des BABB; Jean-Pierre Lorand pour avoir accepté d'être président du jury et pour son aide et connaissances précieuses apportées au cours de ces trois années de thèse.

Bien entendu je ne peux pas oublier la personne avec qui j'ai passé un temps infini aux préparations chimiques, tests et analyses en FeO; Carole La...Merci pour ton aide et pour tous les moments de rigolade, qui ont permis de faire passer le temps plus rapidement...Un petit conseil pour améliorer la salle de chimie, l'achat d'une machine à laver spéciale fiole et bécher !! Merci également d'avoir supporté ma musique si tendre et philosophique durant ces trois années d'analyses. Et tes cookies, ce sont les meilleurs!!

Une pensée à mes co-bureaux qui ont eu la chance de me côtoyer!! Non je plaisante... Merci à Téodolina, Marine (fidèle au poste pendant ces trois années), Delphine et la dernière arrivée Alexandra, pour leur bonne humeur et leur tolérance pour la décoration si particulière de mon bureau...un mélange de cailloux et écharpe/drapeau du PSG bien sûr. Mention particulière pour Marine qui adore parler dans le vide et être utilisée comme cible pendant les parties de NERF!!

Durant ces trois années j'ai également eu la chance de connaître de vrais GG-que je remercie pour leur bonne humeur, délire etc; Erwin Dehouck, Thomas Cornet, Olivier Bollengier, Axel Lefèvre!!!! CHECK lapin les gars!!!

Un remerciement chaleureux également au WOOLAA Girl: Olivia Golle et Mélanie Ségard

Merci à tous les joueurs et toutes les joueuses de Touch rugby: Philippe Cance (le coach) les GG (déjà cités), Mélanie Drilleau (dit Mélanie brune), Joana Oliviera (défense!!), Marion Nachon, Boris Chauviré, Ianis Gaudot, Diana Saturnin (Overstepping!!!), Jassin Petersen, Mathieu Bouffard.

Merci également à la jeune pousse pour leur enthousiasme et fraîcheur!! (Profitez-en, ça ne va pas durer) : Antoine Ba, Dorine Bouquet. Et merci à ceux qui ont perdu cette fraîcheur et se retrouve dans la dernière ligne droite : Alice Hazote, Nadia Maroumninininaa, Clémence Herny, Geoffrey Aertgeets, Maiwenn Lothode...Bon courage à vous!!!

Enfin un grand merci à ma famille pour leur soutien et encouragement durant ces 26 années d'apprentissage et d'études!! Un gros bisou à vous.

Je finirai ces remerciements pour la personne la plus courageuse qui me supporte depuis presque 7 ans et m'encourage (le PSG aussi) malgré la distance...Laura Creon...bon courage pour ta dernière année et plein de gros bisous. Une mention particulière à Pilli dit "enseignant chercheur, rappeur" pour son aide et blagounettes (Je n'oublie pas les autres biens entendus mais je n'ai plus de place!!!)



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1. Méthodes analytiques: détermination du rapport <math>Fe^{3+}/\Sigma Fe</math></b>	<b>8</b>
1.1. Préparation des échantillons	10
1.2. Analyses des poudres par diffraction des rayons X	10
1.3. Analyse du FeO Total et des autres éléments majeurs	12
1.3.1. Analyse ponctuelle par microsonde électronique	12
1.3.2. Analyse globale par ICP-AES	15
1.4. Dosage du FeO par "chimie humide"	21
1.4.1. Analyse du FeO par titration	21
1.4.2. Analyse du FeO par colorimétrie	26
1.5. Détermination du rapport d'oxydation du fer	29
1.5.1. Détermination du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ avec le FeO titration	29
1.5.2. Mesure du rapport $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ par colorimétrie	30
1.6. Limites et critiques des méthodes chimiques développées	33
1.6.1. Erreurs sur les pesées (colorimétrie)	33
1.6.2. Conditions de mise en solution des échantillons	35
1.6.3. Reproductibilité des mesures: Colorimétrie versus Titration	38
1.6.4. Complexité de la chimie utilisée en colorimétrie	41
1.7. Conclusion	42
<b>2. État d'oxydation des basaltes en contexte de dorsale océanique et point chaud</b>	<b>43</b>
2.1. Introduction	44
2.2. Les basaltes de dorsale océanique (MORB)	45
2.2.1. État des lieux	45
2.2.2. Carte de localisation des échantillons	48
2.2.3. Résultats	50
2.2.3.1. Éléments majeurs et traces	50
2.2.3.2. Le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$	56
2.2.4. La valeur relative du $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ moyen des MORB	57
2.2.4.1. Comparaison avec l'étude de Cottrell et Kelley, (2011)	57
2.2.4.2. Comparaison avec l'étude de Bézou et Humler, (2005)	60
2.2.4.3. Comparaison avec l'étude de Christie et al. (1986)	61
2.2.5. Évolution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction des processus de pétrogenèse	62
2.2.5.1. Cristallisation fractionnée	62
2.2.5.2. Dégazage des volatils	63

2.2.5.3. Fusion partielle.....	70
2.2.5.4. Processus de source.....	73
2.2.6. Conclusion.....	74
2.3. Les basaltes d'îles océaniques (OIB).....	74
2.3.1. État des lieux.....	74
2.3.2. Point chaud de l'Islande.....	75
2.3.3. Mission Islande: échantillonnage du magmatisme sous-glaciaire.....	76
2.3.3.1. Caractéristiques du volcanisme sous-glaciaire.....	76
2.3.3.2. Échantillons de la péninsule de Reykjanes.....	78
2.3.4. Caractérisation de la composition en éléments majeurs et traces.....	79
2.3.4.1. Éléments majeurs.....	79
2.3.4.2. Éléments en traces.....	83
2.3.5. Comparaison de l'état d'oxydoréduction des MORB et OIB.....	87
2.3.6. Évolution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction des processus de pétrogenèse.....	89
2.3.6.1. La cristallisation fractionnée.....	89
2.3.6.2. Dégazage des volatils.....	91
2.3.6.3. Processus de source et influence du composé enrichi.....	94
2.4. Conclusion.....	96
<b>3. Processus d'oxydation du manteau terrestre: implication des zones de subduction.....</b>	<b>97</b>
3.1. Introduction.....	98
3.2. Caractéristiques géochimiques et genèse des magmas des bassins arrière-arc.....	100
3.2.1. Caractéristiques géochimiques.....	100
3.2.2. Modèles de fusions générant les magmas de bassins arrière-arcs.....	102
3.3. Échantillons et résultats.....	104
3.3.1. Présentation des bassins étudiés et localisation des échantillons.....	104
3.3.1.1. Le bassin arrière-arc d'East Scotia.....	104
3.3.1.2. Le bassin arrière-arc de Manus.....	106
3.3.2. Caractéristiques géochimiques (majeurs, traces et isotopes) des magmas des bassins étudiés.....	107
3.3.2.1. Présentation des données.....	107
3.3.2.2. Composition en éléments majeurs et traces et compositions isotopiques.....	110
3.3.3. Présentation des rapports $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ et comparaison avec les autres contextes et études.....	117

3.3.4. Corrélations entre l'état d'oxydation du fer et les marqueurs géochimiques de la subduction .....	119
3.3.5. Présentation du modèle du bassin arrière-arc d'East Scotia .....	122
3.4 Discussion .....	128
3.4.1. Processus de cristallisation fractionnée .....	129
3.4.2. Dégazage .....	134
3.4.3. Processus de fusion .....	138
3.4.4. Processus de recyclage dans les zones de subduction: caractérisation de l'état d'oxydation du composant hydraté .....	141
3.4.5. Processus d'oxydation du liquide hydraté .....	146
3.5. Conclusion .....	147
<b>Conclusion</b> .....	<b>148</b>
Perspectives .....	150
Annexe A .....	151
Annexe B .....	157
Annexe C .....	159
Bibliographie .....	160





## Introduction

Le fer est un élément important par son abondance dans la planète Terre. Il est présent sur Terre sous trois états d'oxydation:  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Le  $\text{Fe}^0$ , qui correspond au fer métal, est présent dans le noyau, le  $\text{Fe}^{2+}$  est l'élément le plus dominant dans les péridotites du manteau supérieur (Wood et al., 1990), et l'on retrouve le  $\text{Fe}^{3+}$  associé au  $\text{Fe}^{2+}$  plutôt dans la croûte terrestre et les sédiments. La prédominance d'un état d'oxydation du fer sur les autres, reflètera ainsi les conditions redox présentes lors de la formation de la roche. L'état d'oxydation du fer, est contrôlé par la fugacité en oxygène du milieu, notée  $f_{\text{O}_2}$ . La fugacité en oxygène, notée ( $f_{\text{O}_2}$ ), est l'expression thermodynamique de la pression partielle du di-oxygène. C'est un paramètre clé contrôlant, entre autre, les processus physiques et chimiques d'interactions entre les différents réservoirs du manteau, et entre le manteau et les enveloppes fluides de la Terre. La  $f_{\text{O}_2}$  limite les domaines de stabilité des minéraux silicatés, oxydes et sulfures et joue un rôle sur la spéciation des espèces volatiles (C-O-H-S), paramètre important pour retracer l'évolution du dégazage de l'atmosphère au cours du temps. Les différentes  $f_{\text{O}_2}$  sont exprimées en fonction de  $f_{\text{O}_2}$  dites "tampon" correspondant à des assemblages minéralogiques (Figure 1).

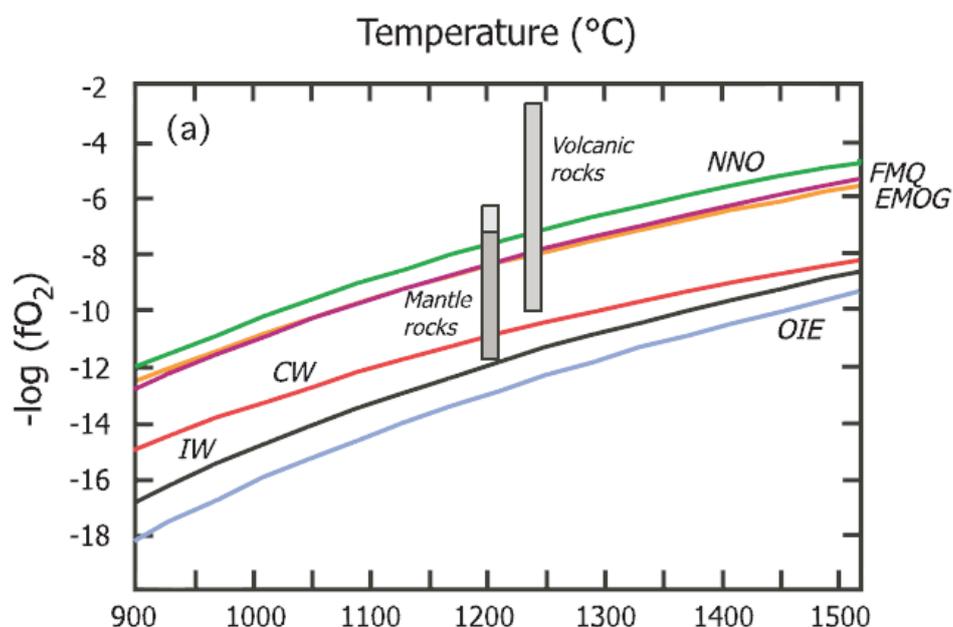
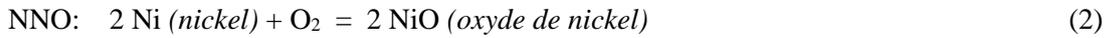
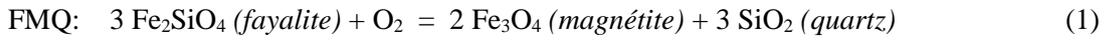


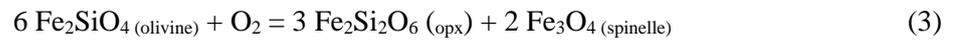
Figure 1: Représentation des différents assemblages synthétiques utilisés comme tampons de fugacité en oxygène ( $f_{\text{O}_2}$ ) en fonction de la température. OIE: Olivine- $\text{Fe}$ -Enstatite; IW: Iron-Wüstite; EMOG/D: Enstatite-Magnésite-Olivine-Graphite/Diamant; FMQ: Fayalite-Magnétite-Quartz; NNO: Nickel-Nickel-Oxyde. CW n'est pas un tampon, mais correspond à la concentration maximale en  $\text{H}_2\text{O}$  dans les phases fluides C-O-H. Figure issue de l'étude de Foley (2010).

Généralement les  $f_{O_2}$  sont exprimées selon les tampons FMQ ou NNO équivalents aux réactions suivantes (Frost, 1991):

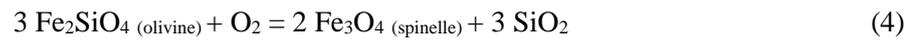


Ces tampons sont proches des  $f_{O_2}$  déterminées sur les roches terrestres

Plusieurs oxybaromètres ont été calibrés expérimentalement pour déterminer la  $f_{O_2}$  à partir de l'analyse du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  dans les assemblages minéralogiques du manteau supérieur. Dans les péridotites à spinelle, caractérisant le manteau de 30 à 60 km de profondeur, la  $f_{O_2}$  est contrôlée par les équilibres minéralogiques suivants (O'Neill et Wall, 1987; Ballhaus et al., 1991; Nell et Wood, 1991):



Ou

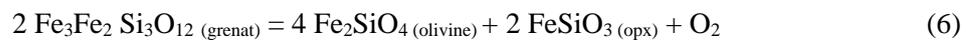


Le calcul de la  $f_{O_2}$  est obtenu pour le premier équilibre par l'équation suivante (Nell et Wood, 1991):

$$\text{Log} (f_{O_2}) = \Delta G / (\ln(10) RT) + 3 \log a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6} + 2 \log a_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - 6 \log a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \quad (5)$$

Où R est la constante des gaz parfaits (en  $\text{J.K}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $\Delta G$  est la constante de Gibbs et  $a$  est, par exemple, l'activité de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dans le spinelle.

Pour le manteau plus profond (jusqu'à 200 km), la  $f_{O_2}$  est obtenue dans des péridotites à grenat avec l'assemblage minéralogique suivant:



La fugacité en oxygène des liquides magmatiques peut être déterminée via l'étude (1) de l'évolution du comportement géochimique, lors des processus magmatiques, des éléments tels que le vanadium, le cuivre ou encore le chrome (e.g: Delano, 2001; Canil, 2002; Lee et al., 2012; Laubier et al., 2014), ou (2) la spéciation d'un élément comme le soufre ( $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}^{6+}$ ) ou le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) (e.g: Christie et al., 1986; Bézos et Humler, 2005; Rowe et al., 2005; Métrich et al., 2009). Ainsi, le vanadium a un comportement plus incompatible pendant la cristallisation de l'olivine à mesure que la fugacité en oxygène augmente (Figure 2: Mallmann et O'Neill, 2009).

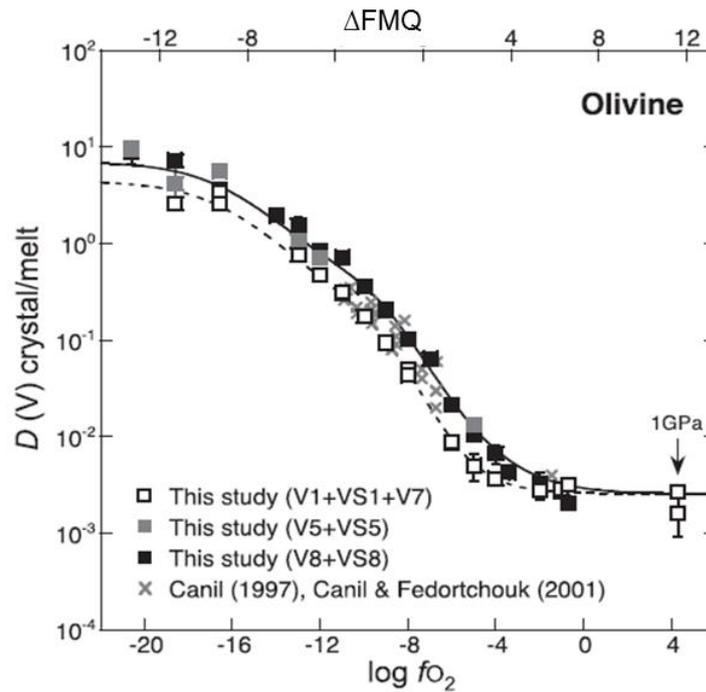


Figure 2: Évolution du coefficient de distribution ( $D$ ) du vanadium entre l'olivine et le liquide silicaté en fonction de la fugacité en oxygène dans des conditions de 1 atm et 1300°C sauf indication. Figure issue de l'étude de Mallmann et O'Neill, 2009.

Dans cette étude, l'état d'oxydation des liquides basaltiques est déterminé selon la spéciation du fer en mesurant directement le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans les verres silicatés. La fugacité en oxygène pré-éruptive de ces magmas est ensuite calculée en utilisant l'équation empirique de Kress et Carmichael, (1991):

$$\text{Ln} (X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}/X_{\text{FeO}}) = a \ln f_{\text{O}_2} + b/T + c + \sum X_i \cdot d_i \quad (7)$$

Où,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  sont des constantes calibrées expérimentalement à 1bar,  $T$  est la température (K) et  $X_i$  est la fraction molaire de l'élément  $i$ . Dans mon étude, les constantes expérimentales utilisées sont issues de l'étude de Kress et Carmichael, (1991). Cette équation permet de calculer les  $f_{\text{O}_2}$  pré-éruptives à partir des compositions chimiques d'un verre naturel et de la pression et température du magma. La figure 3 présente la relation entre le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\sum\text{Fe}$  et le  $\log f_{\text{O}_2}$ , déterminée avec l'équation de Kress et Carmichael (1991) (eq: 7).

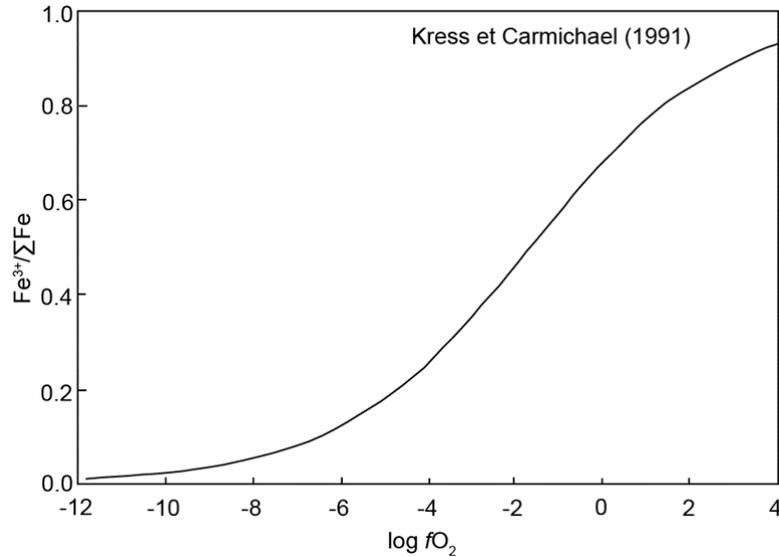


Figure 3: Relation entre le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et le  $\log f_{\text{O}_2}$  d'après l'équation de Kress et Carmichael, (1991).

De nombreuses études se sont penchées sur la caractérisation de l'état d'oxydo-réduction en contexte de subduction et d'expansion océanique (Carmichael et Ghiorso, 1986; Christie et al., 1986; Wood et Virgo, 1989; Bryndzia et Wood, 1990; Canil et al., 1990; Brandon et Draper, 1996; McInnes et al., 2001; Parkinson et al., 2003; Bezos et Humler, 2005; Cottrell et Kelley, 2009, 2011, 2013; Kelley et Cottrell, 2009, 2012). L'idée sous-jacente à l'ensemble de ces études est de pouvoir déterminer (1) si l'état d'oxydo-réduction des magmas peut être utilisé comme un équivalent pour étudier l'état d'oxydo-réduction du manteau et (2) si les zones de subduction peuvent être envisagées comme responsable de l'oxydation du manteau Terrestre au cours des temps géologiques (Lécuyer et Ricard, 1999).

S'il y a un consensus général pour dire que les laves des zones de subduction sont plus oxydées que celles de type MORB, les mécanismes à l'origine de cette oxydation sont débattus (Figure 4). L'idée la plus communément admise est que les magmas d'arc reflètent l'état d'oxydation de leur zone source, elle-même plus oxydée via des processus de contamination par les sédiments ou la croûte océanique recyclée (Carmichael, 1991; Kelley et Cottrell, 2009; Evans et al., 2012). Elle s'appuie notamment sur des études de l'état d'oxydation des péridotites à spinelle dans les arcs qui enregistrent des  $f_{\text{O}_2}$  supérieures à celles mesurées en contexte d'expansion océanique (Wood et Virgo, 1989; Bryndzia et Wood, 1990; Canil et al., 1990; Brandon et Draper, 1996; Parkinson et al., 2003).

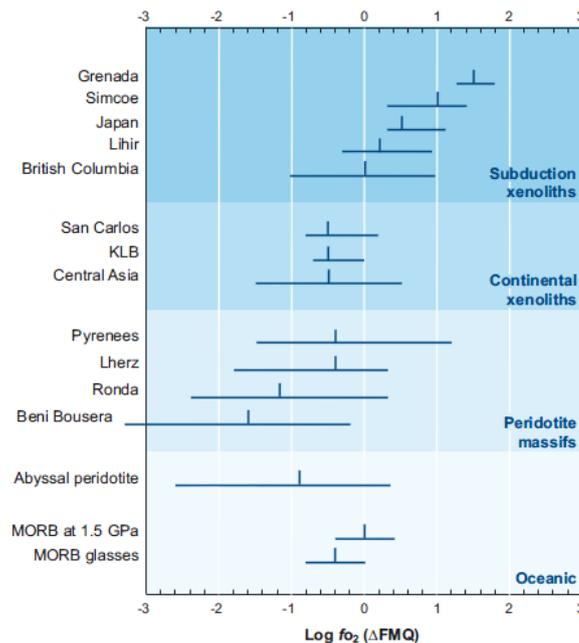


Figure 4: Données des fugacités d'oxygène (exprimée en  $\log f_{O_2}$ ) obtenues sur les différents contextes géodynamiques, par l'analyse de péridotites à spinelle et verres basaltiques (Figure issue de l'étude de Frost et McCammon, 2008).

Cependant, d'autres études basées sur les variations d'éléments sensibles à l'état d'oxydation comme le vanadium, le zinc ou le cuivre (Lee et al., 2005, 2010, 2012; Dauphas et al., 2009; Mallmann and O'Neill, 2009), suggèrent que la  $f_{O_2}$  du manteau n'est pas différente d'un contexte géodynamique à un autre (Figure 5). Les auteurs de ces études proposent que l'acquisition de l'état d'oxydation élevé enregistré dans les basaltes d'arcs soit liée à des processus de différenciation comme la cristallisation fractionnée et l'interaction des magmas avec l'encaissant.

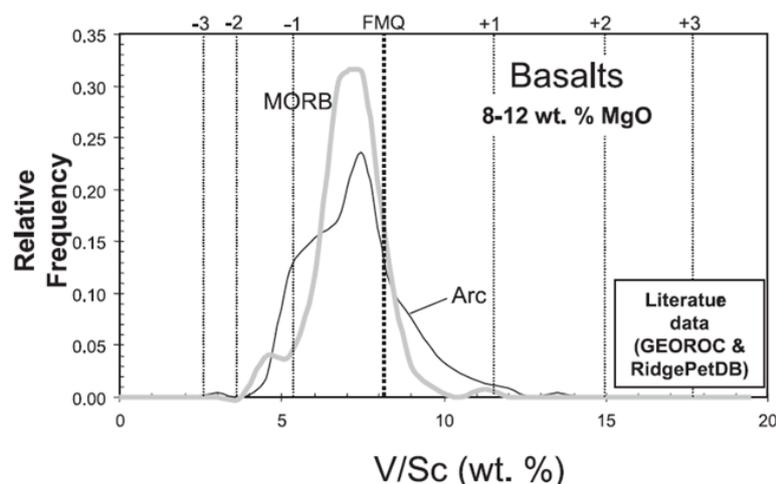


Figure 5 : Fréquence relative des rapports V/Sc obtenus sur des basaltes de type MORB (courbe grise) et arc (courbe noire) pour des compositions en MgO de 8 à 12 pds.%. Figure issue de l'étude Lee et al., 2005.

Face à ces problématiques et pour tenter d'y répondre, mon étude consiste à déterminer l'état d'oxydation des laves dans différents contextes géodynamiques (MORB, OIB et BABB). Pour ce

faire, je déterminerai les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en utilisant une seule et même méthode afin d'être cohérent et de pouvoir comparer les résultats. Les différents résultats seront, entre autres, décrits en fonction des principaux processus magmatiques que sont la cristallisation fractionnée fermée à l'oxygène, le dégazage des différentes espèces volatiles, la fusion partielle et enfin l'hétérogénéité de la source des magmas. L'objectif étant de contraindre, au mieux, leurs éventuelles influences sur l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et ce dans les différents contextes géodynamiques.

En effet, la cristallisation fractionnée fermée à l'oxygène (sans échange d'oxygène) peut modifier le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  selon la phase minérale qui cristallise. Ainsi, la cristallisation d'olivine, plagioclase et clinopyroxène aura tendance à augmenter le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  à mesure que la différenciation augmente (Christie et al., 1986; Cottrell et Kelley, 2011). En revanche, la cristallisation d'oxyde et notamment de la magnétite, a une tendance inverse en diminuant le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les liquides résiduels (Jenner et al., 2010).

Le processus de dégazage, discuté plus en détail dans le chapitre 2, peut également influencer le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  du liquide magmatique, selon l'espèce volatil que l'on considère. Ainsi, le dégazage de  $\text{H}_2\text{O}$ , se manifeste par la dissociation de  $\text{H}_2$ , rendant ainsi le liquide magmatique plus oxydé. Cependant l'étude de Crabtree et Lange (2012) montre que cette dissociation ne peut s'effectuer qu'à des fugacités en oxygène inférieures à  $\Delta\text{FMQ} -1$ . Le dégazage du soufre sous sa forme réduite ( $\text{S}^{2-}$ ) a tendance à diminuer le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  du magma, en revanche le dégazage de soufre sous sa forme  $\text{S}^{6+}$  aura l'effet inverse (Rhodes et Vollinger, 2005; Cottrell et Kelley, 2011). Le rôle du dégazage de  $\text{CO}_2$  sur l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est en revanche négligeable, du fait que la charge dans le liquide magmatique n'est pas modifiée et reste sous la forme ( $4^+$ ).

Enfin, si l'on considère le  $\text{Fe}^{3+}$  comme étant plus incompatible que le  $\text{Fe}^{2+}$  lors de la fusion partielle, l'augmentation du taux de fusion se manifeste par une diminution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  (Bézos et Humler, 2005; Kelley et Cottrell, 2009).

L'étude de l'état d'oxydation dans les verres basaltiques en contexte d'expansion océanique est une source de réflexions qui date des années 80 avec les études de Carmichael et Ghiorso (1986) et Christie et al, 1986. Deux grandes études ont suivi permettant une analyse des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des verres de type MORB plus complète issue des différents domaines océaniques avec les travaux de Bézos et Humler (2005) et Cottrell et Kelley (2011). Ces différentes études, utilisent dans chaque cas (à part pour les deux études des années 80) une

méthode d'analyse du FeO différente, compliquant ainsi la comparaison des données (cf chapitre 2). De manière générale, les moyennes de fugacités en oxygène obtenues sur ces études varient de  $\Delta\text{FMQ} -2$  à  $\Delta\text{FMQ}$ , mais le comportement du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction des différents processus magmatiques, décrits précédemment, reste cohérent entre les études à une exception près. Ainsi, une tendance générale est observée pour le processus de cristallisation fractionnée caractérisé par une augmentation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction de la différenciation. Le rôle du dégazage est en revanche peu discuté dans les différentes études, Cottrell et Kelley (2011) montrent que l' $\text{H}_2\text{O}$  ne peut pas être considéré comme un agent oxydant dans l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des verres basaltiques de MORB, tout comme le dégazage du  $\text{CO}_2$ . La variation du taux de fusion déterminé par le proxy  $\text{Na}_8$  (correspondant à la concentration en  $\text{Na}_2\text{O}$  de l'échantillon pour un  $\text{MgO}$  de 8 pds.% selon des courbes de cristallisation) ne semble pas modifier les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les trois études. Enfin, récemment, l'étude de Cottrell et Kelley (2013), a montré que les MORB issus d'une source « enrichie » (en éléments les plus incompatibles, plus radiogéniques en Pb) sont plus réduits par rapport aux MORB caractérisés par une source « appauvrie ». Cette observation va à l'encontre de l'étude de Bézou et Humler (2011), puisqu'ils n'observent pas de véritable relation entre l'hétérogénéité de la source et les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .

Afin de discuter des processus d'oxydation des laves et de déterminer l'origine de l'oxydation plus importante dans les zones de subduction, ce mémoire comprendra trois chapitres. Le premier chapitre est dédié aux techniques et méthodes analytiques utilisées qui m'ont permis de déterminer les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les verres basaltiques. Je discuterai des avantages et inconvénients de chaque méthode et de la méthode retenue dans cette étude.

Dans le second chapitre, j'aborderai l'état d'oxydation obtenu dans l'analyse de 23 échantillons de verres basaltiques de dorsale océanique (MORB). Ce résultat servira de référence et sera par la suite mis en comparaison en fonction des autres contextes géodynamiques. Je montrerai dans ce même chapitre, les résultats obtenus sur l'analyse de 10 échantillons du point chaud de l'Islande. Enfin, dans le dernier chapitre, sont traités les résultats obtenus sur les deux bassins arrière-arcs d'East Scotia (Iles Sandwich) et Manus (Papouasie Nouvelle-Guinée) où 55 échantillons de verre basaltique ont été analysés. Je discuterai des relations observées entre l'état d'oxydation de ces laves et l'apport lié à la zone de subduction située à proximité. Je décrirai les différents processus magmatiques présents affectant les compositions chimiques et leurs implications sur l'état d'oxydation des laves. Enfin, je déterminerai l'état d'oxydation du composant de subduction responsable des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  plus élevés enregistrés sur mes échantillons. Je finirai par une conclusion et les travaux post-thèse à effectuer sur mon étude.

# **Chapitre 1. Méthodes analytiques: détermination du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$**

Durant mes trois années de thèse, j'ai eu l'opportunité de réaliser de nombreuses préparations et analyses. J'ai ainsi pu acquérir une expérience importante dans le domaine analytique. Dans ce premier chapitre, je vais présenter les différentes préparations réalisées et les méthodes analytiques utilisées dans la détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les échantillons de verres magmatiques (Figure 1.1).

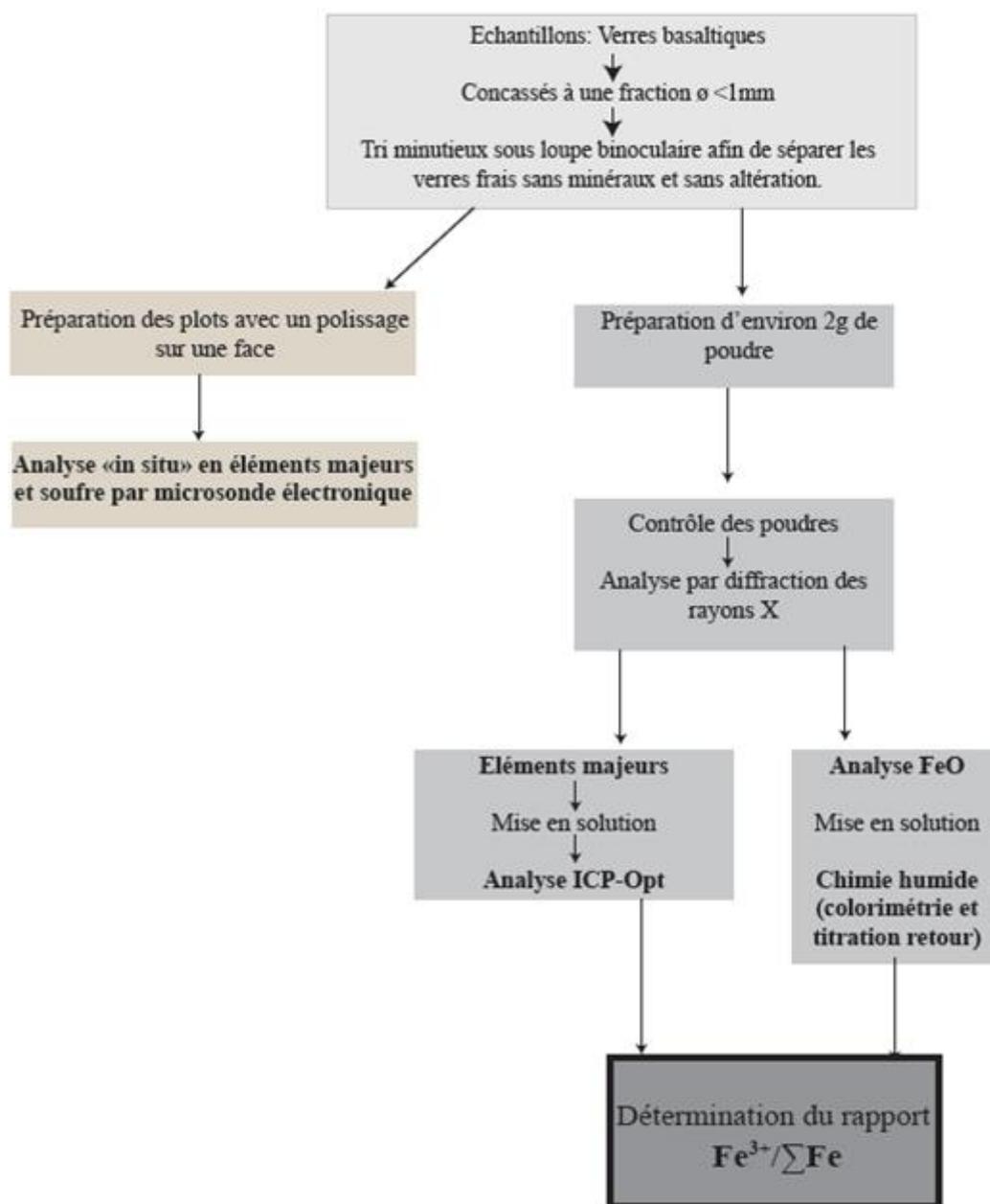


Figure 1.1: Organigramme des différentes préparations et techniques analytiques utilisées pour l'analyse du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .

Parallèlement à la détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les verres basaltiques via les méthodes illustrées dans la figure 1.1, j'ai également réalisé l'analyse des volatils ( $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) par spectroscopie vibrationnelle (FTIR) (Annexe A2) et du soufre par microsonde électronique (Annexe A1). Des analyses en éléments traces ont été réalisées par ICP-MS lorsque les données n'étaient pas disponibles dans la littérature et que la quantité de poudre à disposition le permettait. Enfin, j'ai été formé à l'analyse du Se par dilution isotopique avec la collaboration de Stephan König.

## 1.1 Préparation des échantillons

L'objectif dans la préparation des échantillons est d'obtenir une fraction de verre dépourvue de traces d'altération et de cristaux visibles à l'œil nu. Les échantillons sont donc dans un premier temps concassés à l'aide d'un mortier en agate, pour obtenir une fraction de l'ordre du millimètre qui est ensuite rincée à l'éthanol. Dans un second temps, un tri minutieux de cette fraction sous loupe binoculaire est nécessaire afin de repérer et sélectionner les éclats les plus frais. Après avoir mis de côté une quantité d'échantillons suffisante de l'ordre de 2 grammes de verre, selon la quantité disponible, ceux-ci sont placés dans un mortier en agate et réduits en poudre dans de l'éthanol. Afin d'éviter une oxydation éventuelle de l'échantillon lors de la préparation des poudres, il est important de limiter la durée du broyage à quelques minutes (French et Adams, 1972).

## 1.2 Analyses des poudres par diffraction des rayons X

Bien que le tri sous la loupe binoculaire permette d'écarter les plus gros cristaux, il m'est cependant impossible d'affirmer que mes échantillons ne contiennent pas des microcristaux en abondance significative dans la matrice vitreuse. J'ai donc décidé de faire des mesures de diffraction des rayons X (DRX) pour (1) estimer la cristallinité de mes échantillons triés et (2) déterminer la nature des microcristaux présents (olivine et/ou plagioclase). Cette étape est critique car elle permet de vérifier que les échantillons préparés sont dépourvus de minéraux abondants et riches en  $\text{Fe}^{2+}$  (i.e. olivine) qui sont par conséquent susceptibles de modifier la détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les verres.

Le principe de diffractométrie de rayon X repose sur l'interaction entre la matière et le rayonnement X. C'est une méthode d'analyse globale, non destructive qui permet d'étudier les phases cristallines. Les minéraux sont constitués d'assemblages réguliers d'atomes distribués selon des plans, appelés plans réticulaires, et leur équidistance, distance inter-réticulaire. Le phénomène de diffraction des rayons X par un réseau cristallin est décrit par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.1)$$

Où,  $n$  est un nombre entier naturel,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $d$  la distance inter-réticulaire et  $\theta$  l'angle de Bragg, soit l'angle entre le faisceau incident et le plan atomique.

Pour une même longueur d'onde et une famille de plans caractérisés par une certaine distance interréticulaire ( $d$ ), le faisceau de rayons X ne sera "réfléchi" que pour quelques angles d'incidences précis: c'est la réflexion sélective. En parcourant l'échantillon avec le même faisceau sur une gamme d'angles, on peut ainsi provoquer des réflexions sur différentes familles de plans, dont on pourra calculer la distance interréticulaire par l'équation (1.1).

Dans mon étude, les échantillons ont été analysés avec un diffractomètre D8 Advance (géométrie de type Bragg-Brentano), équipé d'une anode en Cu à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN). Celui-ci possède un monochromateur avant qui sélectionne la radiation Cu  $K\alpha_1$  (longueur d'onde : 0,1540593 nm) et un détecteur rapide de type silicium à bande qui collecte les rayons X simultanément avec une gamme angulaire large de  $3,7^\circ$  en  $2\theta$ . Les mesures ont été réalisées avec les conditions suivantes : tube RX à 40kV de tension, intensité du courant : 40 mA, temps d'acquisition : 1h par spectre en allant de  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) à  $70^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un pas de  $0,016^\circ$  ( $2\theta$ ).

Au cours de l'acquisition, la source des rayons X émet vers l'échantillon et l'intensité du rayonnement qui arrive au détecteur est mesurée. L'enregistrement des données correspond à un nombre de coups en fonction de l'angle  $2\theta$  (degrés). Le diagramme de diffraction obtenu (diffractomètre) comporte des pics d'intensité aux angles vérifiant la formule de Bragg (Figure 1.2). Pour en déduire la composition minéralogique de l'analyse, il s'agit de comparer la position des pics de diffraction avec des données de référence répertoriées dans une base de données informatique (PDF 2: Power diffraction File 2). Le logiciel Diffrac<sup>plus</sup>Eva permet de traiter les diffractogrammes et de comparer les pics à la base de données. Afin de quantifier l'abondance en olivine dans nos échantillons par la méthode de DRX, il nous a fallu procéder à une « calibration » de cette méthode. J'ai donc préparé trois poudres « étalons » à partir de verres basaltiques expérimentaux dépourvus de cristaux auxquels j'ai ajouté des quantités variables et connues d'olivine de San-Carlos  $Fe_{90}$  (3,32 et 5,09 poids %). Ces trois poudres étalons ont été analysées par DRX pour obtenir les diffractogrammes de référence ci-dessous (Figure 1.2).

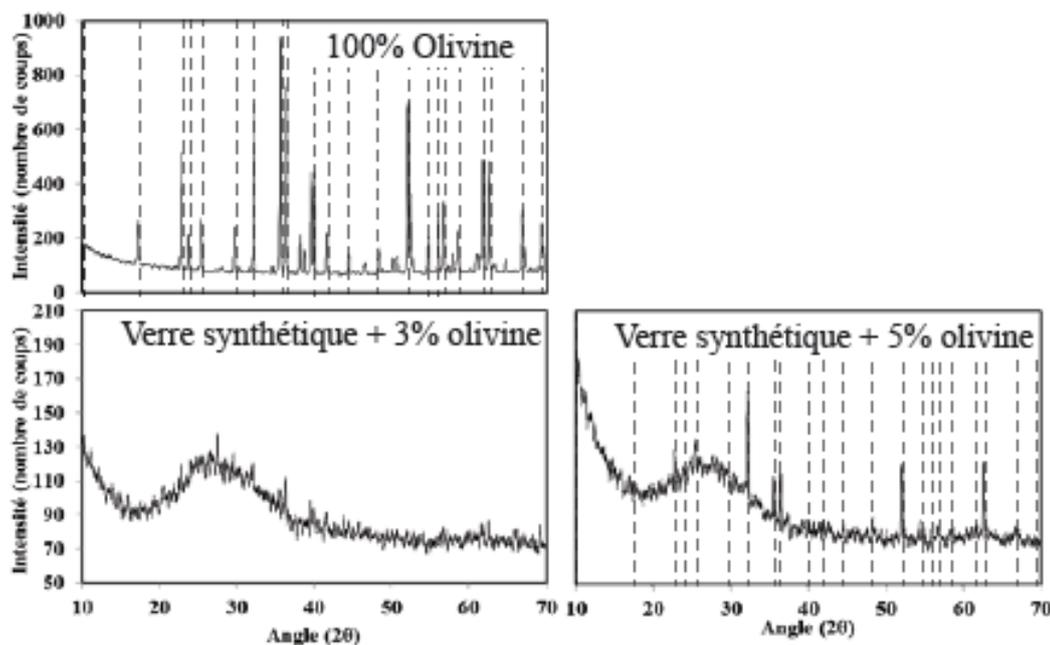


Figure 1.2: Représentation des diffractogrammes pour les trois étalons (3% - 5% - 100%), les traits pointillés indiquent les pics enregistrés sur l'olivine pure.

Le spectre obtenu sur l'olivine pure permet d'identifier la position de plus de 25 pics de diffraction. Dans une poudre avec 5% d'olivine, quelques pics significatifs apparaissent ce qui n'est pas le cas pour une poudre avec seulement 3% d'olivine qui sera donc la valeur prise pour notre seuil de détection. Ces derniers graphiques vont nous permettre d'avoir une référence pour faire une estimation semi-quantitative sur la présence d'olivine dans les poudres de verres.

De manière générale, sur 25 échantillons analysés au début de mon étude, seuls quatre échantillons contiennent entre 3 et 5% d'olivine. Cette faible quantité de phénocristaux d'olivines montre la qualité du tri.

## 1.3 Analyse du FeO Total et des autres éléments majeurs

### 1.3.1 Analyse ponctuelle par microsonde électronique

La microsonde électronique est une méthode d'analyse ponctuelle qui permet d'analyser « en routine » la composition en éléments majeurs, notamment, des verres basaltiques. Nous avons donc utilisé la microsonde électronique CAMECA SX 100 de l'IFREMER de Brest. Pour cela, des fragments de verres de tailles millimétriques sont sélectionnées sous loupe binoculaire puis enrobés d'EPOXI de façon à obtenir au final des pastilles contenant environ 15 à 20 échantillons de verre

volcaniques. Ces pastilles sont ensuite polies afin d'obtenir une planéité parfaite puis métallisées avant l'analyse.

Un faisceau incident de 15 kV, avec une intensité de 20 nA, et un spot de 10  $\mu m$  a été utilisé pour la mesure des éléments majeurs des différents verres. L'ordre de passage est décrit dans la table 1.1 ci-dessous. Du fait de leur sensibilité au phénomène de volatilisation (Reynolds et Langmuir, 1997),  $SiO_2$  et  $Na_2O$  sont analysés en premier. Les temps de comptage sont ceux utilisés dans l'étude de Bézos *et al.*, 2009 : 30s pour  $Na_2O$ , 50s pour le  $TiO_2$ , 60s pour  $SiO_2$ -  $CaO$  –  $Al_2O_3$  –  $MgO$  –  $FeO$ , 70s pour  $MnO$  et 100s pour  $P_2O_5$ . Le temps pour une analyse est de cinq minutes.

Ordre de passage	TAP	TAP	PET	LLIF	LPET
1	$SiO_2$	$Na_2O$	$CaO$	$MnO$	$K_2O$
2	$Al_2O_3$	$MgO$	$TiO_2$	<b><math>FeO</math></b>	$P_2O_5$

Table 1.1 : Ordre de passage des différents éléments majeurs sur les cinq spectromètres de la microsonde électronique.

Au cours des séances d'analyses de plusieurs heures de durée, le phénomène de dérive instrumentale peut affecter significativement la qualité des données (Reynolds et Langmuir, 1997). Cette dérive a pu être identifiée par l'analyse répétée du verre basaltique naturel VE32, utilisé comme standard interne, analysé 5 fois toutes les 25 analyses. La figure 1.3 (A et B) reporte l'ensemble des analyses réalisées sur le VE32 en  $FeO$  total en fonction de la somme d'oxydes et du temps lors d'une séance analytique. Nous pouvons observer la fluctuation de la réponse analytique sur cet échantillon de référence et la comparer à la valeur de référence de Bézos et al. (2009). La relation positive observée dans la figure 1.3-A, peut s'expliquer simplement par un défaut de mise au point automatique de la microsonde (Reynolds et Langmuir, 1997, Bézos A. communication personnelle). La dérive instrumentale est inexistante sur le  $FeO$  Total, comme l'atteste la figure 1.3-B.

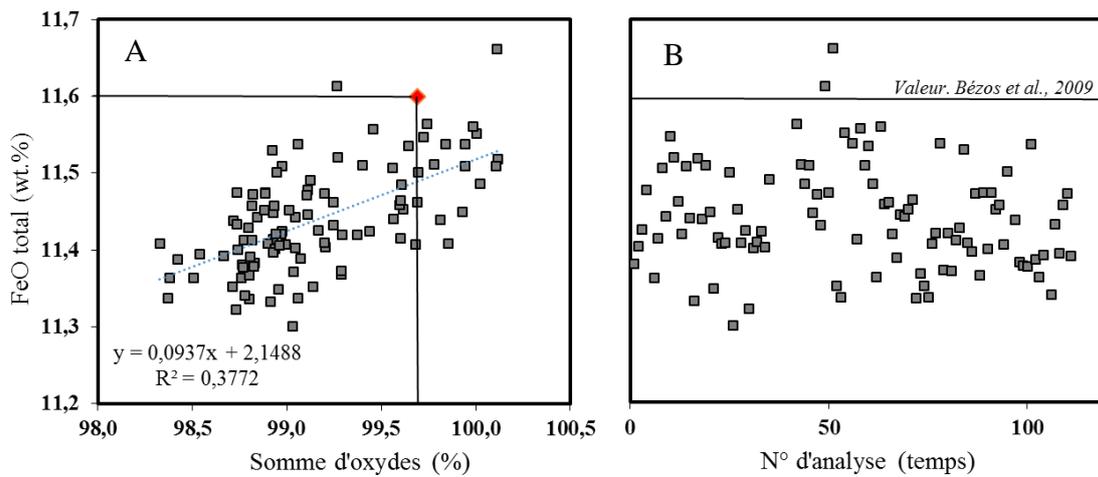


Figure 1.3: Évolution du FeO Total en fonction de la somme d'oxyde (pds.%) et au cours du temps sur le VE32

Pour pallier à cette dérive et à ce problème de mise au point, les résultats sont corrigés en utilisant l'équation (1.2):

$$\text{Oxyde}_{\text{corr}} (\text{pds.}\%) = \text{Oxyde}_{\text{mes}} + p * (99,7 - \text{somme}_{\text{mes}}) \quad (1.2)$$

Avec  $p$ , la pente (0,596 dans notre exemple), et où 99,7 correspond à la somme du VE32.

Une procédure de correction similaire à celle adoptée pour le verre VE 32 a été effectuée sur les échantillons affectés par ces problèmes de mise au point (table 1.2).

N =	Date	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total
35	05/09/2013	51,47	1,81	13,89	11,43	0,18	6,52	10,88	2,87	0,29	0,19	99,54
70	06/09/2013	51,44	1,82	13,88	11,44	0,18	6,52	10,89	2,8	0,29	0,19	99,45
40	05/12/2013	51,03	1,85	14,03	11,54	0,21	6,56	10,93	2,86	0,30	0,19	99,5
Total	Moyenne	51,31	1,83	13,93	11,47	0,19	6,53	10,9	2,84	0,29	0,19	99,5
145	<i>Ecart type</i>	0,25	0,02	0,08	0,06	0,02	0,02	0,03	0,04	0,004	0,002	0,04
	$2\sigma$	0,28	0,02	0,1	0,07	0,02	0,03	0,03	0,04	0,004	0,002	0,05
	Val.Rec	50,88	1,86	14,13	11,6	0,21	6,7	10,86	2,97	0,27	0,21	99,69

Table 1.2 : Moyennes des analyses en éléments majeurs (pds.%) pour le standard interne et verre témoin VE32, pour chaque séance d'analyses.

### 1.3.2 Analyse globale par ICP-AES

La méthode analytique ICP-AES ("Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy") permet d'analyser la composition en éléments majeurs et mineurs dans des solutions. L'utilisation de cette méthode nécessite donc une étape de chimie pour mettre les échantillons en solution. L'analyse par ICP-AES sur solution détermine des concentrations sur roche totale contrairement aux analyses ponctuelles réalisées par microsonde électronique (section 1.3.1). L'ICP-AES utilisé dans cette étude est un iCAP 6300 radial (Thermo) installé au LPG-Nantes (Figure 1.4). Brièvement, en ICP-AES, les solutions sont pompées et introduites dans un nébuliseur qui canalise le flux et crée un nuage d'aérosols. Ces aérosols sont aspirés par effet Venturi et passent à travers une torche à plasma d'argon. Ces particules d'aérosols sont alors atomisées et ionisées (excitées) puis reviennent à leur état fondamental. Cette transition va émettre une lumière (un photon) qui est détectée et mesurée par une caméra dans des longueurs d'ondes caractéristiques à chaque élément. L'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément dans la solution.

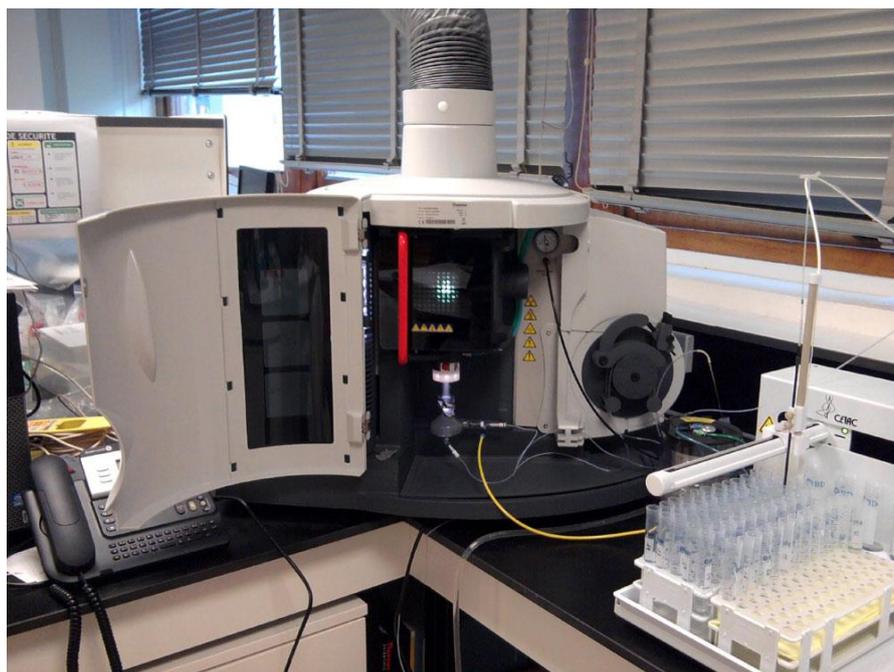


Figure 1.4: Image de l'ICP-AES utilisé lors de mon étude.

La préparation des mises en solution des verres basaltiques suit le protocole analytique de Cotten et al. (1995) que je décris ici brièvement. La mise en solution des échantillons se fait sur 125 mg de poudre d'échantillon pesé sur une balance de précision à  $10^{-5}$  g. Les attaques sont réalisées dans des béchers en téflon PFA (Savillex ©) avec 0,5 ml d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  65% pur et bi-distillé puis 1,5 ml (40 gouttes) d'acide fluorhydrique HF 40% et sont portées à  $90^\circ\text{C}$  pendant une nuit. Les

échantillons en solutions sont ensuite dilués jusqu'à 50g dans des flacons de 100 ml en ajoutant séquentiellement:

- 5g de solution standard interne de Co et Ge à 8ppm
- La solution contenant l'échantillon attaqué
- Une solution d'acide borique  $H_3BO_3$  à 20g/L pour compléter jusqu'à 50g.

Une fois les solutions finales réalisées, elles sont mises de côté pendant deux jours et remuées 2 à 3 fois par jour afin de bien les homogénéiser.

Une série complète d'analyses en éléments majeurs par ICP-AES comporte 30 échantillons, deux blancs de chimie, 6 à 7 échantillons standards de calibration, et un géo-standard interne (K1919) qui nous permet de contrôler la dérive instrumentale de l'ICP-AES. Les géostandards internationaux choisis sur l'ensemble de l'étude sont essentiellement des basaltes : BEN 1984, W2-A, MAR, BIR-1a, JB-2, BHVO-2, WS-E. Les différentes longueurs d'ondes utilisées pour chaque élément sont définies dans la table 1.3. Quatre mesures successives de l'intensité du signal sont effectuées pour chaque élément.

Élément	Longueur d'onde (nm)
Al	308,2
Ca	317,9
Fe	259,8
K	766,4
Mg	279
Mn	259,3
Na	818,3
P	213,6
Si	212,4
Ti	308,8

Table 1.3: Longueur d'onde pour chaque élément analysé par ICP-AES

Après une vérification des différentes mesures d'intensité pour chaque longueur d'onde analysée, celles-ci sont converties en concentration. Pour cela, un logiciel de traitement de données REDUCE3 est utilisé (Su, 2002). Le traitement des données suit plusieurs étapes :

- 1- Correction des blancs de chimie
- 2- Correction de la dérive instrumentale mise en évidence par l'analyse des différents standards internes (Co, Ge et B) dans le standard interne K1919 passé de nombreuses fois au cours d'une séance d'analyses.

3- Une fois les intensités corrigées de la dérive instrumentale, des droites de calibration sont réalisées pour chaque élément afin de calculer les concentrations élémentaires de chaque échantillon.

Les concentrations en éléments majeurs sur les différents géo-standards de référence sont présentées dans la table 1.4. L'écart type relatif à la moyenne (% RSD) sur la mesure du FeO Total est en général inférieur à 1,5% sauf pour le géo-standard BHVO-2 qui atteint les 2,2%. Comme l'atteste la figure 1.5, les concentrations moyennes obtenues en FeO Total pour les différents standards internationaux sont très proches des concentrations certifiées par des analyses réalisées au CRPG et USGS. Les données obtenues le standard interne K1919 sont disponibles en annexe Table A1.

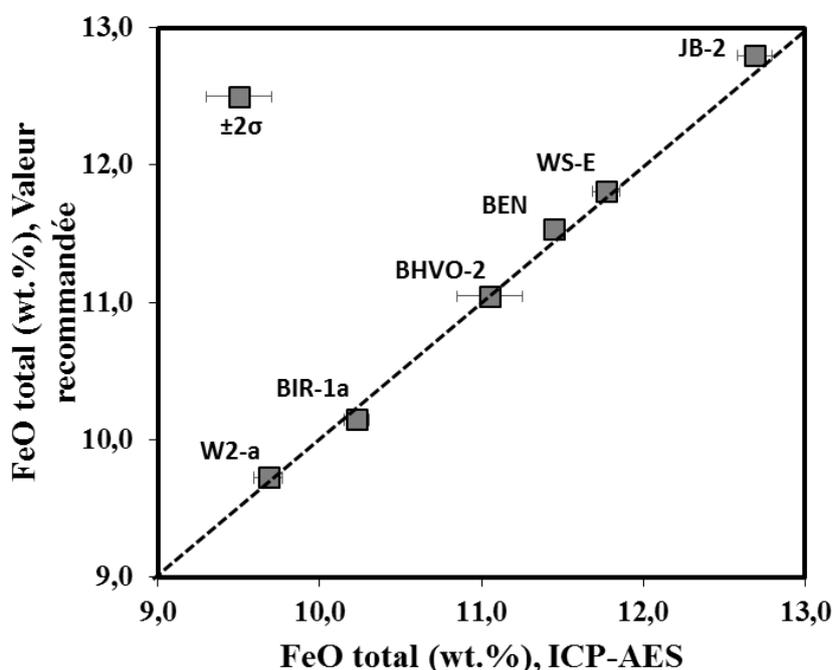


Figure 1.5: Comparaison des moyennes obtenues en FeO total (pds.%.%) dans cette étude sur ICP-AES avec les valeurs recommandées sur 6 géostandards.

Les résultats obtenus sur les six standards internationaux, illustrés dans la figure 1.5 et la table 1.4, permettent de valider le protocole analytique pour 50 ou 125 mg de poudre d'échantillon (d'après Cotten et al., 1995). L'erreur en FeO total déterminée sur l'analyse du K1919 est de 2% RSD.

Table 1.4: Résultats obtenus sur les concentrations en éléments majeurs des géostandards de référence (poids %).

%RSD = écart type relatif à la moyenne

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>BHVO2 (50 mg)</b>			<b>BHVO2 (125 mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	49,82	50,14	50,24	51,18	49,90	49,99	<b>50,21</b>	0,99	<b>49,9</b>
TiO <sub>2</sub>	2,60	2,71	2,72	2,73	2,70	2,68	<b>2,69</b>	1,79	<b>2,73</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,71	13,78	13,42	13,88	12,58	13,70	<b>13,51</b>	3,57	<b>13,5</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	12,29	12,60	12,39	12,42	11,79	12,33	<b>12,30</b>	2,22	<b>12,3</b>
FeO Total	11,03	11,32	11,13	11,16	10,59	11,07	<b>11,05</b>	2,22	<b>11,05</b>
MnO	0,15	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	<b>0,17</b>	4,22	<b>0,17</b>
MgO	7,26	7,42	7,33	7,71	7,15	7,31	<b>7,36</b>	2,58	<b>7,23</b>
CaO	10,26	11,38	11,48	11,62	11,03	11,42	<b>11,20</b>	4,48	<b>11,4</b>
Na <sub>2</sub> O	1,85	2,25	2,17	2,33	2,18	2,23	<b>2,17</b>	7,64	<b>2,22</b>
K <sub>2</sub> O	0,52	0,53	0,51	0,54	0,50	0,51	<b>0,52</b>	2,85	<b>0,52</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,27	0,27	0,27	0,28	0,26	0,27	<b>0,27</b>	2,47	<b>0,27</b>
Total	98,73	101,25	100,70	102,85	98,25	100,62	<b>100,40</b>		<b>100,24</b>

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>BiR1a (50mg)</b>			<b>BiR1a (125mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	48,07	47,62	48,26	48,21	47,95	47,82	<b>47,99</b>	0,51	<b>47,96</b>
TiO <sub>2</sub>	0,94	0,95	0,97	0,96	0,96	0,97	<b>0,96</b>	1,07	<b>0,96</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,80	15,63	15,55	15,87	15,25	16,05	<b>15,69</b>	1,77	<b>15,50</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	11,35	11,47	11,35	11,47	11,23	11,48	<b>11,39</b>	0,88	<b>11,30</b>
FeO Total	10,19	10,30	10,19	10,30	10,08	10,31	<b>10,23</b>	0,88	<b>10,15</b>
MnO	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	<b>0,173</b>	0,85	<b>0,175</b>
MgO	9,66	9,88	10,04	9,96	10,05	9,93	<b>9,92</b>	1,46	<b>9,70</b>
CaO	13,20	13,22	13,67	13,22	13,19	13,37	<b>13,31</b>	1,40	<b>13,31</b>
Na <sub>2</sub> O	1,76	1,82	1,80	1,85	1,83	1,86	<b>1,82</b>	1,98	<b>1,82</b>
K <sub>2</sub> O	0,03	0,03	0,03	0,02	0,04	0,03	<b>0,03</b>	15,31	<b>0,03</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	<b>0,03</b>	13,63	<b>0,02</b>
Total	101,00	100,80	101,87	101,77	100,70	101,72	<b>101,31</b>		<b>100,78</b>

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>Jb-2 (50mg)</b>			<b>Jb-2 (125mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	52,95	53,20	53,51	53,17	52,75	53,13	<b>53,12</b>	0,48	<b>53,25</b>
TiO <sub>2</sub>	1,14	1,15	1,18	1,12	1,17	1,15	<b>1,15</b>	1,88	<b>1,19</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,66	14,86	14,55	14,52	14,23	14,68	<b>14,58</b>	1,44	<b>14,64</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	14,25	14,00	14,29	14,15	13,93	14,14	<b>14,13</b>	1,00	<b>14,25</b>
FeO Total	12,80	12,58	12,84	12,71	12,51	12,70	<b>12,69</b>	1,00	<b>12,80</b>
MnO	0,20	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	<b>0,22</b>	3,02	<b>0,22</b>
MgO	4,69	4,62	4,55	4,53	4,58	4,57	<b>4,59</b>	1,24	<b>4,62</b>
CaO	9,37	9,85	9,81	9,74	9,76	9,91	<b>9,74</b>	1,95	<b>9,82</b>
Na <sub>2</sub> O	1,83	2,01	2,02	2,04	2,06	2,02	<b>2,00</b>	4,28	<b>2,04</b>
K <sub>2</sub> O	0,41	0,41	0,43	0,41	0,42	0,40	<b>0,41</b>	2,40	<b>0,42</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	<b>0,10</b>	2,94	<b>0,10</b>
Total	99,60	100,41	100,67	100,00	99,23	100,33	<b>100,04</b>		<b>100,55</b>

Table 1.4: suite

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>MAR (50mg)</b>			<b>MAR (125mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	50,11	49,58	49,08	49,80	49,54	49,69	<b>49,63</b>	0,68	<b>49,80</b>
TiO <sub>2</sub>	1,25	1,25	1,24	1,25	1,24	1,24	<b>1,24</b>	0,41	<b>1,24</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,18	15,11	15,25	15,43	15,07	15,28	<b>15,22</b>	0,86	<b>15,31</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	10,70	11,13	11,05	11,16	11,05	11,02	<b>11,02</b>	1,52	<b>n.d</b>
FeO Total	9,61	9,99	9,93	10,02	9,92	9,90	<b>9,90</b>	1,52	<b>n.d</b>
MnO	0,17	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	<b>0,18</b>	1,45	<b>0,18</b>
MgO	9,17	9,22	9,17	9,48	9,49	9,20	<b>9,29</b>	1,66	<b>9,13</b>
CaO	11,43	11,31	11,10	11,42	11,35	11,26	<b>11,31</b>	1,08	<b>11,41</b>
Na <sub>2</sub> O	2,55	2,45	2,48	2,51	2,50	2,47	<b>2,49</b>	1,39	<b>2,57</b>
K <sub>2</sub> O	0,09	0,08	0,08	0,08	0,09	0,08	<b>0,09</b>	4,19	<b>0,09</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11	0,11	<b>0,11</b>	2,93	<b>n.d</b>
Total	100,75	100,42	99,75	101,42	100,61	100,54	<b>100,58</b>		

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>W2a (50mg)</b>			<b>W2a (125mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	52,46	52,44	52,67	52,30	52,60	51,94	<b>52,40</b>	0,50	<b>52,44</b>
TiO <sub>2</sub>	1,04	1,05	1,06	1,03	1,07	1,08	<b>1,06</b>	1,59	<b>1,06</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,44	15,38	15,40	15,03	14,59	15,51	<b>15,23</b>	2,31	<b>15,45</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	10,94	10,65	10,77	10,79	10,65	10,89	<b>10,78</b>	1,12	<b>10,83</b>
FeO Total	9,83	9,57	9,67	9,69	9,56	9,78	<b>9,68</b>	1,12	<b>9,73</b>
MnO	0,16	0,16	0,17	0,17	0,17	0,17	<b>0,17</b>	1,97	<b>0,16</b>
MgO	6,45	6,43	6,34	6,30	6,45	6,43	<b>6,40</b>	1,01	<b>6,37</b>
CaO	10,51	10,99	10,90	10,74	10,81	10,91	<b>10,81</b>	1,59	<b>10,87</b>
Na <sub>2</sub> O	2,07	2,20	2,24	2,20	2,22	2,23	<b>2,19</b>	2,79	<b>2,20</b>
K <sub>2</sub> O	0,65	0,63	0,63	0,63	0,61	0,63	<b>0,63</b>	1,79	<b>0,63</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	<b>0,13</b>	1,16	<b>0,13</b>
Total	99,85	100,05	100,31	99,33	99,30	99,91	<b>99,79</b>		<b>100,14</b>

Série	FUG01M 18/01/13	FUG02M 28/03/13	FUG03M 22/05/13	FUG04M 08/11/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>WS-e (50mg)</b>			<b>WS-e (125mg)</b>					
SiO <sub>2</sub>	51,14	50,82	50,01	50,61	50,46	50,71	<b>50,63</b>	0,74	<b>50,7</b>
TiO <sub>2</sub>	2,39	2,38	2,41	2,32	2,39	2,41	<b>2,38</b>	1,41	<b>2,40</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,90	13,80	13,77	13,57	13,80	13,87	<b>13,78</b>	0,85	<b>13,78</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	13,04	13,13	13,01	13,01	13,32	13,13	<b>13,11</b>	0,90	<b>13,15</b>
FeO Total	11,71	11,79	11,69	11,68	11,96	11,79	<b>11,77</b>	0,90	<b>11,81</b>
MnO	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,17	<b>0,17</b>	1,92	<b>0,17</b>
MgO	5,74	5,65	5,48	5,45	5,77	5,52	<b>5,60</b>	2,41	<b>5,55</b>
CaO	8,98	9,03	8,90	8,84	9,13	8,96	<b>8,98</b>	1,10	<b>8,95</b>
Na <sub>2</sub> O	2,52	2,44	2,47	2,43	2,52	2,47	<b>2,47</b>	1,53	<b>2,47</b>
K <sub>2</sub> O	1,04	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	<b>1,01</b>	1,80	<b>1,00</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	<b>0,30</b>	0,99	<b>0,3</b>
Total	99,22	98,72	97,53	97,69	98,87	98,54	<b>98,43</b>		<b>98,47</b>

Table 1.4: suite

Série	FUG03M 22/05/13	FUG05M 18/11/13	FUG06M 07/12/13	Moyenne	%RSD	Valeur certifiée
pds.%	<b>BEN (50mg)</b>	<b>BEN (125mg)</b>				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38,61	39,00	38,91	<b>38,84</b>	0,52	<b>38,20</b>
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,66	2,62	2,61	<b>2,63</b>	0,94	<b>2,61</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10,01	10,52	9,98	<b>10,17</b>	2,99	<b>10,07</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Total</b>	12,74	12,77	12,72	<b>12,75</b>	0,19	<b>12,84</b>
<b>FeO Total</b>	11,45	11,47	11,43	<b>11,45</b>	0,19	<b>11,53</b>
<b>MnO</b>	0,20	0,20	0,20	<b>0,20</b>	0,18	<b>0,20</b>
<b>MgO</b>	13,87	14,26	13,69	<b>13,94</b>	2,10	<b>13,15</b>
<b>CaO</b>	14,01	13,99	13,68	<b>13,89</b>	1,34	<b>13,87</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,24	3,25	3,18	<b>3,23</b>	1,21	<b>3,18</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,42	1,41	1,42	<b>1,42</b>	0,59	<b>1,39</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1,08	1,05	1,05	<b>1,06</b>	1,36	<b>1,05</b>
<b>Total</b>	97,84	99,07	97,45	<b>98,12</b>		<b>96,56</b>

## 1.4 Dosage du FeO par « chimie humide »

Les méthodes de chimie humide (colorimétrie ou titration) pour l'analyse des concentrations en  $Fe^{2+}$  sont décrites dans cette section. Un des objectifs analytiques de cette thèse était de mettre en œuvre une méthode d'analyse nécessitant de faibles quantités d'échantillons pour doser le  $Fe^{2+}$ . La colorimétrie est une méthode qui permet de diminuer la prise analytique à quelques  $10^{\text{aines}}$  de milligrammes de poudre alors que la titration nécessite de 100 à 500 mg d'échantillon.

### 1.4.1. Analyse du FeO par titration

J'ai donc mis en place au LPG Nantes la méthode de titration retour pour une prise d'essai de 50mg (Wilson, 1960 ; Bezos et Humler, 2005). Un des aspects délicats des méthodes chimiques est de procéder à la mise en solution de l'échantillon tout en s'assurant de ne pas modifier le rapport d'oxydation du fer. La dissolution de roches silicatées nécessite l'utilisation d'acides forts comme l'acide fluorhydrique associé à l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique. Les conditions extrêmes de ces attaques acides font qu'il est très facile de modifier l'état d'oxydo-réduction initial des éléments contenu dans l'échantillon (Bézos et Humler, 2005). Afin de prévenir cet effet indésirable, Wilson (1960) propose d'ajouter dans la solution d'attaque de l'échantillon un excès de composant oxydant (le vanadate d'ammonium ;  $NH_4VO_3$ ) pour oxyder le  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  selon l'équation suivante (1.3) :



Ainsi, la différence entre le  $V^{5+}$  introduit initialement et le  $V^{5+}$  restant en excès dans la solution correspondra à la quantité initiale de  $Fe^{2+}$  dans l'échantillon.

Protocole analytique :

La dissolution s'effectue dans des flacons en polyéthylène haute densité en utilisant du vanadate d'ammonium (0,0142 N) et de l'acide fluorhydrique. Ces flacons ouverts sont disposés dans un bac à ultrasons pour une durée de deux heures dans une eau maintenue à basse température ( $< 20^{\circ}C$ ) par un refroidisseur. L'attaque est ensuite poursuivie pendant 24h à température ambiante et sans ultrason. Une fois la dissolution de l'échantillon complète, l'excès de vanadate d'ammonium ( $V^{5+}$ ) est titré par une solution de  $Fe^{2+}$  (sulfate d'ammonium de fer hexahydraté :  $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  à 0,0010 N) d'une concentration connue. La titration s'effectue avec une burette graduée d'une précision de 0,05 ml. Le point d'équivalence de la réaction d'état d'oxydation est

déterminé par l'ajout d'un indicateur coloré, le diphénylamine sulfonate de baryum, qui montre un changement de couleur du violet au vert (Figure 1.6). Avant chaque série d'analyse, deux blancs de chimie sont analysés. La concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  de l'échantillon est déterminée selon les équations reportées ci-dessous :

1- Calcul du volume de vanadate introduit en excès lors de l'attaque :

Dans un premier temps, avant de calculer la concentration en FeO de l'échantillon ( $C_{\text{FeO}}$ ), il faut connaître le volume en excès de vanadate ( $V_{\text{excès}}$ ) introduit pendant l'attaque et non complexé avec le  $\text{Fe}^{2+}$  de l'échantillon. D'après l'équation 1.3, on sait que le nombre de mole de vanadate ( $n_V$ ) est égal au nombre de mole de fer ( $n_{\text{Fe}}$ ) :

$$n_V = n_{\text{Fe}} \quad (1.4)$$

Équivalent à,

$$C_V * V_{\text{excès}} = C_{\text{Fe sol.mère}} * V_{\text{eq}} \quad (1.5)$$

Et donc,

$$V_{\text{excès}} = C_{\text{Fe sol.mère}} * V_{\text{eq}} / C_V \quad (1.6)$$

Ainsi, le volume utilisé de vanadate ( $V_{\text{utilisé}}$ ) pour complexer avec le  $\text{Fe}^{2+}$  de nos échantillons est égal à:

$$V_{\text{utilisé}} = (V_{\text{initial}} - V_{\text{excès}}) - V_{\text{blc}} \quad (1.7)$$

Avec,

$V_{\text{initial}}$ : Volume de vanadate introduit au début de l'attaque (en ml)

$V_{\text{excès}}$ : Volume de vanadate n'ayant pas complexé avec l'échantillon (en ml)

$V_{\text{utilisé}}$ : Volume ayant complexé avec le  $\text{Fe}^{2+}$  de l'échantillon (en ml)

$V_{\text{blc}}$ : Volume de Vanadate utilisé par le blanc (en ml: calculé à partir de l'équation 1.4)

$V_{\text{eq}}$ : Volume de solution mère de fer utilisé pour complexer avec le vanadate en excès dans l'attaque (en ml)

$C_{\text{Fe sol.mère}}$ : Concentration connue de la solution mère de fer (en mol/L)

$C_V$ : Concentration connue de la solution de vanadate utilisée pendant l'attaque (en mol/L)

La concentration en FeO de l'échantillon est déterminée par les équations suivantes:

La concentration en FeO de l'échantillon est déterminée par les équations décrites dans le paragraphe suivant:

- 2- Calcul du nombre de mole de fer (nFe) présent dans l'échantillon:

$$n\text{Fe} = C_V * V_{\text{utilisé}} \quad (1.8)$$

- 3- Calcul de la concentration en FeO pds.% dans l'échantillon :

$$\text{FeO (pds.\%)} = n\text{Fe} * M_{\text{FeO}} / m_{\text{échantillon}} * 100 \quad (1.9)$$

Où

M : est la masse molaire ( $M_{\text{FeO}} = 71.85 \text{ g/mol}$ )

m: la masse de l'échantillon (en g).

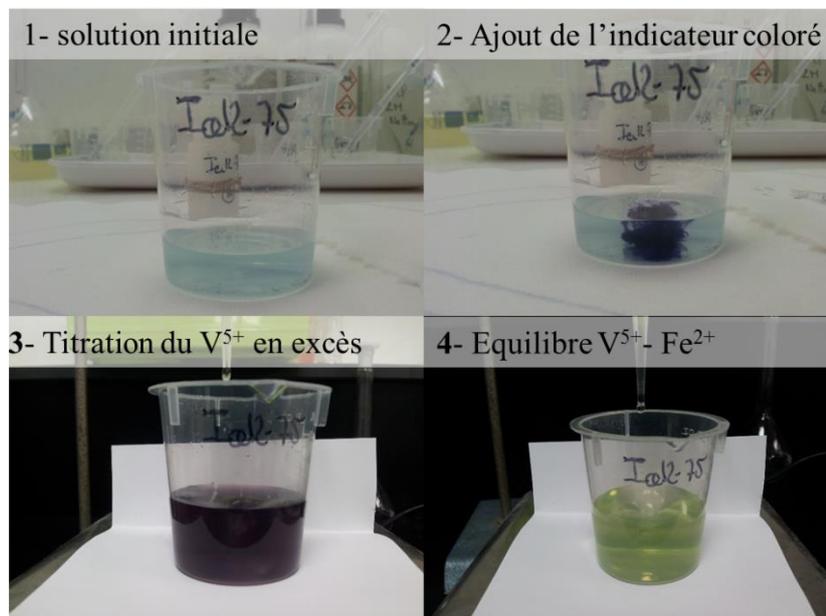


Figure 1.6: Images illustrant le déroulement d'une analyse en FeO par titration retour. La couleur violette est due à une réaction entre l'indicateur coloré et le  $\text{V}^{5+}$  en excès présent dans la solution.

Les résultats obtenus sur l'analyse de 4 géostandards internationaux montrent des teneurs en FeO inférieures aux valeurs de référence (Figure 1.7-A). Les mesures par titration en retour sont sous estimées avec un biais de 4 à 7% en relatif par rapport aux valeurs de références (trait pointillé figure 1.7-A). Le géostandard BEN analysé à plusieurs reprises durant le développement de la méthode donne une moyenne de  $6,48 \pm 0,06$  ( $1\sigma$ ) ( $n=6$ ). Bien que la méthode analytique suive point par point, hormis la méthode de mise en solution, la méthodologie suivie par Bézos et Humler (2005) nous observons un désaccord entre les deux études. Les résultats sont présentés dans la table 1.5.

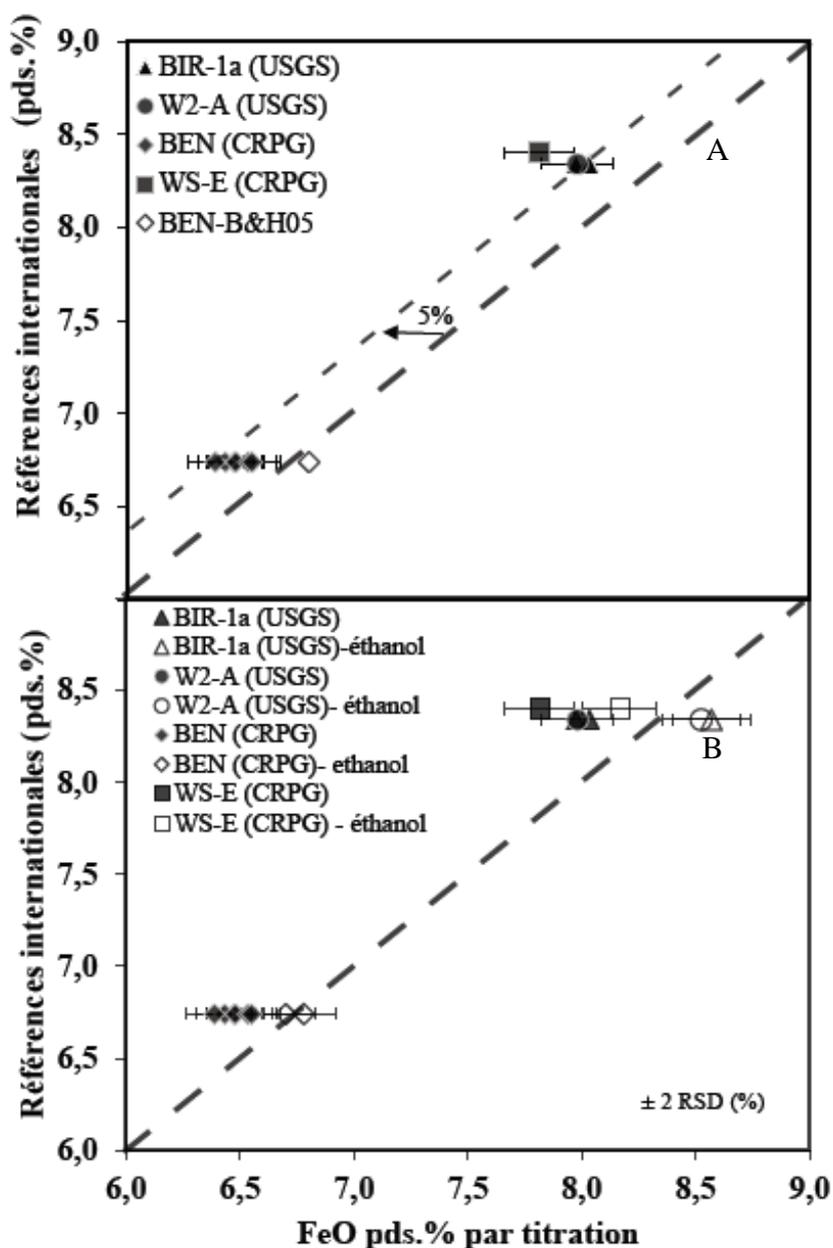


Figure 1.7 : Comparaison des données en FeO mesurées par titration en retour sur A) quatre poudres de standards et B) quatre poudres préalablement lavées à l'éthanol. Le trait pointillé fin indique le biais de 5% entre les valeurs mesurées et les valeurs de références.

Ayant constaté des problèmes d'électricité statique sur les poudres de ces standards restés un certain nombre d'années dans des sachets en plastique (répulsion de la poudre des parois en plastique des béchers), nous avons décidé de supprimer cette électricité statique par un rinçage à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant une durée d'une heure ou deux. Ces dernières poudres ont ensuite été analysées par titration en retour. La figure 1.7-B et la table 1.5 présentent les résultats obtenus, et montrent une augmentation de 5,1% en moyenne des valeurs de FeO mesurées. Ces résultats

indiquent que les conditions de stockage des poudres ou de manipulation (électricité statique) peuvent affecter fortement les mesures de FeO. Cela reste à confirmer par de nouvelles analyses.

FeO.pds.% (50 mg)	BEN	Bir-1a	WS-E	W2-a
Moyenne	6,48	8,00	7,81	7,98
Ecart type	0,06	0,04	-	-
N=	6	2	1	1
	BEN (éthanol)	Bir-1a (éthanol)	WS-E (éthanol)	W2-a (éthanol)
Moyenne	6,74	8,57	8,17	8,52
Ecart type	0,06	-	-	-
N=	2	1	1	1
Valeur.Rec B&H05	6,74 6,8	8,34	8,40	8,34

Table 1.5: résultats obtenus sur l'analyse en FeO de 4 géostandards internationaux par titration en retour, sur les poudres d'origine et sur des poudres rincées à l'éthanol. La prise d'essai est de 50 mg.

L'erreur analytique de la méthode chimique de titration en retour est de 0,7 %RSD sur le FeO. Cette erreur est déterminée par l'analyse répétée (n=10) de l'échantillon témoin de type MORB DR68-1-7 (table 1.6). L'erreur relative sur cet échantillon est de 2%.

Date (n=10)	DR68-1-7 (50 mg)
12/03/2013	8,42
14/03/2013	8,47
18/03/2013	8,43
03/04/2013	8,36
21/05/2013	8,52
26/06/2013	8,41
02/10/2013	8,37
06/11/2013	8,35
12/11/2013	8,44
20/11/2013	8,48
Moyenne	8,43
Ecart type	0,06
%RSD	0,7
B&H05	8,23

Table 1.6: Concentration en FeO obtenue sur le verre témoin de type MORB par titration en retour, sur chaque séquence d'analyses pour 50 mg de prise d'essai.

### 1.4.2. Analyse du FeO par colorimétrie

La colorimétrie, en chimie, consiste à envoyer un faisceau lumineux à travers une cuve contenant une solution aqueuse et de mesurer son intensité de couleur. La mesure de l'absorbance se fait grâce à un spectrophotomètre VARIAN et le logiciel Cary au LPG Nantes. L'absorbance est définie par le logarithme de base 10 du rapport entre l'intensité lumineuse  $I_0$  avant la traversée de la solution, et l'intensité lumineuse transmise  $I$ , pour une longueur d'onde  $\lambda$ .

$$A_\lambda = \log_{10} (I_0/I) \quad (1.10)$$

La diminution de l'intensité est fonction de deux paramètres : la concentration,  $C$ , de la solution (en  $\text{mol.L}^{-1}$ ) et la longueur du chemin optique,  $l$ , traversé par la lumière dans la solution (en cm). Ainsi, par la loi de BEER-LAMBERT, nous pouvons remonter à l'absorbance :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = A = \varepsilon * l * C \quad (1.11)$$

Où,  $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption molaire ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ) pour une substance donnée, sa valeur dépend de  $\lambda$  (Fe :  $\lambda = 521.9\text{nm}$ ).



Figure 1.8: Image illustrant la complexation du  $\text{Fe}^{2+}$  avec la solution de bipyridine pour quelques solutions étalons et un blanc de chimie.

Pour les mesures d'absorbance, 5 balayages en longueurs d'ondes (de 400 à 700 nm) sont effectués afin de bien contrôler la position du pic du Fe, centré théoriquement sur la longueur d'onde de 521,9 nm. Afin de limiter les incertitudes liées aux variations de propriété optique des différentes cuves, la même cuve est utilisée pour l'ensemble de la session analytique. Les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  sont

calculées à l'aide d'une droite d'étalonnage externe comportant 5 solutions étalons de concentration en fer différentes (voir annexe A4 pour la préparation des solutions étalons). Ces étalons sont analysés au spectrophotomètre pour définir la droite de calibration ( $R^2 > 0,99$ ), après soustraction d'un blanc « étalon » à la longueur d'onde 521,9 nm (Figure 1.9 et 1.10).

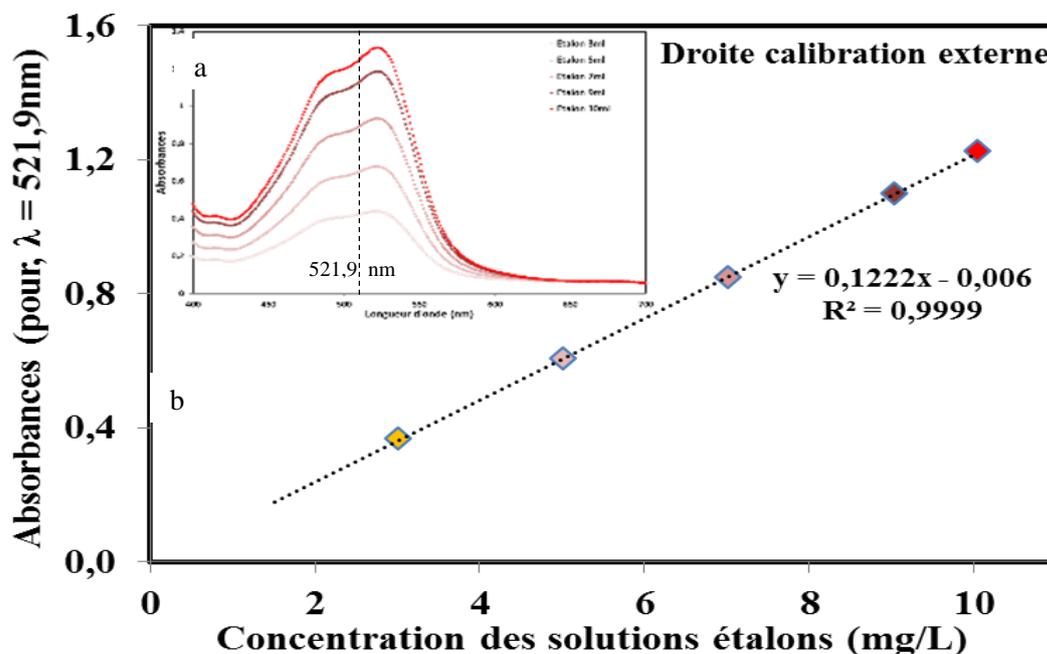


Figure 1.9 : a) Spectres obtenus sur spectrophotomètre sur les cinq solutions étalons pour des longueurs d'ondes de 400 à 700 nm). a) Représentation graphique des absorbances (pour  $\lambda = 521,9 \text{ nm}$ ) en fonction des concentrations en fer des 5 solutions étalons utilisées pour établir la calibration externe.

Une concentration  $X$  en FeO (en mg/L) est déterminée pour chaque échantillon à l'aide de la calibration externe. Pour convertir cette concentration en pds.%, l'équation (1.12) suivante est utilisée :

$$FeO \text{ pds.\%} = X * V * 100 / m \quad (1.12)$$

Où,  $X$  est la concentration déterminée selon l'absorbance (mg/L),  $V$  est le volume de la fiole (L) et  $m$  représente la masse de l'échantillon pesé (mg).

Afin de valider la méthode analytique, les standards basaltiques internationaux sont analysés et les résultats sont présentés dans la table 1.7.

FeO (pds.%)	BEN (CRPG)	BR (CRPG)	BCR-1 (USGS)	W2-A (USGS)	BHVO-1 (USGS)	JB-2	BIR-1a (USGS)
Moyenne, cette étude	6,75	6,71	8,86	8,44	8,75	10,04	8,55
Écart type	0,05	0,14	0,20	0,05	0,09	0,06	0,06
% RSD	0,7	2,1	2,3	0,6	1,0	0,6	0,7
N=	32	14	16	6	3	3	3
Val.Rec B&H05 (titration direct)	6,74	6,57	8,88	8,34	8,58	9,98	8,34
	6,74	6,65	8,94	n.d	8,72	n.d	n.d

Table 1.7: Résultats obtenus par colorimétrie sur quatre standards internationaux. Comparaison avec les références internationales et l'étude de Bézou et Humler (2005); (n.d : non déterminé).

La figure 1.10 présente la comparaison des valeurs en FeO (pds.%) obtenues dans cette étude par colorimétrie et dans l'étude de Bézou et Humler (2005) en fonction des références internationales. Les résultats en FeO obtenus sur les standards BEN 1984, Br, BCR-1 et OM-3 sont en accord à 2% (en relatif) avec les valeurs recommandées et à 1% avec Bézou et Humler (2005). L'analyse du FeO sur une prise de 10 mg de poudre fonctionne correctement sur les standards internationaux.

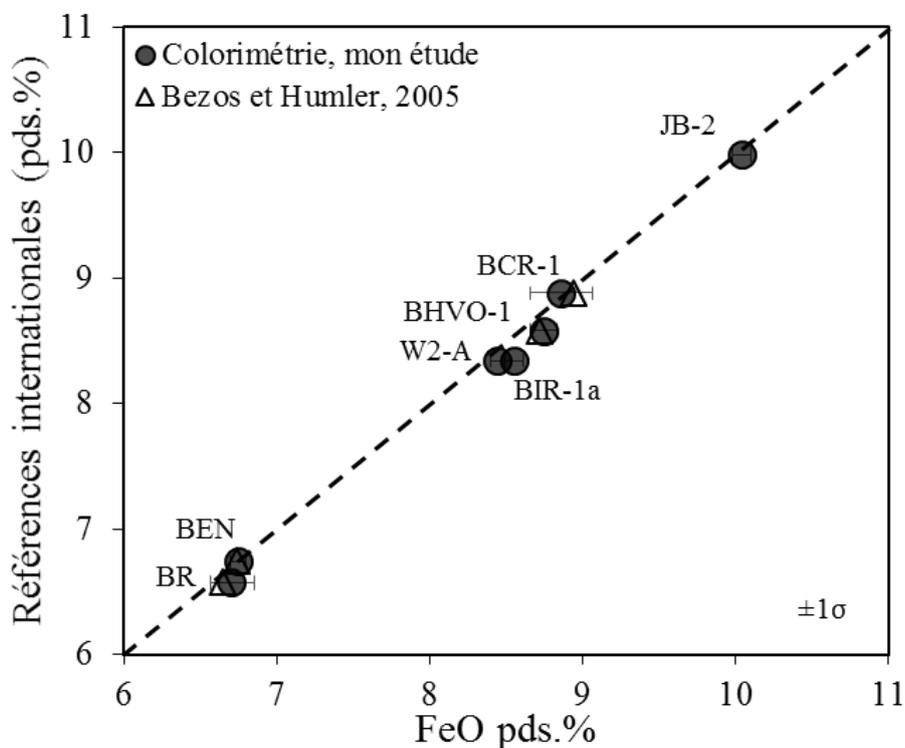


Figure 1.10: Comparaison des concentrations en FeO (pds. %) obtenues dans mon étude et l'étude de Bézou et Humler (2005). Les barres d'erreurs symbolisent 1 écart type.

## 1.5 Détermination du rapport d'oxydation du fer

### 1.5.1 Détermination du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ avec le FeO titration

La stratégie analytique mise en œuvre pour déterminer le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans nos échantillons nécessite donc la mise en place de deux méthodes analytiques pour mesurer le  $\text{Fe}^{2+}$  et le Fe Total. Le  $\text{Fe}^{3+}$  est ensuite calculé par différence entre le FeO Total et le FeO permettant ainsi d'obtenir le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . La figure 1.11 ci-dessous présente le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  déterminé sur les géostandards internationaux en fonction du rapport recommandé par l'analyse du FeO (sur poudre rincée à l'éthanol) et FeO Total par titration en retour et ICP-AES respectivement (Table 1.8). L'erreur sur la détermination du rapport d'oxydation du fer est calculée par propagation des erreurs sur les mesures de FeO et FeO Total qui est  $\sim 2\%$ .

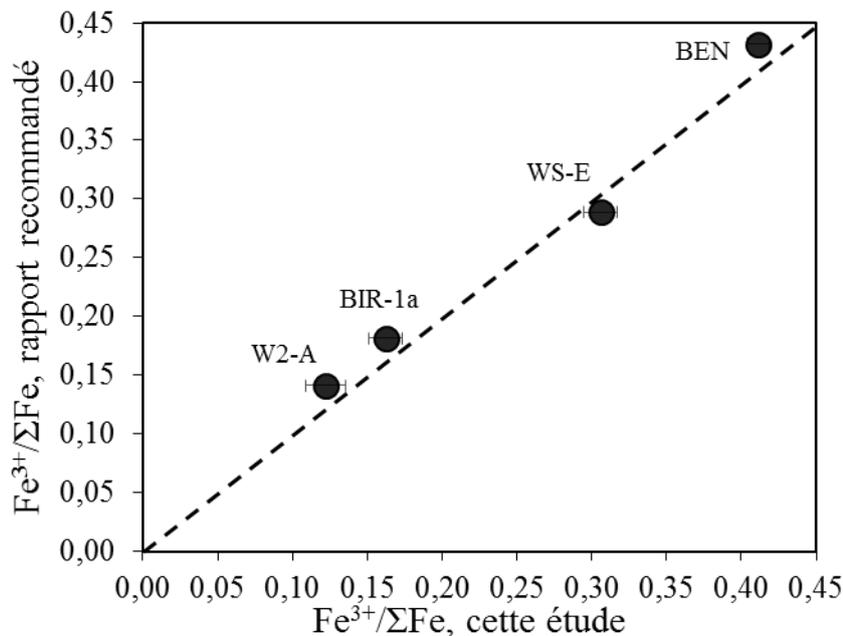


Figure 1.11: Comparaison des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus par l'analyse du FeO et FeO Total par titration en retour et ICP-AES respectivement par rapport aux valeurs recommandées. Les barres d'erreurs symbolisent l'erreur analytique du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .

La détermination des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur les quatre standards internationaux BEN, BIR-1a, WS-E et W2-A sont très proches des rapports recommandés avec en moyenne des rapports plus faibles de l'ordre de 5% en relatif. La détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par la mesure du FeO par titration et du FeO Total par ICP-AES sur le même lot de poudre fonctionne correctement.

Fe <sup>3+</sup> /ΣFe Volumétrie/ICPAES	FeO	% RSD	FeO Total	% RSD	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	Erreur absolue	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe Recommandé
BEN (CRPG)	6,74	0,19	11,53	0,7	0,41	0,73	0,43
BIR-1a (USGS)	8,57	0,88	10,23	0,7	0,16	1,12	0,18
WS-E (USGS)	8,17	0,9	11,77	0,7	0,31	1,14	0,29
W2-A (USGS)	8,50	1,12	9,68	0,7	0,12	1,32	0,14

Table 1.8: Rapport Fe<sup>3+</sup>/ΣFe déterminés par les mesures en FeO et FeO Total par volumétrie et ICP-AES, sur quatre standards internationaux.

### 1.5.2 Mesure du rapport Fe<sup>2+</sup>/ΣFe par colorimétrie

Schuessler et al. (2008) proposent une méthode analytique de mesure du rapport Fe<sup>2+</sup>/ΣFe en colorimétrie à partir d'une seule et même prise d'essai. Dans un premier temps, le FeO est analysé. Puis l'ajout d'un puissant réducteur (chlorhydrate d'hydroxylamine : NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>.Cl<sup>-</sup>) permet de convertir l'ensemble du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> pour l'analyse du FeO Total sous sa forme 2+. Ainsi le rapport Fe<sup>2+</sup>/ΣFe est directement obtenu en effectuant un simple rapport d'absorbances entre le signal du Fe<sup>2+</sup> et du FeO Total (Figure 1.12). L'avantage principal de cette méthode est qu'il élimine notamment les erreurs liées à la pesée qui peuvent être importantes lorsque les prises sont de la 10<sup>ème</sup> de mg (section 1.6.1).

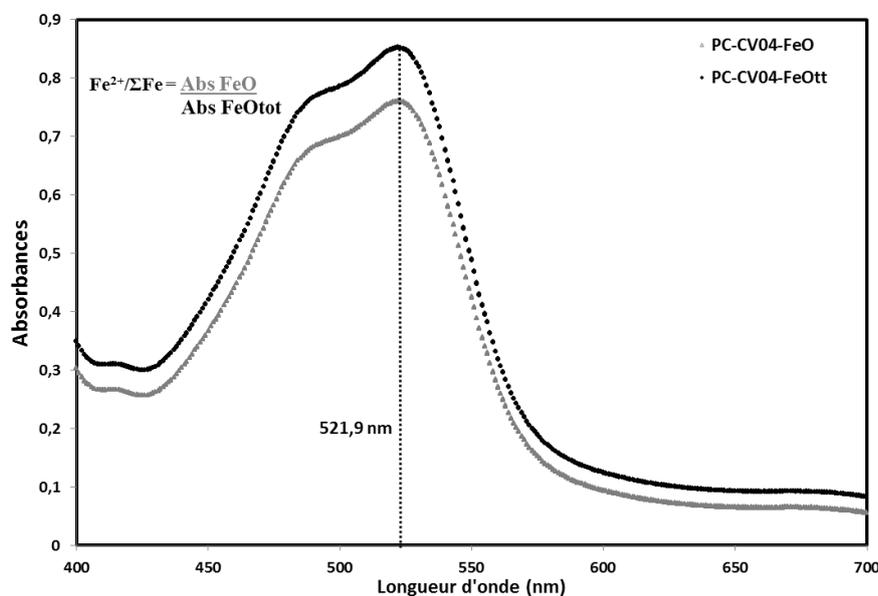


Figure 1.12 : Scans obtenus en FeO (spectre gris) et FeO Total (spectre noir) pour un verre basaltique sous-marin (PC-CV04), le trait pointillé représente la longueur d'onde du fer.

La figure 1.13 ci-dessous illustre la cinétique de la réduction du fer dans la solution après l'ajout du chlorhydrate d'hydroxylamine. Ce test nous a permis de fixer la durée minimum d'attente entre les analyses de FeO et FeO Total.

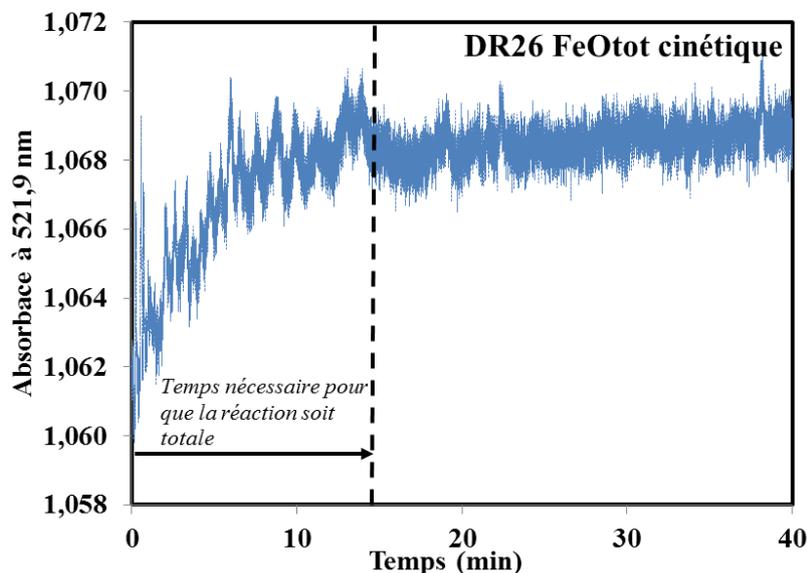


Figure 1.13: Mise en évidence d'une cinétique de réaction avec l'évolution de l'absorbance en FeO Total pour l'échantillon DR26-type1 en fonction du temps. T=0 correspond à l'introduction du réducteur dans la solution.

Les mesures du FeO Total selon la méthode de Schuessler et al. (2008) pour sept géostandards basaltiques internationaux (USGS et CRPG) sont présentées sur la figure 1.14 et dans la table 1.9.

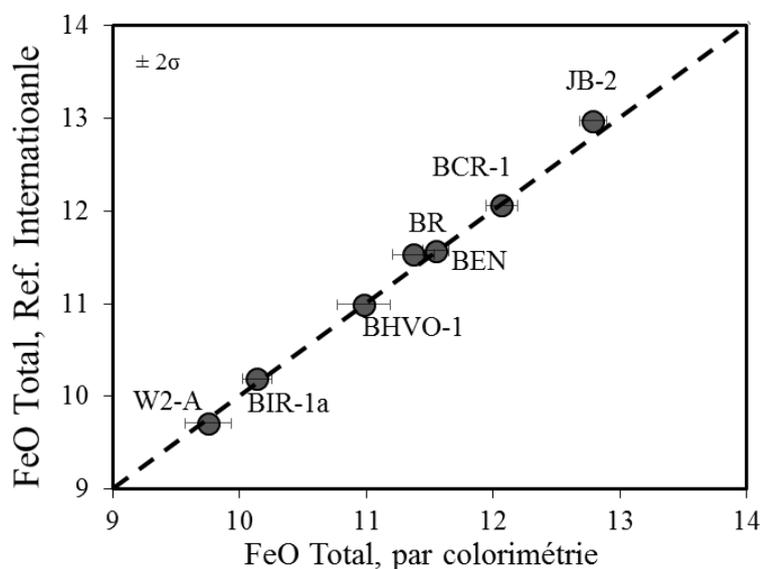


Figure 1.14: Comparaison des teneurs en FeO total analysées par colorimétrie sur sept standards internationaux. Les barres d'erreurs indiquent les 2 sigmas calculés sur les trois réplicats pour chaque séquence analytique. La moyenne obtenue sur le BEN est représentée sur cette figure.

Les résultats obtenus par colorimétrie sur la mesure du FeO Total pour les sept standards internationaux (Figure 1.14) sont en parfait accord avec les données de référence. De la même façon, les rapports  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  sur ces géostandards internationaux montrent des résultats en accord avec les valeurs recommandées (Figure 1.15). Les erreurs analytiques relatives sur le FeO Total et le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  sont respectivement de 1 et 2%. L'analyse répétée du standard international BEN montre en moyenne des résultats en FeO Total et  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  proches des valeurs de références avec 11,32 pds.% en FeO Total et un rapport moyen de 0,597. Mais l'erreur relative en FeO Total pour ce standard est plus élevée de l'ordre de 1,4 % avec un écart type plus important et met en avant un problème de reproductibilité qui sera traité dans la section 1.6.3.

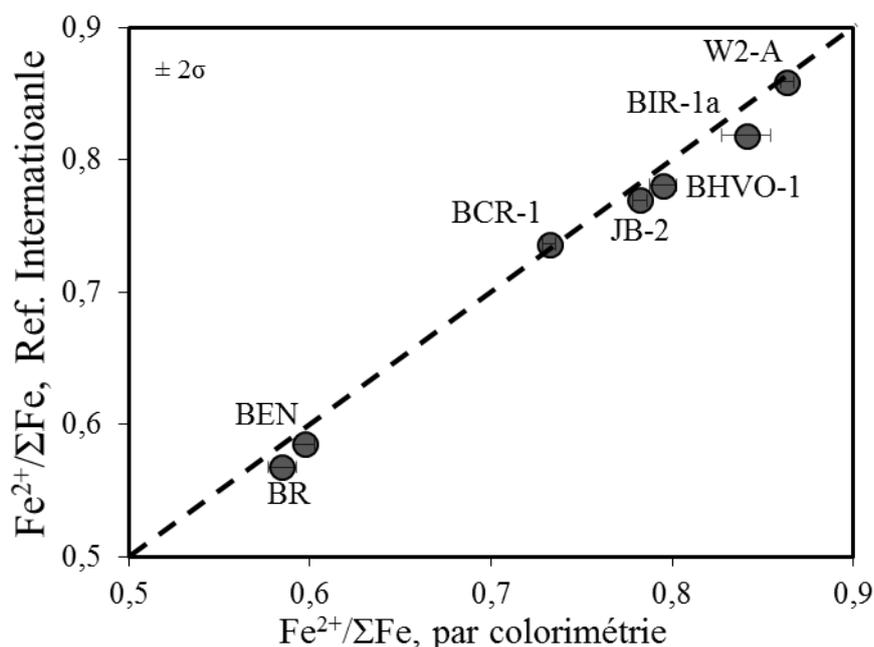


Figure 1.15: Comparaison des rapports d'absorbance  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus par colorimétrie sur les sept standards internationaux. Les barres d'erreurs indiquent les 2 sigmas calculés sur les trois réplicats de chaque séquence analytique. La moyenne obtenue sur le BEN est représentée sur cette figure.

Les résultats obtenus sur le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les standards internationaux donnent une erreur relative moyenne de 0,5%. En valeur absolue, les deux méthodes utilisées pour déterminer le rapport de fer donnent des résultats très proches des valeurs de références. L'analyse répétée du BEN met en avant un problème de reproductibilité dans la méthode colorimétrique, ce sujet est traité dans la section 1.6.3 pour les deux méthodes analytiques.

Date	Standards (n=3)	Colorimétrie (pds.%)		Écart type		Réf. internationales (pds.%)	
		FeO Total	$Fe^{2+}/\Sigma Fe$	<i>FeO</i> Total	<i>Fe^{2+}/\Sigma Fe</i>	FeO Total	$Fe^{2+}/\Sigma Fe$
10/05/2012	BR	11,55	0,585	0,05	0,004	11,57	0,568
10/05/2012	BCR-1	12,07	0,732	0,06	0,002	12,06	0,736
10/05/2012	BHVO-1	10,98	0,795	0,10	0,004	10,99	0,781
25/04/2012	JB-2	12,79	0,782	0,05	0,002	12,97	0,769
25/04/2012	BIR-1a	10,14	0,841	0,06	0,007	10,19	0,818
25/04/2012	W2-a	9,75	0,863	0,09	0,002	9,71	0,859
20/04/2012	BE-N	11,06	0,599	0,10	0,003	11,53	0,585
20/04/2012	BE-N	11,26	0,599	0,12	0,004	11,53	0,585
20/04/2012	BE-N	11,10	0,606	0,08	0,003	11,53	0,585
16/05/2012	BE-N	11,77	0,591	0,05	0,001	11,53	0,585
23/05/2012	BE-N	11,66	0,589	0,06	0,003	11,53	0,585

Table 1.9: Données obtenues par colorimétrie sur le FeO Total et les rapports d'absorbances  $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ .

## 1.6 Limites et critiques des méthodes chimiques développées

### 1.6.1 Erreurs sur les pesées (Colorimétrie)

La Figure 1.16-A, représente les analyses en FeO et FeO Total par colorimétrie pour le standard BEN (CRPG) pour une quantité d'échantillon de 10 mg. Les concentrations calculées sur l'ensemble des mesures effectuées sur le standard varient entre 6,50 et 7,20 pds.% pour le FeO (11% en relatif) et entre 10,90 et 12,20 poids % pour le FeO Total (12% en relatif). En revanche, comme le montre la figure 1.16-B, ces variations de concentration ne sont pas associées à des variations du rapport  $Fe^{2+}/\Sigma Fe$  qui reste relativement constant sur l'ensemble des analyses présentées (3,6% de variation relative et 6.6% en considérant les deux extrêmes). Ces observations suggèrent que les fortes incertitudes reportées sur les mesures de FeO et FeO Total par colorimétrie pourraient être reliées à des incertitudes sur la pesée des échantillons (~10 mg). La balance utilisée pour les analyses a une précision de  $10^{-5}$ g avec une incertitude certifiée par le constructeur à 0,1 mg sur ~ 10 mg. Afin de quantifier cette incertitude sur mes mesures de FeO et FeO Total j'ai effectué le calcul des concentrations en FeO pour une même analyse (ech 0) en faisant varier la masse théorique d'attaque (Figure 1.16-A, points ronds). Dans la figure 1.16, la valeur « Ech 0 » correspond donc au calcul de la concentration en FeO avec la masse mesurée et les autres valeurs correspondent aux calculs effectués avec des variations de masses allant de -0,2 mg à +0,35 mg. Ces variations de masses sont supérieures à l'incertitude de pesée de la balance dans cette gamme de masse. Ce calcul montre

qu'une bonne partie des variations de concentrations observées sur nos mesures de FeO et FeO Total peuvent être facilement expliquées par les incertitudes de pesée.

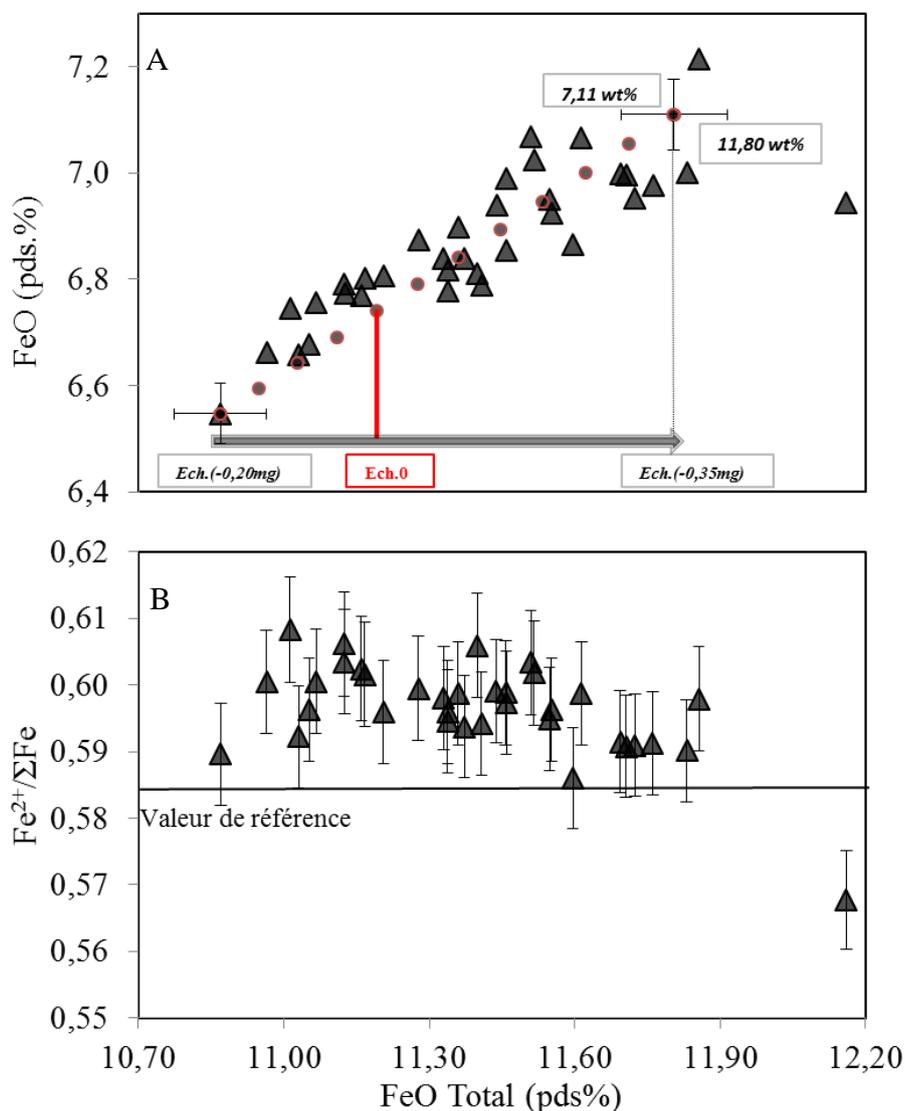


Figure 1.16: Compilation des données en FeO et FeO Total obtenues par colorimétrie sur le géostandard BEN (CRPG). Ech0 correspond à la valeur référence en FeO du BEN. La droite en pointillé rouge représente l'évolution des concentrations en FeO et FeO Total pour l'Ech0 en faisant varier la prise initiale de pesée. Également représentés, les rapports  $Fe^{2+}/\Sigma Fe$  en fonction du FeO total avec en trait pointillé la valeur de référence. Les barres d'erreurs représentent les 2 sigmas déterminés sur l'ensemble des données.

Les nombreuses analyses effectuées sur le standard international BEN, d'après la méthode de Schuessler et al. (2008), mettent en avant que pour une prise d'essai de 10 mg d'échantillon, une erreur même infime sur la pesée peut engendrer de grandes variations sur les concentrations finales. Une augmentation de la prise de pesée, en colorimétrie, est bien sûr possible et a également été testé, mais cela en œuvre une quantité plus importante de produits chimiques assez coûteux.

### 1.6.2 Conditions de mise en solution des échantillons

J'ai analysé les teneurs en FeO par colorimétrie de quatre échantillons de type MORB préalablement analysés par titration dans l'étude de Bézou et Humler (2005) et par colorimétrie dans les études de Christie et al. (1986) et Cottrell et Kelley (2011). Les résultats de nos analyses en FeO comparées à ceux des précédentes études sont présentés sur la figure 1.17. Nous observons un biais systématique de l'ordre de 5% avec les résultats obtenus par titration dans l'étude de Bézou et Humler, (2005) alors que les résultats obtenus par colorimétrie sont très proches entre notre étude et celles de Christie et al. (1986) ou Cottrell et Kelley (2011).

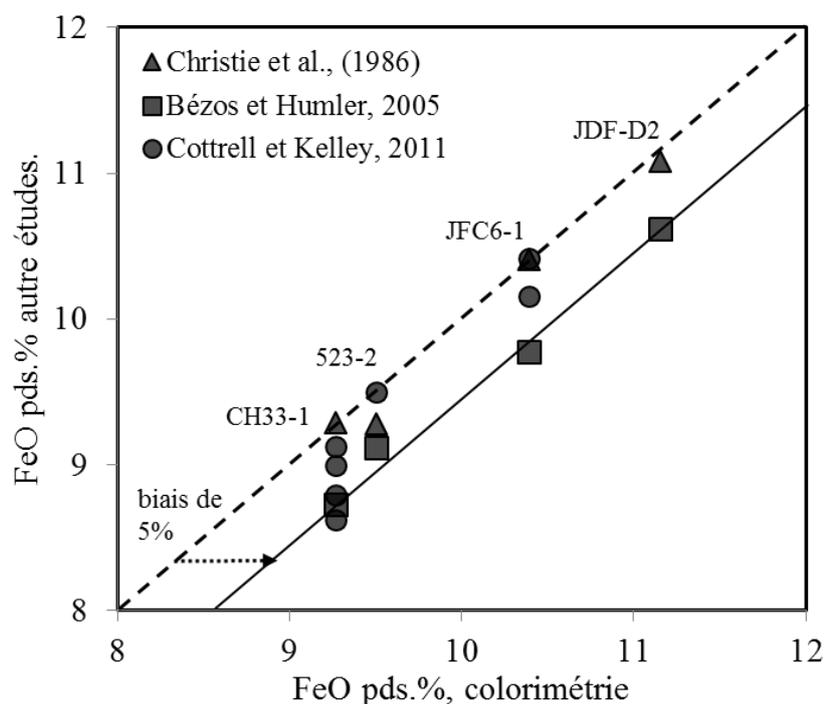


Figure 1.17: Comparaison sur 4 verres basaltiques de type MORB. Mise en évidence du biais (5%) systématique avec la méthode chimique de titration. Les carrés représentent les mesures obtenues en titration par Bézou et Humler, 2005; les triangles et cercles représentent les mesures obtenues en colorimétrie par Christie et al., 1986 ; Cottrell et al., 2011 respectivement.

Une des grandes différences entre ces deux méthodes d'analyses (titration et colorimétrie), est la dissolution de l'échantillon. En effet par titration directe, la dissolution de l'échantillon est de l'ordre de quelques minutes (Grillot et al. 1964 ; B&H05) à haute température (> à 100°C) et en contact direct avec l'atmosphère. L'étude de B&H05 a également fait des tests sous atmosphère d'argon suspectant des problèmes d'oxydation avec l'atmosphère ambiant des attaques. Le résultat montre qu'il n'y a pas de différence sur la mesure de FeO entre les mesures faites sous atmosphère d'Ar ou celle effectuées en atmosphère libre. Wilson (1960) propose de dissoudre les échantillons à plus basse température, pendant plusieurs heures et en béciers fermés.

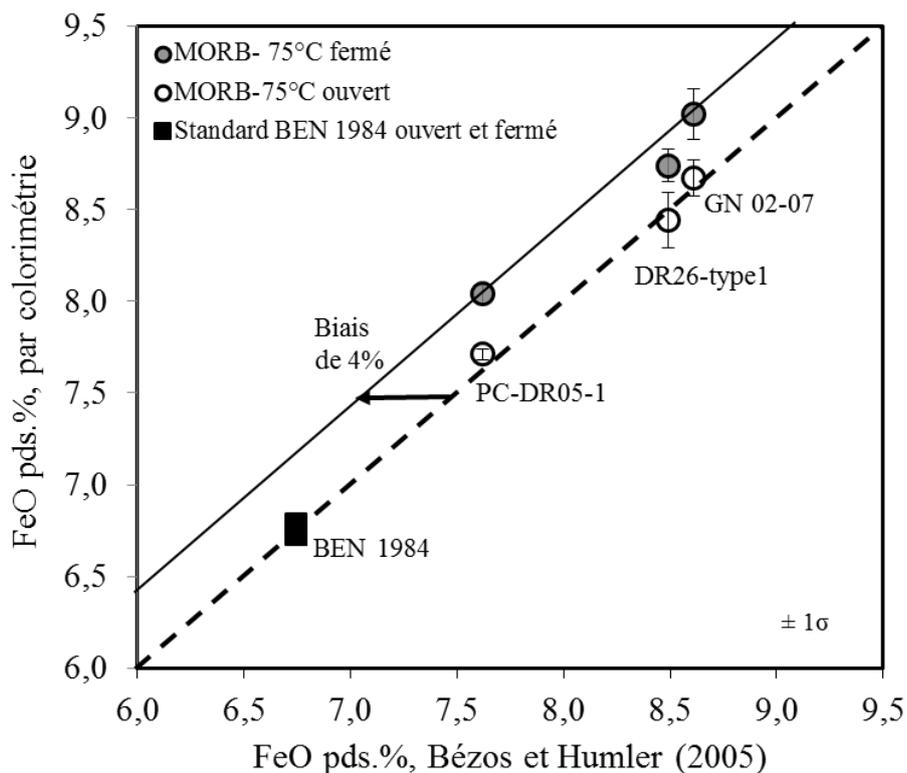


Figure 1.18: Analyse du FeO par colorimétrie sur 3 basaltes océaniques. Les symboles pleins et ouverts représentent les données obtenues pour une dissolution en système fermé et ouvert respectivement. Les barres d'erreurs représentent l'écart type obtenue sur les trois répliqués.

Afin de tester l'influence de l'environnement atmosphérique lors de l'attaque des poudres, trois basaltes de dorsales océaniques (PC DR05-1, DR26-type1 et GN02-07) ont été analysés par colorimétrie ainsi que le standard international BEN dans différentes conditions. La dissolution des échantillons est effectuée dans des flacons fermés (symboles pleins) ou ouverts (symboles vides) puis placés sur plaque chauffante à 75°C (Figure 1.18).

Comme le montre la Figure 1.18, les concentrations en  $\text{Fe}^{2+}$  d'un même échantillon sont différentes selon que le flacon est ouvert ou fermé pour les échantillons de type MORB. Les valeurs obtenues pour une dissolution dans un système fermé (flacon fermé) sont plus élevées d'environ 4% en relatif (biais quasi équivalent à celui observé dans la figure 1.17). De plus, les concentrations obtenues pour une dissolution en système ouvert sont très proches de l'étude réalisée en 2005 (B&H05). En revanche, aucune variation n'est observée sur le standard BEN entre une dissolution en béccher fermé ou ouvert.

Un second paramètre qui est mis en jeu dans la dissolution est la température. Afin d'observer une éventuelle influence de celle-ci sur les concentrations finales en  $\text{Fe}^{2+}$ , un MORB (DR26 type1) est analysé en colorimétrie, dans les deux systèmes (ouvert/fermé) avec des variations de

températures de 75°C à < 10°C (Figure 1.19). Pour obtenir une température stable durant toute la dissolution un refroidisseur est utilisé pour les températures inférieures à 30°C. Durant une séance d'analyse, les deux systèmes sont préparés pour une seule température.

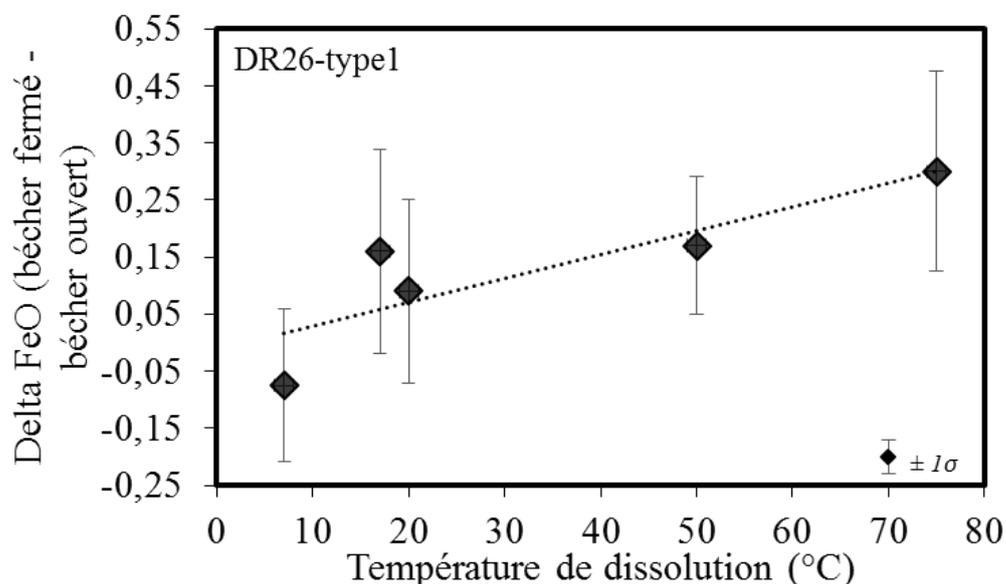


Figure 1.19: Représentation du delta FeO (différence entre les concentrations en FeO obtenues entre le système fermé et ouvert par colorimétrie) en fonction de la température de dissolution du basalte océanique: DR26-type1

La figure 1.19, représente le delta  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{Fe}^{2+}$  obtenu en système fermé –  $\text{Fe}^{2+}$  obtenu en système ouvert) en fonction de la température. Ce delta  $\text{Fe}^{2+}$  varie de -0,07 à +0,30 pds.% avec un delta plus important pour une température élevée. Une tendance générale se dessine avec une légère corrélation positive entre delta  $\text{Fe}^{2+}$  et la température. Il est cependant difficile de dire si ce résultat est significatif étant données les incertitudes ( $1\sigma$ ) sur ce delta  $\text{Fe}^{2+}$ .

L'élément qui pourrait expliquer cette concentration plus élevée en système fermé sur les échantillons de type MORB est le soufre. Étant donné que les standards utilisés dans cette études sont des basaltes aériens, ils sont dégazés en volatils et notamment en soufre. La présence de soufre réduit ( $\text{S}^{2-}$ ) dans les échantillons de verres basaltiques de type MORB peut engendrer une réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ , selon l'équation suivante :



Le pouvoir réducteur du soufre est important car l'oxydation du  $\text{S}^{2-}$  en  $\text{S}^{4+}$  réduit potentiellement 8 moles de fer. Le biais observé dans la figure 1.18 peut être expliqué par l'oxydation de 280 ppm de soufre. D'après les tests effectués, cette réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  semble limitée lorsque la dissolution de l'échantillon est ouverte à l'atmosphère, et peut être expliquée par l'échappement des gaz. De plus, à froid (température inférieure à  $15^{\circ}\text{C}$ ), la cinétique de réaction demande plus de temps et ceci peut expliquer pourquoi nous obtenons un delta en FeO plus faible lorsque le système est fermé ou ouvert.

Au vu de ces résultats, et pour limiter les réactions entre le soufre et le fer, lors du dosage du FeO par voie humide, la dissolution des échantillons est réalisée comme décrite dans la section 1.4.1 à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ) et en système ouvert.

### 1.6.3 Reproductibilité des mesures : Colorimétrie versus Titration

#### *Colorimétrie*

L'analyse du standard BEN (CRPG) en FeO et FeO Total au cours de cette étude a permis d'observer pendant plus de trois mois la reproductibilité sur 35 analyses (Figure 1.20). Les résultats en FeO montrent une moyenne de  $6,87 \pm 0,14$  ( $1\sigma$ ) pds.% soit une erreur relative de 10%. L'analyse du FeO Total, montre une moyenne de  $11,40 \pm 0,29$  ( $1\sigma$ ) pds.% soit une erreur relative de 12%. Enfin, la valeur moyenne du rapport  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  est de  $0,596 \pm 0,05$  ( $1\sigma$ ) avec une erreur relative de 7%. Ces valeurs élevées en relatif montrent la difficulté d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures en FeO et FeO Total par colorimétrie. Cette reproductibilité peut être due à des paramètres variés et non contrôlables comme la pesée pour des masses de l'ordre de la  $10^{\text{aine}}$  de mg et surtout des réactions possibles lors de la dissolution de l'échantillon.

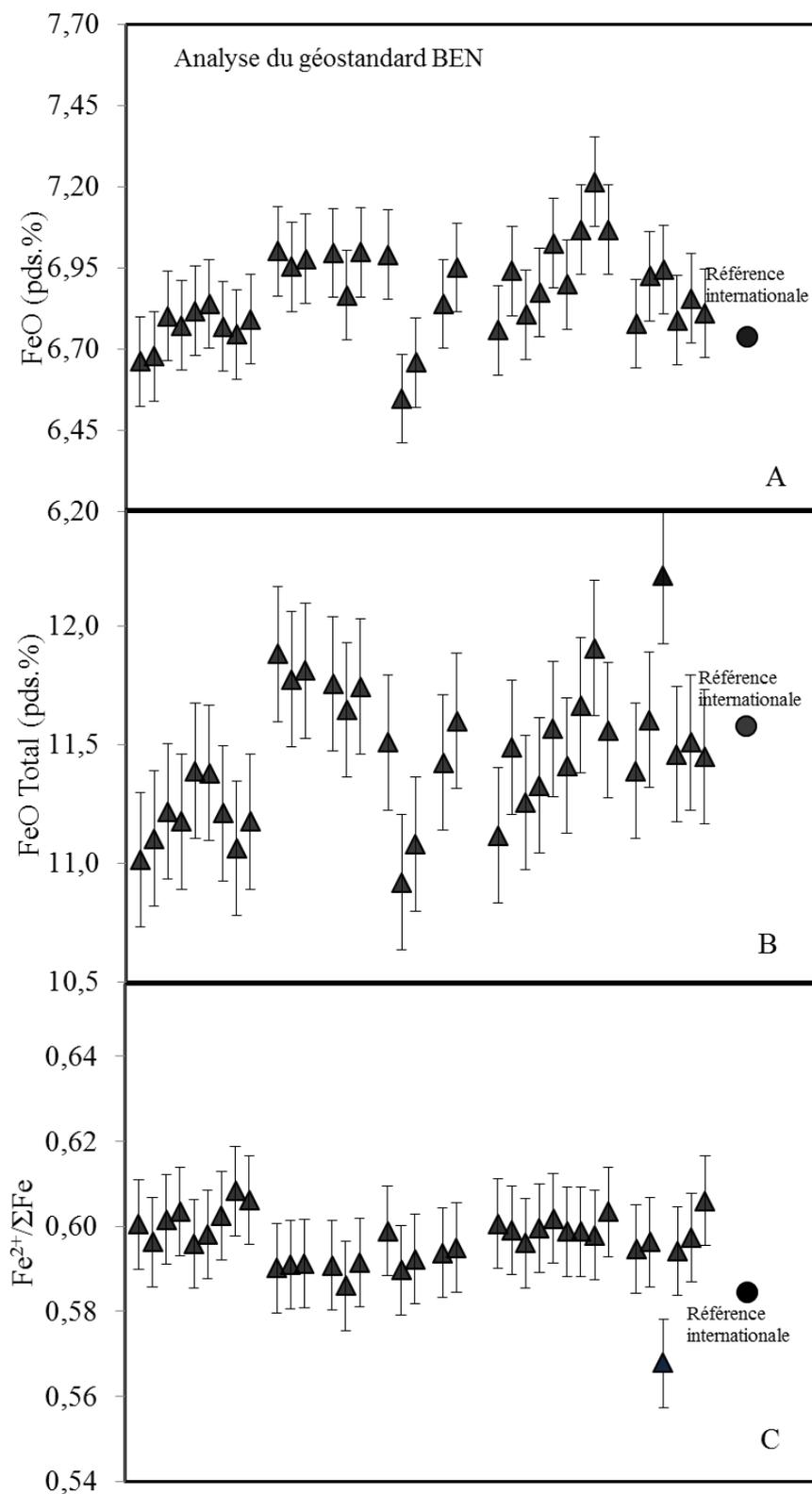


Figure 1.20: Compilation au cours du temps des données du géostandard BEN obtenues par colorimétrie en A) FeO, B) FeO Total et C)  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  depuis la mesure en FeO total. Les barres d'erreurs représentent 1 sigma calculé sur l'ensemble des analyses du standard BEN.

*Volumétrie*

Afin de vérifier la reproductibilité par titration retour, un échantillon témoin de type MORB, le DR68-1-7 est analysé à chaque séquence analytique. Les concentrations sont présentées dans la figure 1.21 et la table 1.6.

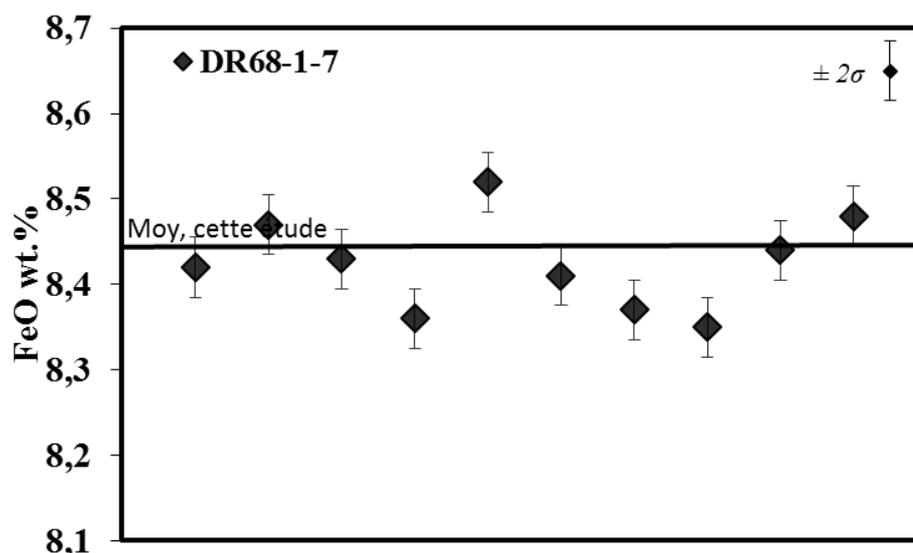


Figure 1.21: Reproductibilité sur la mesure du FeO par titration du basalte océanique DR68-1-7. Le trait plein représente la moyenne obtenue sur ce MORB (Moy : 8.42 pds.%).

Les concentrations obtenues sur ce MORB sont très constantes avec une moyenne de 8,43 pds.%  $\pm$  0.06 ( $1\sigma$ ) et une variation relative de 2% sur la mesure du FeO. Cette erreur relative est plus faible que l'erreur relative obtenue par colorimétrie. L'erreur analytique sur le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  déterminé par la concentration en FeO et FeO Total par titration et ICP-AES correspond à la racine carrée des erreurs au carré, et est de l'ordre de 3% (Taylor, 1983; Rodes et Vollinger, 2005).

**Le dosage du FeO par titration retour est plus reproductible en comparaison à la méthode par colorimétrie. La titration retour semble mieux appropriée pour déterminer les concentrations en FeO dans les échantillons. De plus cette méthode est moins affectée par le problème de pesée puisque une prise d'essai 50 mg de poudre est utilisée.**

### 1.6.4 Complexité de la chimie utilisée en colorimétrie

Un autre aspect délicat lors du dosage du FeO est le contrôle de la chimie et plus particulièrement des étapes d'oxydo-réduction. En effet pour que celles-ci se réalisent dans des conditions optimales, il est nécessaire de bien maîtriser les pH (potentiel hydrogène) des solutions. Pour analyser le FeO en colorimétrie, une première réaction d'oxydo-réduction est nécessaire à un pH très bas ( $\text{pH} < 1$ ) pour former le complexe vanadate/Fe. Puis pour libérer le  $\text{Fe}^{2+}$  complexé, une deuxième réaction d'oxydo-réduction avec un pH de 5 est nécessaire (Figure 1.22).

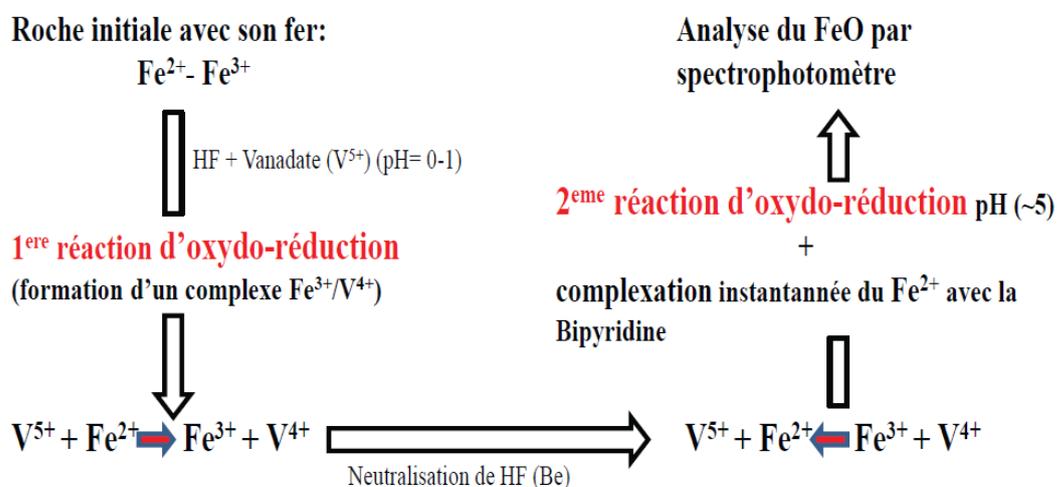


Figure 1.22: schéma récapitulatif des différentes étapes de chimie nécessaires dans l'analyse du FeO par colorimétrie.

Le schéma explicatif ci-dessus met en avant les difficultés liées à la chimie dans le contrôle des différentes réactions du début de la préparation jusqu'au moment de l'analyse.

En volumétrie, et particulièrement en titration retour, la chimie est moins complexe avec une seule étape d'oxydo-réduction (la première étape). De plus, pour que celle-ci soit complète il faut un pH extrêmement bas proche de 0 ce qui naturellement est assuré par la procédure de mise en solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$  concentré).

## 1.7. Conclusion

Dans ce chapitre analytique, j'ai présenté les méthodes analytiques que j'ai mises en place au LPG Nantes pour déterminer le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur les verres basaltiques océaniques. L'analyse du FeO est effectuée par l'intermédiaire de deux méthodes chimiques, la colorimétrie et la volumétrie (titration en retour). La méthode de colorimétrie permet d'utiliser une quantité d'échantillon de 10 mg mais les résultats sont fortement influencés par les erreurs de pesée. La méthode par titration en retour, utilise 50mg d'échantillon diminuant drastiquement ces erreurs de pesée. Cette dernière méthode est la plus reproductible pour les analyses de FeO. Ce point est particulièrement important car l'abondance de  $\text{Fe}^{3+}$  est calculée par différence entre le FeO Total obtenu par ICP-AES et le FeO. Ainsi l'incertitude sur le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  calculée à partir de la concentration en FeO obtenue par colorimétrie sera plus grande que dans le cas des concentrations déterminées par titration.

**Dans la suite de l'étude, les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  seront déterminés à partir des mesures FeO en volumétrie (titration retour) et FeO Total par ICP-AES sur les mêmes poudres.**

## **Chapitre 2**

### **État d'oxydation des basaltes en contexte de dorsale océanique et point chaud**

## 2.1. Introduction

Notre connaissance de l'état d'oxydo-réduction des magmas dans les divers contextes géodynamiques (en extension, intra-plaque et convergence) est fondamentale pour aborder les problèmes d'évolution de l'état d'oxydation du manteau depuis sa formation jusqu'à aujourd'hui. Cette thématique de recherche présente aussi des implications importantes pour l'évolution de la composition atmosphérique terrestre au cours des temps géologiques. En effet, cet état d'oxydo-réduction des magmas, généralement exprimé en terme de fugacité de l'oxygène ( $f_{O_2}$ ), dicte la spéciation et la mobilité de certains éléments ou composés chimiques lors des processus magmatiques et notamment celle des composés volatils du système C-O-H-S (Ballhaus et Frost 1994, Bezos et Humler 2005, Canil, 2002, Frost et McCammon 2008.).

Les dorsales océaniques représentent un alignement de volcans sur environ 70000 km et constituent plus de 75 % du volcanisme terrestre (Crisp, 1984; Gerlach, 1989; Wilson 1989). Ce volcanisme est donc un aspect important à prendre en compte pour mieux appréhender l'origine et l'évolution de l'atmosphère terrestre (Arculus, 1985; Christie et al., 1986; Lecuyer et Ricard, 1999 ; Canil, 2002). Les basaltes émis à l'axe de ces dorsales, communément appelés MORB, de l'acronyme anglais Mid-Oceanic Ridge Basalt, nous fournissent une excellente couverture géographique pour caractériser l'état d'oxydo-réduction de la majeure partie du volcanisme terrestre. D'un point de vue géodynamique, ces basaltes sont issus de la fusion partielle du manteau supérieur, et selon l'avancée des processus magmatiques post-fusion, leur composition chimique est un reflet plus ou moins transformé de la composition chimique du manteau superficiel. Bien que déjà caractérisé à de nombreuses reprises, nous proposons de déterminer le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  sur une collection de 23 verres basaltiques de type MORB afin de définir une référence avec notre méthode analytique (Bezou et Humler 2005; Cottrell et al., 2009 ; Cottrell et Kelley, 2011).

Les basaltes d'îles océaniques prennent leurs sources plus profondément dans le manteau que le volcanisme de dorsale océanique (Morgan, 1971 et 1972; Campbell et Griffith, 1990; Kellog et al., 1999). La différence de composition chimique (éléments majeurs et traces et isotopes radiogéniques) de ces laves communément appelées OIB, de l'acronyme anglais Oceanic Island Basalts, indique que la source de ce magmatisme implique du recyclage de composants lithosphériques (*sensu lato*) d'origine continentale ou océanique (Cohen et O'Nions, 1982 ; McKenzie et O'Nions, 1983; Weaver, 1991 ; Chauvel et al., 1992 ; Plank et Langmuir, 1998 ). Je présente aussi dans ce chapitre l'analyse de 10 échantillons issus du point chaud de l'Islande dont la source renferme des composants recyclés via les zones de subduction (Chauvel et Hémond, 2000 ; Skovgaard et al., 2001 ; Thirlwall et al., 2004 ; Kokfelt et al., 2006 ; Sobolev et al., 2008). L'objectif de la démarche est caractériser la  $f_{O_2}$  des laves ayant pour source un manteau plus profond que les MORB et influencé par des composants

issus du recyclage d'anciennes croûtes océaniques.

## 2.2. Les basaltes de dorsale océanique (MORB)

### 2.2.1. État des lieux

La première étude globale du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des verres de type MORB a été effectuée par Christie et al. (1986) sur 78 échantillons provenant majoritairement des dorsales Atlantique, Pacifique avec quelques échantillons des dorsales de l'Océan Indien. Les méthodes chimiques utilisées par Christie et al. (1986) sont la colorimétrie pour les mesures des concentrations de FeO et une méthode globale, par spectromètre optique couplé à une source DCP (Direct Current Plasma), pour déterminer les concentrations de FeO Total. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 2.1 qui montre des variations du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  allant de 0,037 à 0,146 avec une valeur moyenne de  $0,07 \pm 0,03$  ( $2\sigma$ ) correspondant à une fugacité en oxygène à  $\Delta\text{FMQ}$  de -2 à -1 (Christie et al., 1986).

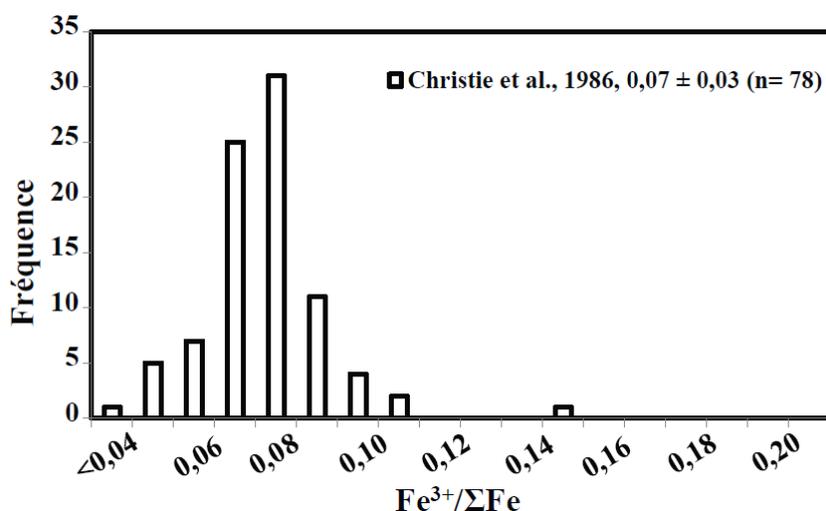


Figure 2.1: Histogramme des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des MORB (Christie et al., 1986)

Dix-neuf ans plus tard, Bézou et Humler (2005) proposent une nouvelle étude avec l'analyse de 104 échantillons de verres basaltiques océaniques comblant le déficit de données pour l'océan Indien. Dans cette étude, le FeO est déterminé par la méthode chimique de titration directe (méthode globale sur  $\sim 100$  mg d'échantillon) et le FeO Total par microsonde électronique (méthode ponctuelle). La distribution des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans leur étude est représentée dans la figure 2.2 avec les données de Christie et al. (1986). On observe pour cette nouvelle étude une variation du rapport de 0,07 à 0,19, une valeur moyenne de  $0,12 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ), équivalent à une fugacité en oxygène à  $\Delta\text{FMQ}$  -0,4.

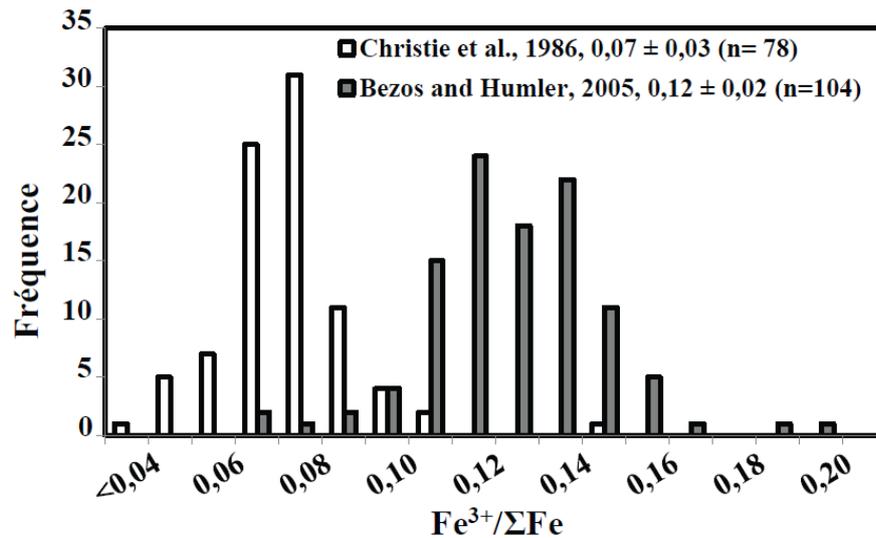


Figure 2.2: Histogrammes des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  des verres MORB : gris : Bézos et Humler (2005), blanc : Christie et al. (1986).

Enfin, plus récemment l'étude de Cottrell et Kelley (2011), citée après sous la forme de "C&K11", propose une dernière évaluation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  dans les verres de MORB par la méthode analytique du  $\mu$ -XANES qui est ponctuelle et qui permet de mesurer directement le rapport  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  qui est ensuite transformé en rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (Cottrell et al., 2009). Il est important de noter que l'aspect quantitatif de la mesure du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de cette méthode analytique nécessite de calibrer le signal obtenu par  $\mu$ -XANES avec d'autres méthodes telles que la spectroscopie Mössbauer (Berry et al., 2003; Wilke et al., 2005 ; Cottrell et al., 2009) ou bien des méthodes chimiques. Il est important de souligner également que ces deux dernières méthodes citées sont directement quantitatives et donc totalement indépendantes des autres méthodes analytiques (Métrich et al., 2006 et 2009). Une fois calibrée, la méthode  $\mu$ -XANES présente l'avantage indéniable de pouvoir déterminer le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  à l'échelle de la dizaine de micromètres et donc de pouvoir analyser les petits objets telles que les inclusions vitreuses.

Le développement de la méthode d'analyse du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  par  $\mu$ -XANES proposé par Cottrell et al. (2009), a nécessité une calibration externe par spectroscopie Mössbauer sur des poudres issues de verres expérimentaux couvrant des gammes de fugacité en oxygène de  $\Delta FMQ -3,5$  à  $\Delta FMQ +4,5$ , équivalent à des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,035 à 0,575. Les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  sont déterminés sur ces poudres par Mössbauer, puis les énergies et intensités correspondantes sont obtenues par  $\mu$ -XANES, ainsi une courbe de calibration est définie (Figure 2.3).

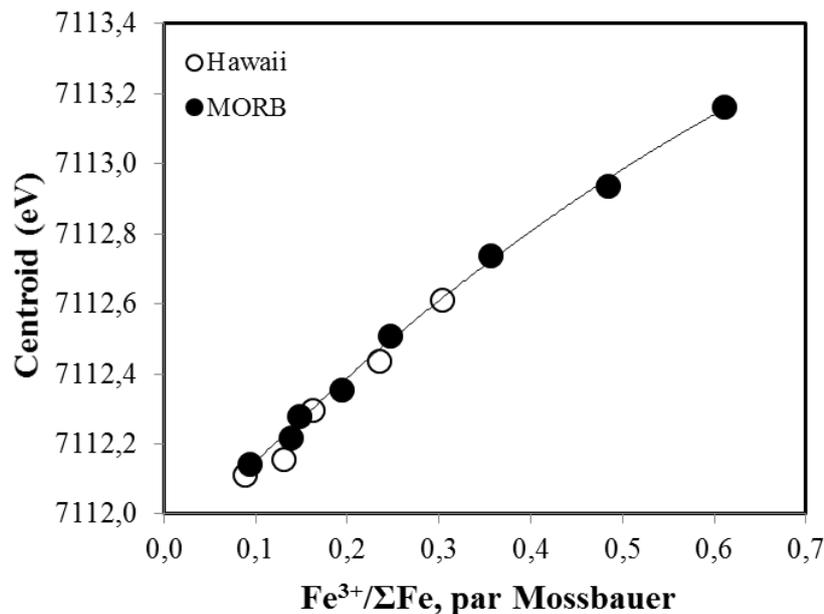


Figure 2.3 : Calibration du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  sur des verres expérimentaux, obtenus par spectroscopie Mössbauer, d'après Cottrell et al., 2009.

Cette calibration est, cependant limitée et ne couvre pas les valeurs des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe < 0,08$ . En se basant sur ces travaux de calibration, C&K11 propose un nouveau rapport moyen sur les MORB de  $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0,16 \pm 0,01$  correspondant à une fugacité en oxygène proche de FMQ (Figure 2.4).

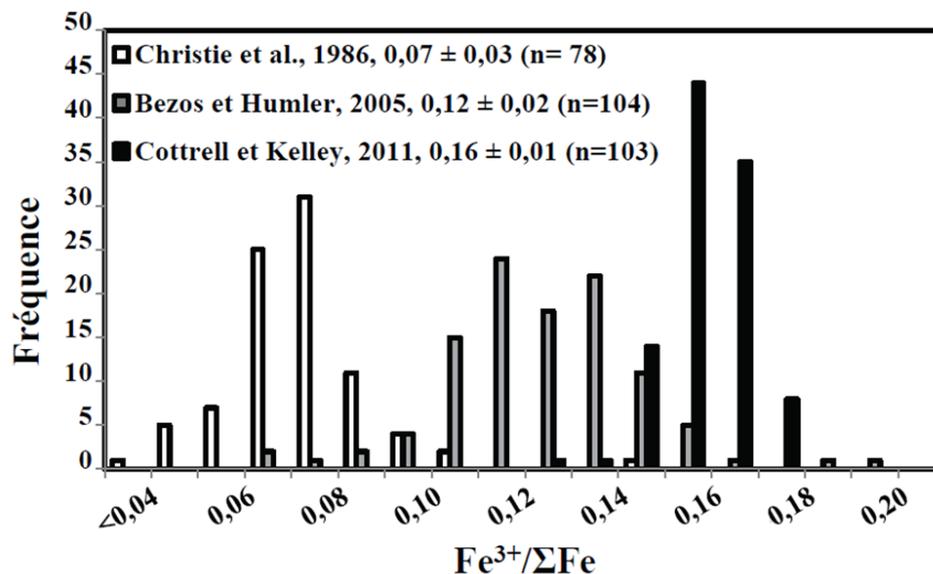


Figure 2.4: Histogrammes représentant l'ensemble des trois études avec en noir : Cottrell et Kelley (2011), gris : Bézos et Humler (2005) et blanc Christie et al. (1986).

Bien que les valeurs absolues du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  moyen des verres de type MORB diffèrent énormément entre ces trois études, les conclusions relatives au comportement du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  lors des processus magmatiques restent cohérentes entre ces trois études :

1) Le fractionnement du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  lors de la cristallisation fractionnée est relativement limité pour les MORB.

2) Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ne fractionne pas lors des processus de fusion partielle. La valeur de ce rapport indique que la  $f_{\text{O}_2}$  des MORB est tamponnée entre  $\Delta\text{FMQ} -2$  à  $\Delta\text{FMQ}$  selon les études.

Cet état des lieux permet de nous rendre compte du désaccord important qui existe entre ces différentes études sur la valeur absolue du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des MORB. En partant de ce constat il paraît hasardeux d'effectuer des compilations des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  issus des différentes études et en provenance de différents contextes géodynamiques pour discuter des variations de leur état d'oxydation. C'est pour cette raison que j'ai décidé d'analyser le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur une collection restreinte d'échantillon MORB ( $n=23$ ) issue de l'étude de Bézos et Humler (2005). J'ai déterminé sur ces échantillons le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en mesurant le FeO par la méthode de chimie humide de titration en retour (sur 50 mg d'échantillons) et le FeO Total par ICP-AES sur la même poudre que celle utilisée pour les analyses de FeO (voir Chapitre 1). Les critères de sélection de ces échantillons étaient la quantité de verres restante après l'étude de Bézos et Humler (2005), et la présence d'analyses pour les éléments majeurs, traces et volatils (de Bézos A. en 2003 et Chavrit D. en 2010).

### 2.2.2. Carte de localisation des échantillons

La localisation des échantillons analysés en  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est présentée dans la figure 2.5. Parmi ces 23 échantillons :

#### - **7 échantillons de la dorsale Pacifique :**

Quatre échantillons proviennent des segments de la dorsale Est Pacifique 21°N et 13°N (EPR en anglais) et 3 de la dorsale Pacifique-Antarctique (noté PAR). Ces différents segments ont des taux d'accrétion allant de 6 cm à plus de 15 cm/an (Francheteau et Ballard, 1983 ; Mahoney et al., 1994 ; Michael et Cornell, 1998).

**5 échantillons de la dorsale Atlantique :**

Un échantillon du segment de la dorsale médio-Atlantique à 21°N et 4 échantillons de la dorsale de Reykjanes sont analysés et permettront ainsi d'observer la transition entre la ride océanique et nos échantillons de la péninsule Reykjanes du point chaud de l'Islande (Figure 2.5). Les taux d'accrétion varient de 2,7 à 2 cm/an respectivement (Michael & Cornell, 1998).

**11 échantillons de la dorsale Indienne :**

Ces 11 échantillons proviennent de la dorsale Sud-Ouest Indienne (SWIR : South West Indian Ridge), avec un taux d'accrétion moyen de 1,7 cm/an (Figure 2.5). Cette dorsale est l'une des plus lentes au monde. L'ensemble de ces échantillons provient de la mission EDUL (Étude d'une Dorsale Ultra Lente) effectuée par le Marion Dufresne en 1997 (C. Mével, Chef de Mission).

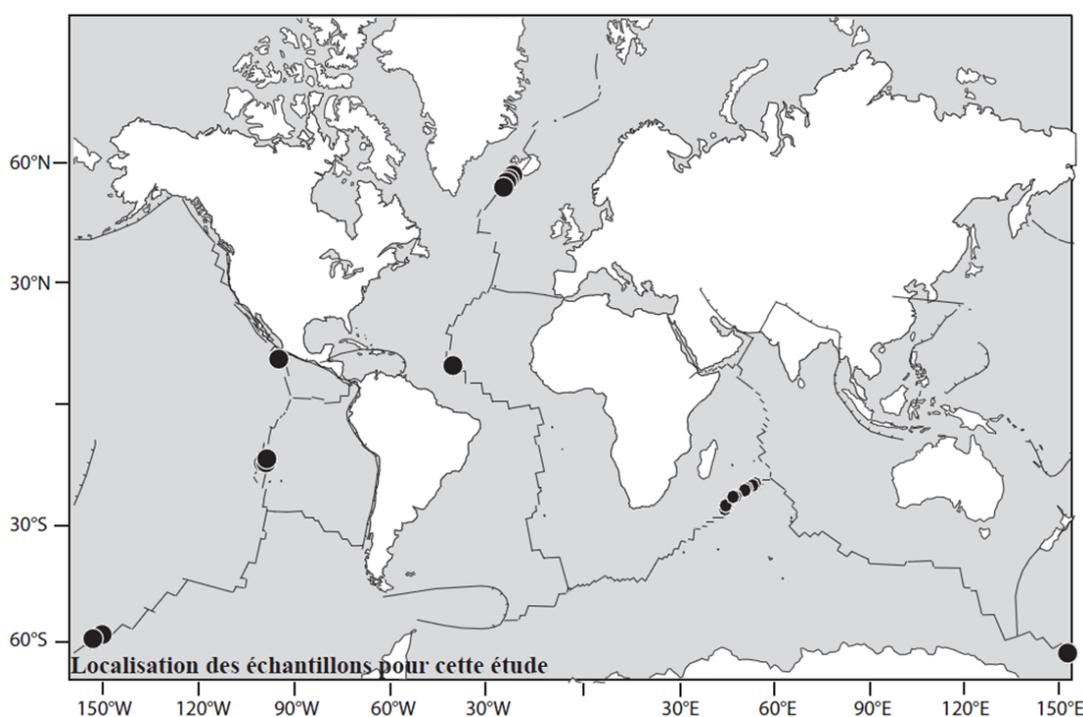


Figure 2.5 Carte de localisation des échantillons de verre MORB utilisés dans cette étude.

Les profondeurs d'échantillonnage des MORB sélectionnés varient de 1210 m (Reykjanes) à ~5200 m (SWIR). Les échantillons issus des dorsales du Pacifique ont, pour leur part, des profondeurs intermédiaires entre 2300 et 3400 m.

### 2.2.3. Résultats

#### 2.2.3.1 Éléments majeurs et traces

Les variations de compositions chimiques des MORB s'expliquent par trois processus majeurs qui sont les processus de cristallisation fractionnée, de fusion partielle et de source (variation de composition). Je présente, dans cette partie, les résultats obtenus sur l'analyse des éléments majeurs, traces et volatils dont une partie est issue des études de Bézos, A. (2003) et Chavrit, D. (2010) (Annexe table B1). L'ensemble des résultats analytiques de MORB issus de mon étude est reporté dans les tables 2.1.

Dans un premier temps, je présente les résultats obtenus en FeO et FeO Total par volumétrie (titration en retour) et ICP-AES respectivement. La figure 2.6 présente ces données en comparaison avec les résultats obtenus par B&H05 (Bézos et Humler, 2005) par volumétrie (titration directe) et microsonde électronique. Les résultats sur 23 échantillons de MORB sont assez proches de l'étude de B&H05 avec une erreur relative en FeO et FeO Total de 2,7 et 1,4% respectivement. La variation du MgO en fonction du FeO Total est comparée à la base de données globale de MORB issue de l'étude de Bézos (2003) (Figure 2.7). Cette figure permet de constater la bonne représentativité de nos échantillons par rapport aux variations globales et d'observer également le processus de cristallisation fractionnée de nos échantillons à travers les variations du MgO, considéré comme un marqueur de la différenciation.

Echantillon	Localisation	Latitude	Longitude	Profondeur (m)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO Total	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	ΔFMQ	
<i>Océan Atlantique</i>																			
Ride Lente DR10	MAR 21°N	16,16	-46,66	3650	50,36	1,44	15,57	9,28	8,33	0,17	8,57	11,29	3,16	0,32	0,17	100,75	0,10	-0,90	
R.R D13D1	Ride de Reykjanes	61,00	-28,50	1805	50,61	1,10	14,83	10,96	9,85	0,19	8,48	12,28	2,09	0,05	0,10	100,97	0,10	-0,81	
R.R D70D5	Ride de Reykjanes	62,00	-26,50	1450	50,30	1,11	14,69	10,92	9,73	0,19	8,17	12,14	2,12	0,07	0,10	100,12	0,11	-0,62	
R.R D97D6	Ride de Reykjanes	63,00	-25,00	1000	50,41	1,21	14,18	11,89	10,88	0,21	8,16	11,69	2,14	0,07	0,10	100,37	0,09	-1,18	
R.R D145D1	Ride de Reykjanes	64,00	-24,00	600	50,41	1,15	14,51	11,85	10,79	0,20	7,96	12,09	2,03	0,08	0,11	100,73	0,09	-1,07	
<i>Océan Pacifique</i>																			
Searise2 DR07	EPR 21°N	20,12	-113,71	2915	49,92	2,55	13,82	13,23	11,71	0,23	5,76	10,41	3,58	0,16	0,23	100,45	0,11	-0,50	
GN02-04	EPR 13°N	-13,47	-111,36	3307	50,01	1,20	14,64	9,63	9,28	0,18	8,44	12,34	2,26	0,05	0,09	99,03	0,04	-3,31	
GN02-08	EPR 13°N	-13,47	-111,37	3200	50,45	1,25	15,81	9,68	9,25	0,18	8,50	13,49	3,28	0,06	0,09	102,99	0,04	-3,00	
GN12-11	EPR 13°N	-13,42	-111,96	3441	50,57	1,53	15,07	10,32	9,21	0,19	7,58	12,09	2,99	0,07	0,13	100,84	0,11	-0,78	
PC.CV04	PAR 62°S	-64,4	-169,40	2340	50,19	1,13	16,06	8,89	7,98	0,16	8,79	12,77	2,64	0,06	0,09	100,98	0,10	-0,94	
PCDR05-1	PAR 62°S	-62,00	-154,54	2344	50,36	1,28	15,92	8,66	7,86	0,16	8,23	12,61	3,16	0,12	0,13	100,89	0,09	-1,25	
PC.DR07.1-V	PAR 62°S	-60,00	-152,08	2362	50,22	2,04	14,71	10,92	10,38	0,20	6,61	10,90	2,98	0,22	0,23	99,42	0,05	-2,55	
<i>Océan Indien</i>																			
DR1-1-1	SWIR	-26,50	68,73	4850	49,18	1,30	16,29	9,89	9,08	0,17	9,61	9,73	3,54	0,14	0,12	100,49	0,08	-1,32	
ED-DR3	SWIR	-26,50	67,98	5255	50,10	1,70	17,03	8,66	7,62	0,16	8,19	10,69	4,97	0,28	0,20	102,54	0,12	-0,68	
DR12-2	SWIR	-27,73	65,36	4900	48,92	1,22	17,59	8,73	8,02	0,16	8,33	10,59	4,18	0,21	0,14	100,49	0,08	-1,50	
454 ROG	SWIR	-27,99	63,91	4860	51,32	1,48	16,03	8,50	7,65	0,16	6,98	10,93	4,24	0,27	0,19	100,60	0,10	-1,08	
DR20-2-1	SWIR	-27,98	63,66	4950	48,72	1,00	18,29	9,44	8,65	0,17	8,60	10,51	3,74	0,09	0,08	100,99	0,08	-1,30	
DR22-1.1g	SWIR	-27,99	63,34	5180	48,61	0,95	19,17	9,77	9,11	0,18	8,30	11,14	4,28	0,12	0,09	102,86	0,07	-1,88	
DR26 typel	SWIR	-28,70	61,93	4650	48,44	0,94	18,27	9,17	8,36	0,17	9,64	10,95	3,66	0,07	0,08	101,66	0,09	-1,20	
DR53-2-1	SWIR	-33,80	56,03	4230	49,13	1,48	17,57	9,21	8,19	0,17	8,42	11,86	3,49	0,09	0,14	101,86	0,11	-0,73	
DR60 gs	SWIR	-34,37	55,27	4250	49,95	1,94	16,11	10,22	9,25	0,19	7,55	11,08	3,79	0,25	0,23	101,76	0,09	-1,11	
EDDR63 typel	SWIR	-34,75	54,90	4300	49,77	1,98	15,26	10,83	9,85	0,20	7,34	10,27	3,48	0,17	0,22	100,01	0,09	-1,11	
DR68-1-7	SWIR	-35,30	53,89	4500	50,04	1,68	16,49	9,35	8,42	0,17	7,34	10,57	4,30	0,32	0,23	101,01	0,10	-1,04	

Table 2.1: Composition des éléments majeurs (pds. %) des échantillons de dorsales océaniques analysés dans mon étude par ICP-AES. FeO est déterminé par volumétrie (titration retour). La fugacité en oxygène est déterminée par l'équation de Kress et Carmichael (1991).

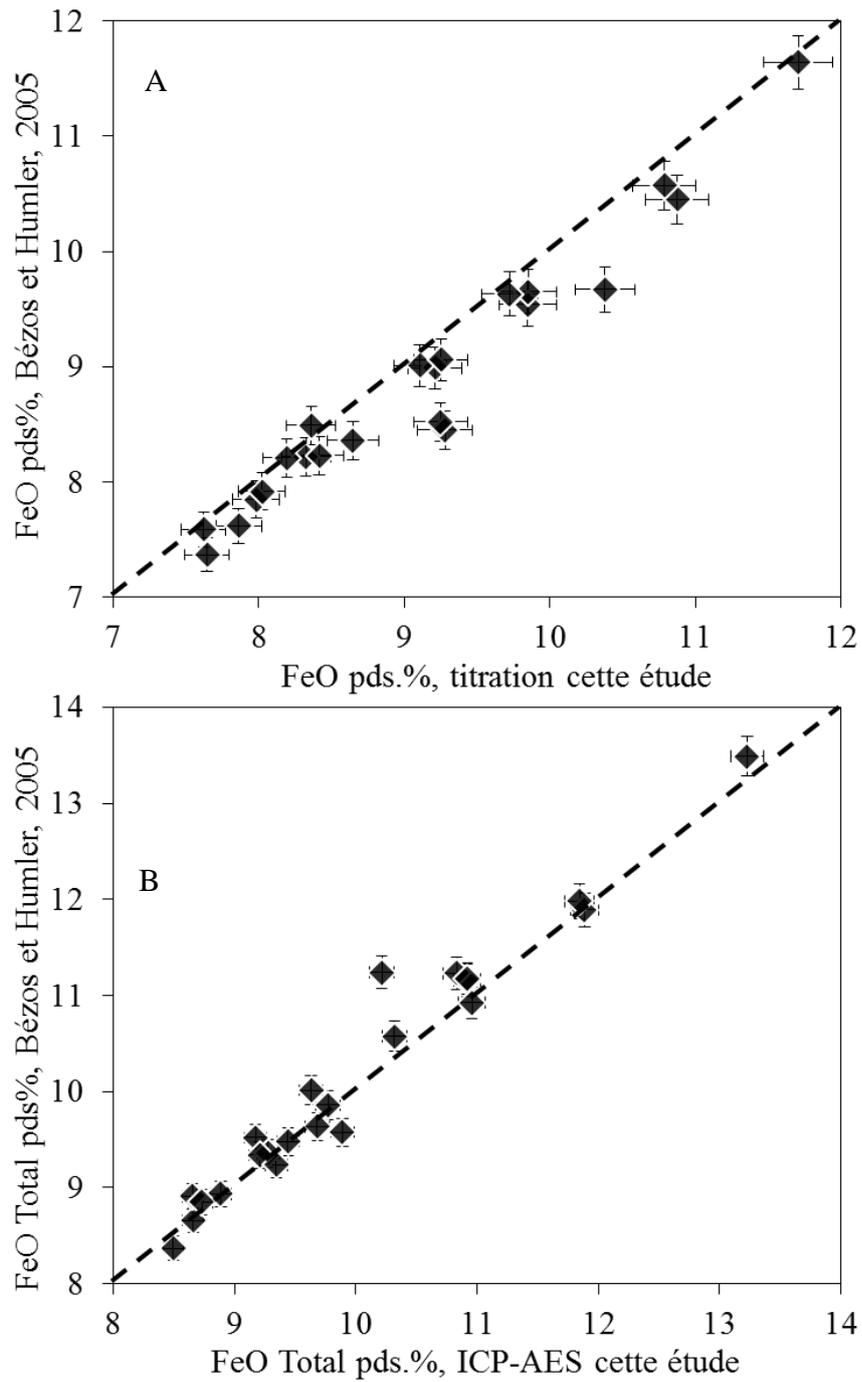


Figure 2.6: Comparaison des concentrations en A) FeO et B) FeO Total avec l'étude de Bézoz et Humler, 2005 sur 23 échantillons de type MORB.

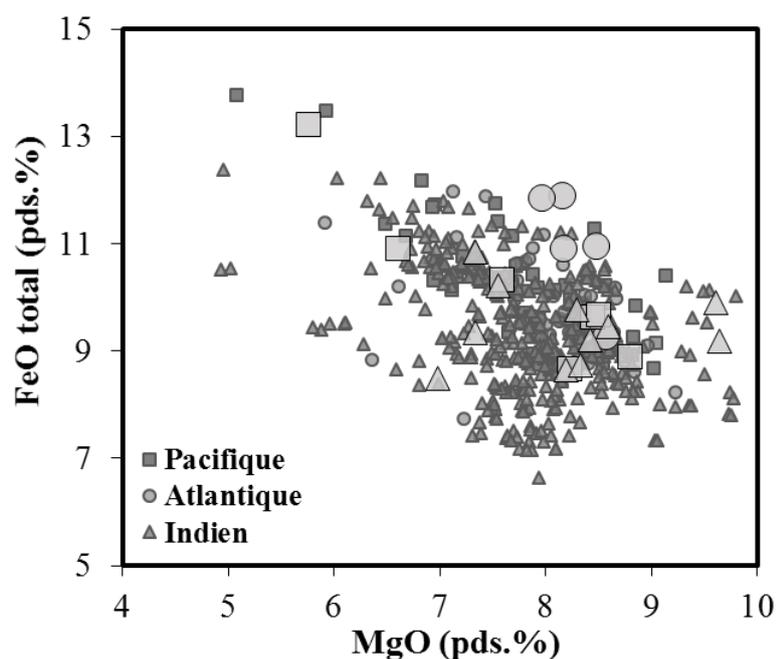


Figure 2.7 : FeO Total en fonction de MgO où sont représentés les échantillons de cette étude (grand symboles) et de l'étude de Bézou (2003) (petits symboles). Les échantillons des rides océaniques du Pacifique, de l'Atlantique et de l'océan Indien sont représentés par des symboles carrés, ronds et triangulaires respectivement.

Les échantillons sélectionnés présentent des teneurs en MgO allant de 9,60 à 5,75 pds.% pour des variations en FeO Total de 8,50 à 13,23 poids %. Ces variations importantes de ces deux éléments majeurs confirment que la sélection de notre étude est représentative des MORB globaux. Ainsi, il sera possible d'évaluer l'effet de la cristallisation fractionnée sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  dans les basaltes médio-océaniques utilisés dans cette étude (section 2.5.1).

Les spectres en éléments traces normalisés au manteau primitif (Sun et McDonough, 1989) de nos échantillons sont présentés dans la figure 2.8. Les données proviennent de Bézou (2003) et B&H05 et sont présentées en annexe (Table B1). Les profils montrent pour les échantillons de la dorsale Atlantique une grande variabilité en éléments incompatibles par rapport aux basaltes des rides médio-océaniques du Pacifique et Indien. Les échantillons de l'océan Pacifique se distinguent en deux groupes avec des enrichissements en élément incompatible plus important sur trois d'entre eux. Les échantillons de l'océan Indien ont des spectres similaires avec des enrichissements plus importants en éléments les plus incompatibles.

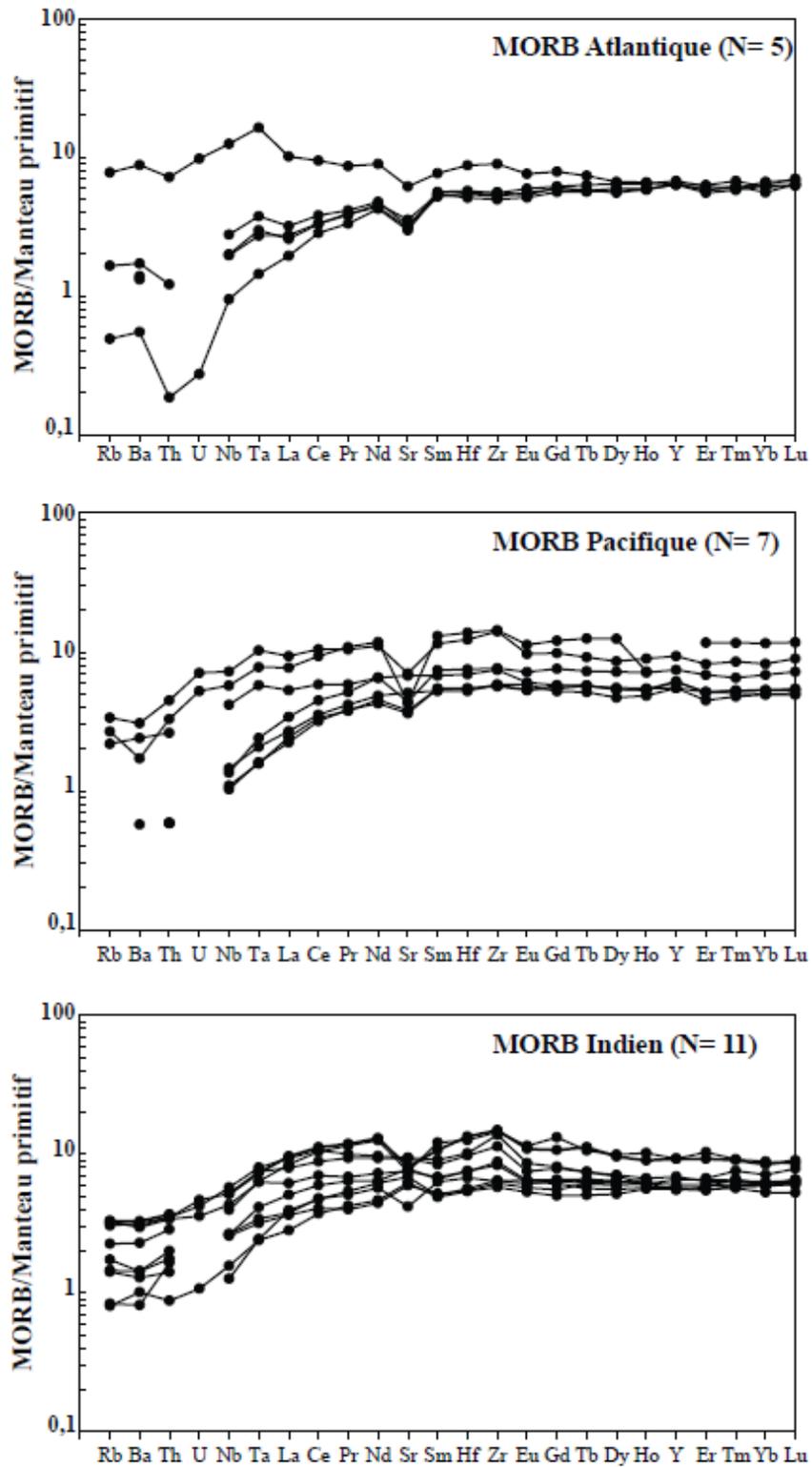


Figure 2.8: diagrammes multi élémentaires normalisés au manteau primitif (Sun et McDonough 1989), pour les océans Atlantique, Pacifique et Indien. Données : Bézoz (2003) et Chavrit (2010).

La figure 2.9 présente les résultats du rapport  $(La/Sm)_N$  ( $N$ = normalisé aux chondrites) en fonction du rapport  $K_2O/TiO_2$ . Ces deux rapports peuvent être utilisés comme des marqueurs de l'enrichissement de la source et/ou du processus de fusion partielle (Langmuir et al., 1977, White et Schilling, 1978). Les variations du  $(La/Sm)_N$  et  $K_2O/TiO_2$  sur l'ensemble des échantillons décrivent dans cette figure une corrélation positive. Les basaltes de la ride medio Atlantique ont les plus grandes variations en  $(La/Sm)_N$  de 0,36 à 1,32 et en  $K_2O/TiO_2$  de 0,05 à 0,22. Les basaltes situés sur la ride de Reykjanes présentent les rapports  $(La/Sm)_N$  les plus faibles. Les échantillons de la ride Pacifique ont des variations en  $(La/Sm)_N$  de 0,41 à 0,81 et de 0,04 à 0,11 sur le rapport  $K_2O/TiO_2$ . Les basaltes de la ride Indienne ont des variations en  $(La/Sm)_N$  et  $K_2O/TiO_2$  de 0,57 à 1,03 et 0,07 à 0,19 respectivement. Selon Schilling (1973), les E-MORB sont caractérisés par des rapports  $(La/Sm)_N$  supérieurs à 1 (dans le cas contraire se sont des N-MORB). La figure 2.9 montre que 2 de nos échantillons peuvent être considérés comme des E-MORB, c'est à dire issus de la fusion partielle d'une source plus enrichie en éléments incompatibles par rapport aux valeurs communément admises pour le manteau supérieur (Hofmann (1988) ; Sun et McDonough, 1989).

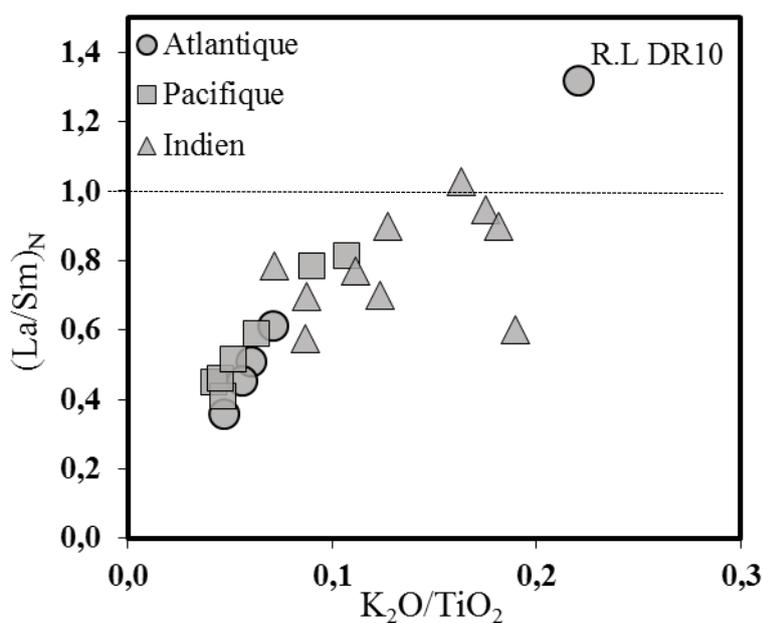


Figure 2.9:  $(La/Sm)_N$  (normalisé aux chondrites, Sun et McDonough, 1989) en fonction de  $K_2O/TiO_2$  pour l'ensemble des échantillons. Les échantillons des dorsales océaniques de l'Atlantique, du Pacifique, et Indien sont représentés par des symboles ronds, carrés et triangles respectivement.

L'observation des résultats sur les éléments majeurs et traces montre l'hétérogénéité de nos échantillons par rapport à l'ensemble des MORB. Cependant, seuls deux échantillons peuvent être considérés comme des MORB enrichis (1 issue d'une ride lente Atlantique, le R.L.DR10, et 1 échantillon de la dorsale Indienne, ED.DR3).

2.2.3.2. Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ 

Les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  déterminés pour les 23 verres basaltiques de type MORB sont présentés dans la figure 2.10 et la table 2.2.

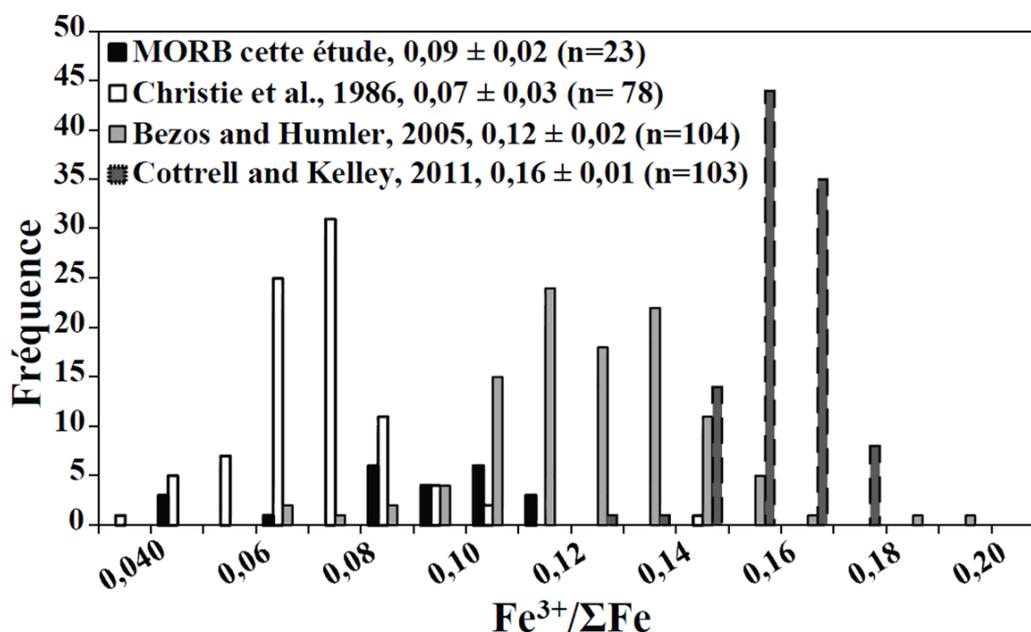


Figure 2.10 : Comparaison de la distribution des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de mon étude avec l'ensemble des études précédemment évoquées.

La moyenne obtenue est de  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ) et est comparée aux études précédentes dans la Figure 2.10. En appliquant l'équation empirique de Kress et Carmichael, (1991) (équation 7, décrite dans l'introduction), il est possible de remonter à la fugacité en oxygène des échantillons. Les MORB de mon étude indique en moyenne une fugacité en oxygène de  $\Delta\text{FMQ} -1,30 \pm 0,70$  ( $1\sigma$ ). Les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  varient de 0,04 à 0,12 avec une grande majorité d'échantillons compris entre 0,08 à 0,12 et sont intermédiaires aux études de Christie et al. (1986) et B&H05, avec en moyenne un biais de 28,5 et 33,3% respectivement. Pour autant, l'écart-type entre les études montre que ces variations sur les moyennes ne sont pas significatives. En revanche, la comparaison entre mon étude et celle de C&K11 montre des moyennes significativement différentes, avec un biais proche de 44%. Une possible explication entre ces deux études est évoquée dans la suite de ce chapitre.

Échantillon	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe B&H05	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe (XANES.)
Ride Lente DR10	0,102	0,122	n.d
R.R D13D1	0,101	0,117	n.d
R.R D70D5	0,109	0,138	n.d
R.R D97D6	0,085	0,121	n.d
R.R D145D1	0,089	0,118	n.d
Searise2 DR07	0,115	0,137	n.d
GN02-04	0,036	0,156	0,163
GN02-08	0,045	0,116	n.d
GN12-11	0,107	0,150	n.d
PC.CV04	0,102	0,121	n.d
PCDR05-1	0,092	0,120	n.d
PC.DR07.1-V	0,049	0,133	n.d
DR1-1-1	0,082		n.d
ED-DR3	0,119	0,148	n.d
DR12-2	0,081	0,105	n.d
454 ROG	0,100	0,119	n.d
DR20-2-1	0,084	0,118	n.d
DR22-1.1g	0,068	0,086	0,124
DR26 type1	0,088	0,108	0,137
DR53-2-1	0,110	0,121	n.d
DR60 gs	0,094	0,194	0,165
EDDR63 type1	0,091	0,150	n.d
DR68-1-7	0,099	0,109	n.d

Table 2.2 : Échantillons analysés en XANES avec les collaborations d' E.Cottrell et K. Kelley.

### 2.2.4. La valeur relative du Fe<sup>3+</sup>/ ΣFe moyen des MORB

Bien que je ne dispose que d'un nombre restreint d'échantillons, cette comparaison est pertinente car le rapport Fe<sup>3+</sup>/ΣFe est maintenant bien connu pour être globalement constant dans les MORB (Christie et al, 1986 ; B&H05 et CK11).

#### 2.2.4.1. Comparaison avec l'étude de Cottrell et Kelley (2011)

Comme discuté précédemment, la figure 2.10 montre très clairement deux résultats distincts avec un écart entre les deux moyennes de 44%. Au vu de ce résultat, nous avons donc contacté

Elizabeth Cottrell et Katherine Kelly pour obtenir des mesures de  $\mu$ -XANES sur quatre de nos échantillons afin d'inter-calibrer nos deux études. Les analyses  $\mu$ -XANES ont été réalisées au laboratoire national de Brookhaven (États-Unis). Les résultats sur les quatre MORB sont présentés dans la table 2.2 et la figure 2.11 ci-dessous.

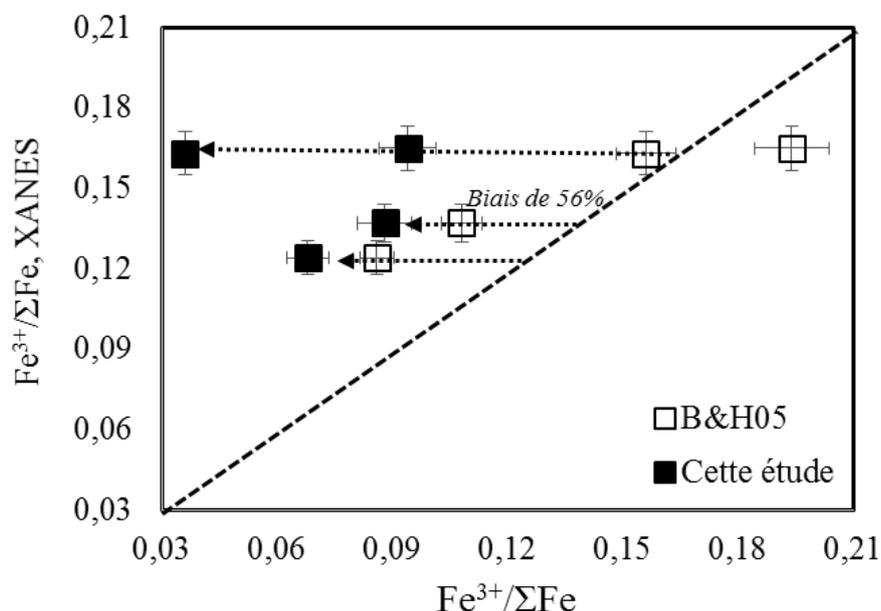


Figure 2.11 : Comparaison des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus sur quatre MORB dans notre étude (carré noir) et l'étude de B&H05 (carré blanc) en fonction des résultats obtenus par XANES.

L'analyse de ces quatre échantillons confirme l'observation faite sur l'écart entre les moyennes selon les études. De manière générale, aucun biais systématique n'est observé. Un échantillon, le DR60gs a un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  plus important dans l'étude de B&H05 en comparaison avec le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenu par XANES. Il serait bien entendu très intéressant d'effectuer ces analyses en XANES sur l'ensemble des 23 échantillons afin d'y voir plus clair et identifier une éventuelle systématique entre les méthodes chimiques et physiques.

C&K11 proposent que la méthode d'analyse ponctuelle par  $\mu$ -XANES du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est plus fiable que les autres méthodes globales (chimie humide ou la spectroscopie Mössbauer) car elle s'affranchit de la présence de microcristaux dans le verre qui peuvent fortement modifier le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . En prenant comme exemple l'échantillon de verre basaltique CH33 et en faisant l'hypothèse que la matrice vitreuse renferme des microcristaux d'olivine de composition Fo86, C&K11 calculent que la présence de 15% de microcristaux d'olivine peut expliquer l'écart avec les résultats de Christie et al., (1986). Or, dans leur calcul, C&K11 répercutent cet accumulation d'olivine sur les mesures de FeO mais pas sur les mesures de FeO Total qui sont faites sur la même poudre (Christie et al., 1986). Si nous prenons en compte cet effet d'accumulation d'olivine sur les

deux analyses, alors c'est en fait 47% d'olivine (Fo86) qui est nécessaire pour expliquer la différence entre les deux études. Il semble peu probable qu'un tel pourcentage de microcristaux ne soit pas décelable à l'œil nu. Concernant mon étude, les spectres DRX effectués sur une partie des poudres analysées nous indiquent que nous avons, au maximum, 5 % de microcristaux d'olivines dans nos échantillons triés sous la loupe binoculaire. Cela nous permet de nous assurer de la qualité de notre tri.

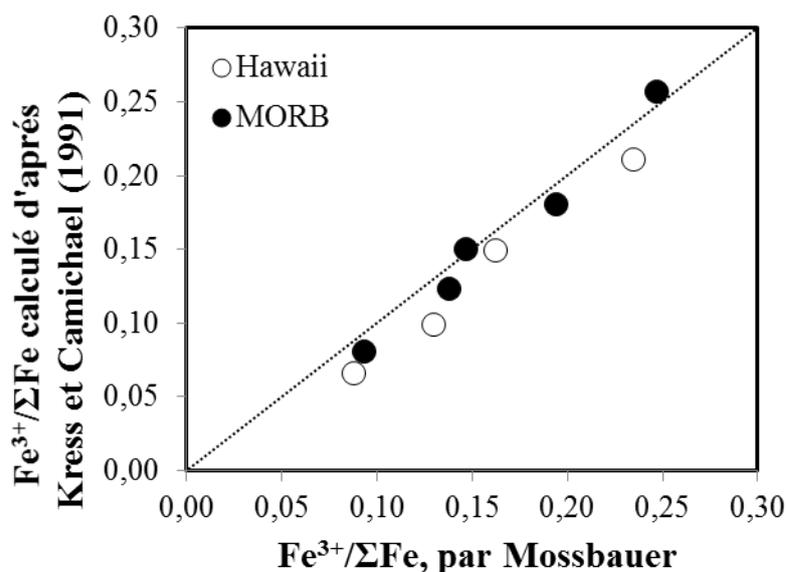


Figure 2.12 : Comparaison des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  calculés d'après Kress et Carmichael (1991) et obtenus par spectroscopie Mössbauer. Les données sont issues de l'étude de Cottrell et al., 2009.

Dans la figure 2.12 ci-dessus, sont reportées les données calculées d'après l'équation empirique de Kress et Carmichael, (1991) en fonction des rapports obtenus par Mössbauer sur les verres expérimentaux utilisés pour la calibration de l'étude de Cottrell et al. (2009). La comparaison montre que les analyses par spectroscopie Mössbauer surestiment les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par rapport au calcul d'après Kress et Carmichael, (1991). Cette surestimation du  $\text{Fe}^{3+}$  par spectroscopie Mössbauer est connue et discutée par plusieurs études (Lange et Carmichael, 1989 ; Ottonello et al., 2001). La détermination des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les échantillons MORB dans l'étude de Cottrell et al. (2009) nécessitant la calibration externe par spectroscopie Mössbauer, il est donc possible qu'ils soient également surestimés. Cette surestimation sur le rapport par une calibration par spectroscopie Mössbauer est de l'ordre de 12%, et n'explique donc pas tout le biais observé entre mon étude et leurs résultats XANES sur l'état rédox du fer dans les MORB. Ce problème de calibration de la méthode XANES ressort particulièrement bien lorsque l'on compile l'ensemble des données réalisées sur des verres basaltiques expérimentaux puis utilisées pour la détermination des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par XANES (Figure 2.13). Dans cette figure, sont présentées les différentes calibrations utilisées pour

l'analyse des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de cinq études (Berry et al., 2003 ; Botcharnikov et al., 2005 ; Wilke et al., 2005 ; Métrich et al., 2006 et Cottrell et al., 2009). La zone grisée dans cette figure représente la gamme des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les MORB (0,04 - 0,20). On observe pour un même rapport de fer, des variations de centroïdes importantes qui ne peuvent qu'engendrer des variations importantes d'une étude à l'autre sur les rapports mesurés dans les échantillons naturels.

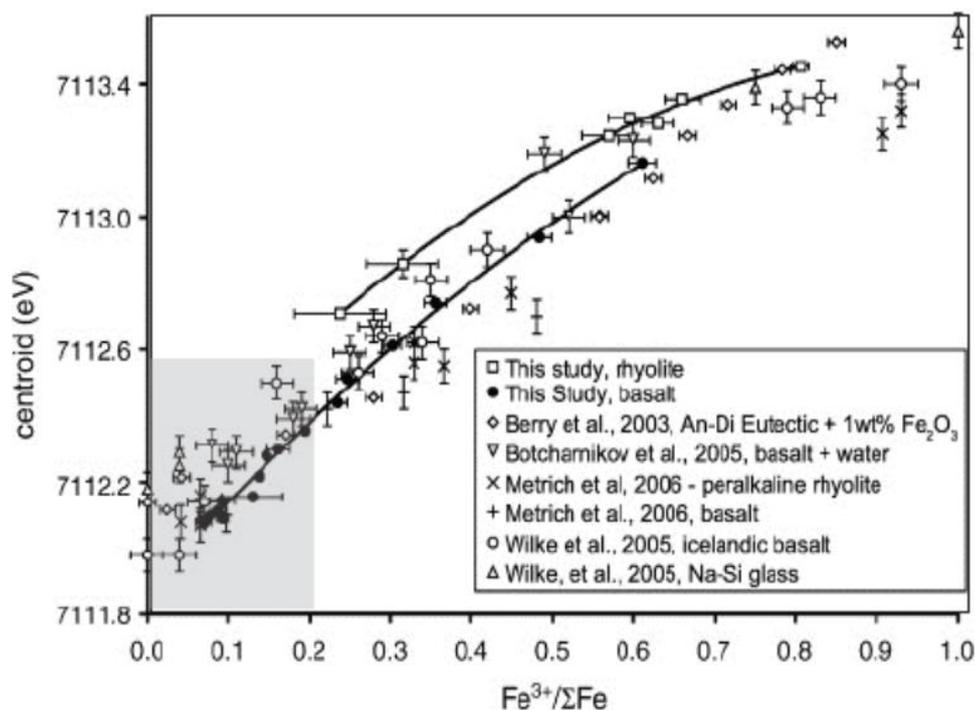


Figure 2.13 : Modifiée d'après Cottrell et al., 2009 où sont représentées les différentes calibrations utilisées pour la détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par XANES. Le champ grisé représente les variations du rapport pour les MORB.

#### 2.2.4.2. Comparaison avec l'étude de Bézos et Humler (2005)

Pour rappel, l'étude de B&H05 détermine le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur les verres basaltiques avec l'analyse ponctuelle du FeO Total par microsonde. Cette méthode, bien que précise, n'est pas représentative de l'ensemble de la roche totale puisque le FeO Total est seulement mesuré sur un fragment de verre. Ce n'est donc pas la configuration idéale qui nécessite d'analyser le FeO et le FeO Total sur la même poudre. Bien que les concentrations en FeO et FeO Total déterminées dans cette étude soient en relatifs proches des valeurs de B&H05 avec 2,7 et 1,4% respectivement (section 2.3.1), la dispersion observée sur les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est importante

(Figure 2.14). Le biais observé sur ces 23 MORB est en moyenne de 28% en relatif par rapport à l'étude de B&H05.

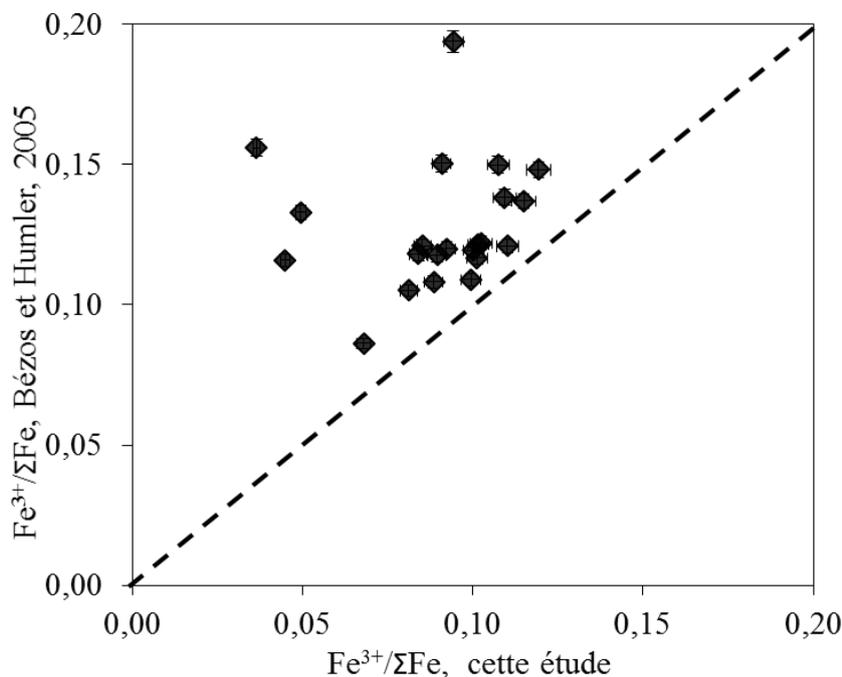


Figure 2.14 : Comparaison des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur la sélection des 23 échantillons de MORB avec l'étude de Bézoz et Humler (2005). Les barres d'erreurs indiquent l'erreur analytique sur la mesure du rapport.

Une faible variation de la concentration en FeO et/ou FeO Total, donne *in fine*, des rapports significativement différents.

#### 2.2.4.3. Comparaison avec l'étude de Christie et al. (1986)

N'ayant pas analysé d'échantillons utilisés lors de l'étude de Christie et al. (1986), la comparaison entre ma méthode et celle utilisée dans leur étude est plus délicate. Cela étant, en 1986, Christie analyse le FeO par voie humide en colorimétrie, le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Total est déterminé par spectroscopie (DCP : direct-current plasma emission spectroscopy). Comme décrit dans le chapitre 1, l'analyse du FeO par colorimétrie peut présenter de nombreuses incertitudes. Cette observation peut expliquer la différence obtenue sur la moyenne des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des MORB.

### 2.2.5. Évolution du rapport $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ en fonction des processus de pétrogenèse

Je vais maintenant présenter les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus sur les MORB et comparer leurs variations avec les différents processus magmatiques (cristallisation fractionnée, dégazage, fusion partielle et effets de source).

#### 2.2.5.1. Cristallisation fractionnée

La cristallisation fractionnée est un processus majeur qui affecte fortement la composition chimique des laves. Il est donc important dans un premier temps de vérifier si le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des MORB est sensiblement affecté par ce processus magmatique qui est un des derniers processus à opérer avec le dégazage.

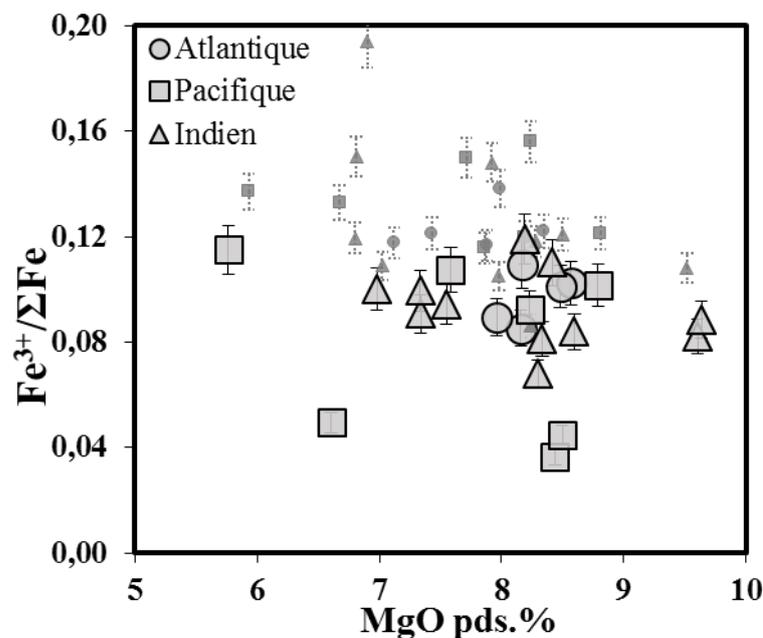


Figure 2.15 : Évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du MgO, utilisé comme marqueur de la différenciation. Les symboles les plus petits représentent l'étude de B&H05.

La figure 2.15 illustre les variations des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du MgO pour les MORB analysés dans cette étude ainsi que l'étude de B&H05. Aucune tendance ne se dégage réellement de ce diagramme, la variation du  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du MgO dans les MORB est limitée. À l'échelle globale, B&H05 et C&K11, observent une légère tendance avec une augmentation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction de la diminution du MgO. Cette observation est en accord avec le comportement plus incompatible du  $\text{Fe}^{3+}$  par rapport au  $\text{Fe}^{2+}$  lors de la cristallisation fractionnée en

présence d'olivine, de plagioclase et de clinopyroxène. C&K11 indiquent cependant que cet effet est subtil puisque pour une cristallisation de 14% d'olivine uniquement (variation en MgO de 10 à 6 pds.%), leurs rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  n'augmentent que de 0,025. De plus, à l'échelle des segments de dorsales océaniques, aucune tendance n'est observée (Bézos et Humler, 2005). Au vu de la constance du rapport de fer en fonction du MgO dans mes données, et comme cité dans B&H05, il n'est pas possible d'établir des corrections de cristallisation fractionnée sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ou le  $Fe^{3+}$  pour les échantillons de type MORB.

#### 2.2.5.2. Dégazage des volatils

##### *Concentration en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dissous*

Les concentrations en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous utilisées dans cette étude proviennent de l'étude de Chavrit D. (2010). Ces données sont utilisées pour discuter du dégazage des échantillons et l'influence de celui-ci sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Les concentrations en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sur les 23 MORB varient respectivement de quelques ppm à 337 ppm et 0,10 à 0,42 pds. %. Pour certains de ces échantillons les teneurs en CO<sub>2</sub> sont en dessous des seuils de détection ce qui signifie qu'ils ont quasiment dégazé la totalité de leur CO<sub>2</sub>. La figure 2.16-A représente l'évolution des pressions de saturation en fonction des concentrations en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous dans le magma. La pression de saturation est la profondeur à laquelle les gaz dissous dans le magma atteignent la saturation et commencent à s'exsoler du liquide silicaté. Ces pressions sont déterminées à l'aide de la macro Excel VolatilCalc de Newman et Lowenstern (2002). Les pressions calculées pour des concentrations en SiO<sub>2</sub> de 49 pds.% et une température de 1200°C sont comprises entre 100 et 800 bars. La fraction d'H<sub>2</sub>O présente dans la phase vapeur est également représentée sur cette même figure (lignes en pointillé). Ainsi, les phases vapeurs sont essentiellement constituées de CO<sub>2</sub>, puisque la fraction d'H<sub>2</sub>O maximale est de 5% dans trois échantillons. La figure 2.16-B présente les teneurs en CO<sub>2</sub> dissous en fonction de la profondeur de collecte de l'échantillon. La plupart des échantillons se situent au-dessus de la droite de solubilité du CO<sub>2</sub> (droite en pointillé) signifiant qu'ils sont sursaturés et qu'ils ont potentiellement commencé à dégazer une partie du CO<sub>2</sub>. En revanche, six échantillons se situent en dessous de la droite de saturation, et sont donc sous-saturés en CO<sub>2</sub>.

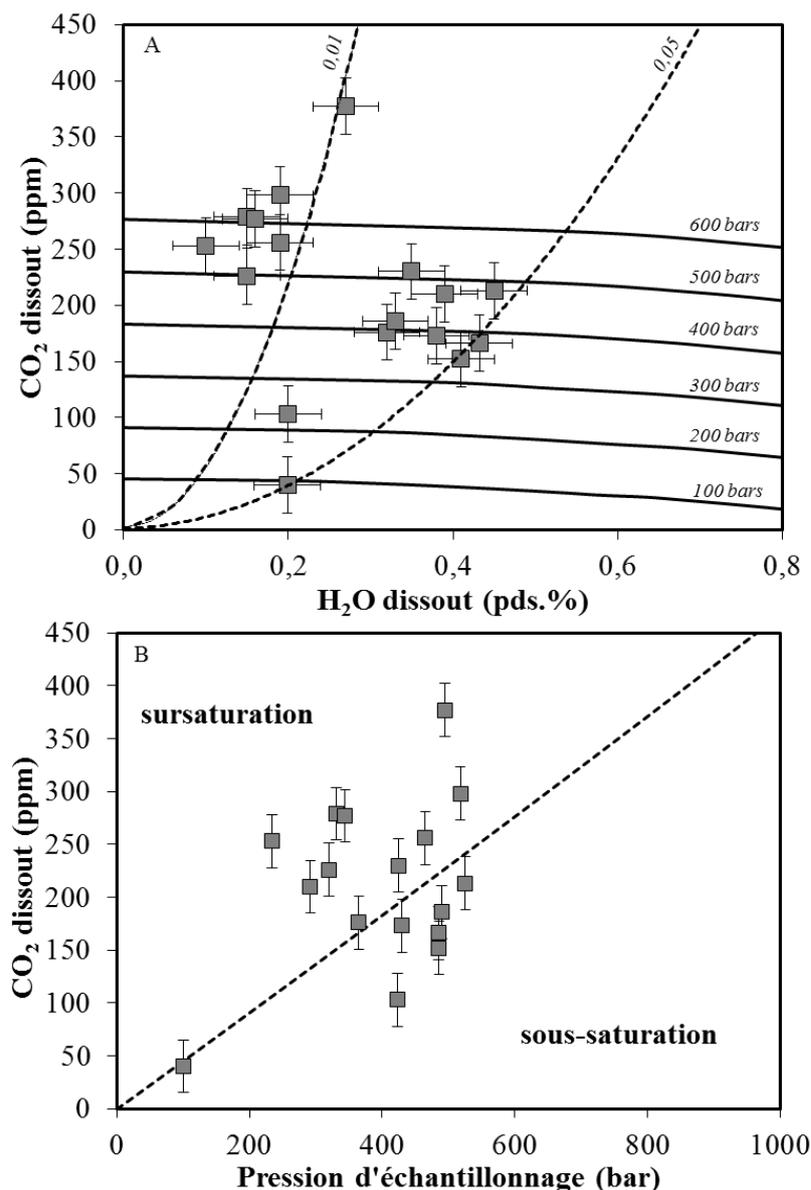


Figure 2.16 : A) CO<sub>2</sub> dissout en fonction de H<sub>2</sub>O dissout dans les MORB où les courbes noires représentent les courbes de solubilité à pression constante. Les courbes en pointillé représentent les différentes fractions d'H<sub>2</sub>O dans la phase vapeur. B) CO<sub>2</sub> en fonction de la pression d'échantillonnage. En trait pointillé est représentée la droite de solubilité du CO<sub>2</sub>. Les différentes courbes sont déterminées à l'aide du programme VolatilCalc de Newman et Lowenstern (2002). Les barres d'erreurs (2σ) matérialisent l'incertitude sur les données.

Dans l'objectif de quantifier le dégazage des éléments volatils comme le CO<sub>2</sub> dans les verres basaltiques, on peut utiliser les inclusions vitreuses piégées lors de la cristallisation des minéraux et qui sont connus pour ne pas avoir dégazé. Ces compositions de liquides magmatiques sont généralement plus primaires que les magmas émis en surface et en dessous des seuils de saturation en CO<sub>2</sub> (e.g : Saal et al., 2002 ; Bureau et al., 1998b ; Shaw et al., 2010 ; Di Muro et al., 2014). L'étude de Saal et al. (2002) présente l'analyse de nombreuses inclusions vitreuses issues de la zone transformante de Siqueiros. Les teneurs en Nb et CO<sub>2</sub> de ces inclusions définissent une corrélation

positive caractérisée par un rapport moyen  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  de  $239 \pm 46$ . Shaw et al. (2010) déterminent à partir d'inclusions vitreuses piégées dans les olivines des basaltes de la dorsale Arctique de Gakkel, une valeur maximale du rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  de 443 (Figure 2.17). Enfin, la Popping rock (2 $\pi$ D43) est considérée comme étant l'échantillon le plus adapté pour reconstituer les concentrations initiales en  $\text{CO}_2$  des MORB. Les concentrations estimées en  $\text{CO}_2$  varient de 10800 à 14600 ppm ce qui donne un rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  de 508 (Sarda et Graham 1990; Gerlach 1991a; Graham et Sarda 1991; Javoy et Pineau 1991). La particularité de la Popping rock est que son dégazage en  $\text{CO}_2$  s'est effectué dans un système fermé, ainsi la phase vapeur est restée dans le magma engendrant de nombreuses vésicules. La concentration initiale en  $\text{CO}_2$  de cet échantillon est obtenue en analysant la concentration de gaz dans les vésicules ajoutée à la concentration restante dans la matrice.

En se basant sur le rapport de Shaw et al. (2010), les verres de dorsales océaniques montrent un dégazage entre 60 et 100% pour 17 échantillons, et entre 20 et 50 % pour 6 échantillons (Figure 2.17).

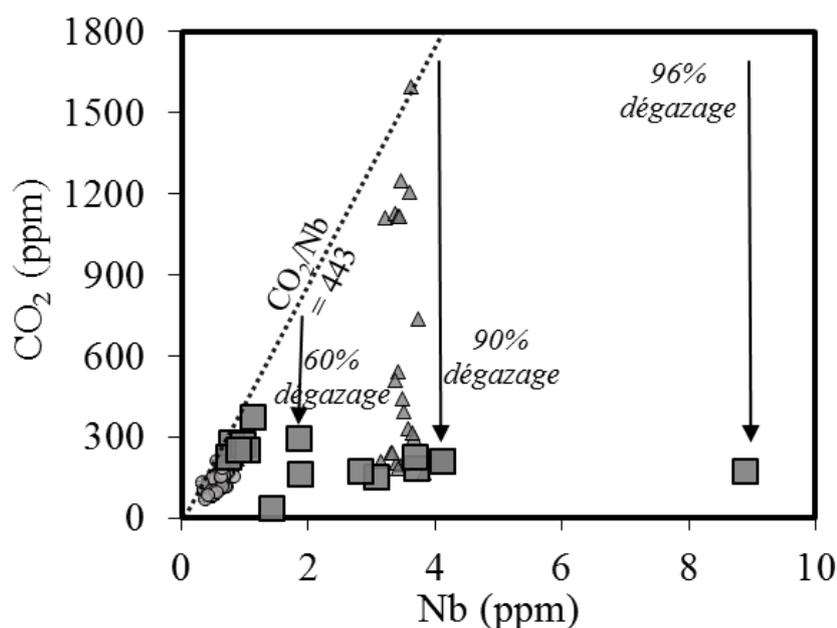


Figure 2.17 :  $\text{CO}_2$  (ppm) en fonction du Nb (ppm). Les carrés représentent les MORB de cette étude, les cercles et triangles sont les données d'inclusion vitreuses de Saal et al. (2002) et Shaw et al. (2010) respectivement. L'erreur est inférieure à la taille des symboles. La droite en pointillé représente le rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  déterminé dans l'étude de Shaw et al. (2010). Les échantillons sans  $\text{CO}_2$  ne sont pas représentés.

Le Ce est un élément lithophile non volatil avec un coefficient de partage durant les processus magmatiques proche de celui de l' $\text{H}_2\text{O}$  (Michael, 1995 ; Dixon et al., 2002). Ainsi dans les MORB sous-saturés en  $\text{H}_2\text{O}$ , ces deux éléments sont positivement corrélés avec un rapport moyen de  $269 \pm 89$  comme illustré dans la figure 2.18-A. Les échantillons de la dorsale Atlantique ont une variabilité sur ce rapport allant de 191 à 340 avec les rapports les plus élevés pour les MORB de la

ride de Reykjanes. Les échantillons provenant de la dorsale Indienne montrent également une grande variabilité avec des rapports  $H_2O/Ce$  de 176 à 495.

À l'opposé du  $CO_2$ , tous les points des échantillons de MORB se situent sous la courbe de saturation également établie à l'aide de VolatilCalc (figure 2.18-B). Les MORB ne sont donc pas ou très peu dégazés en  $H_2O$ , et confirment la très faible fraction (inférieure à 5%) en  $H_2O$  dans les phases vapeurs (Figure 2.16-A).

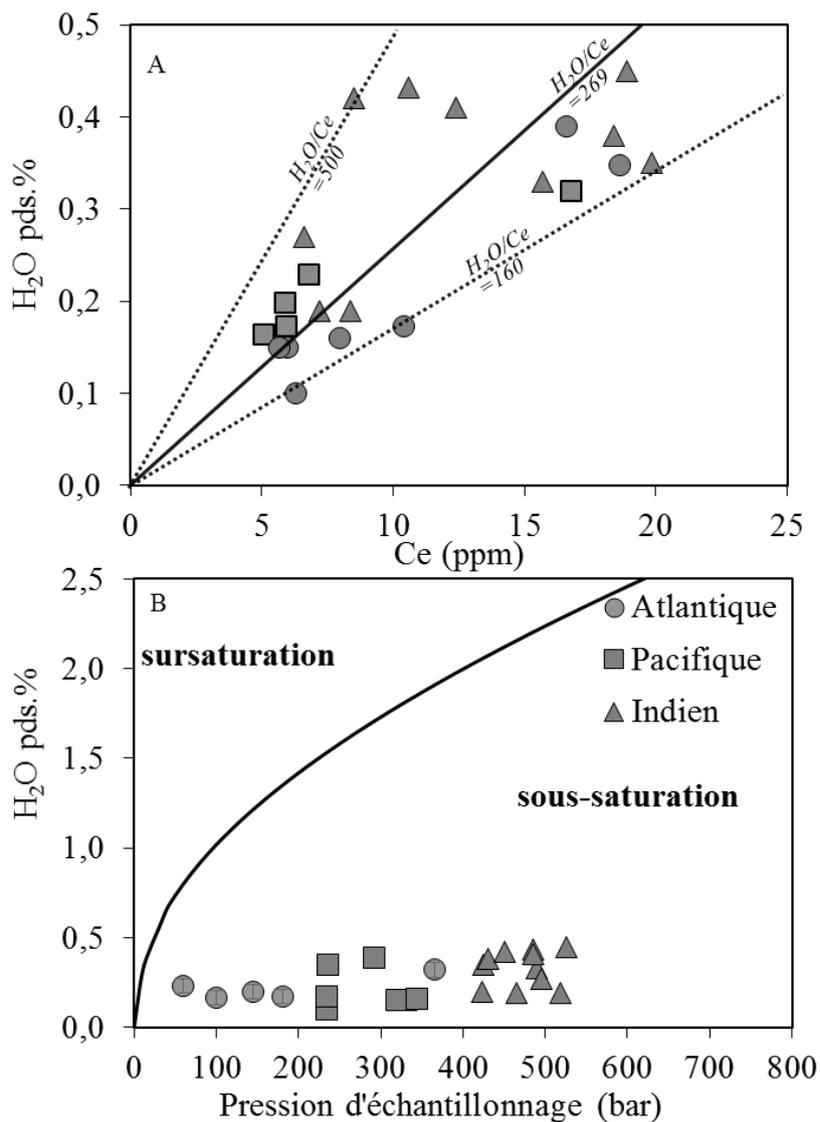
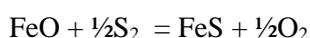


Figure 2.18:  $H_2O$  (pds.%) en fonction A) de la concentration en  $Ce$  (ppm), la droite en trait plein correspond à la moyenne du rapport  $H_2O/Ce$  obtenue sur les MORB analysés dans mon étude et B) de la profondeur d'échantillonnage, la courbe en trait plein correspond à l'évolution de saturation d' $H_2O$  en fonction de la pression (déterminée par VolatilCalc).

*Concentrations en soufre dissous*

Les concentrations en soufre utilisées dans cette étude proviennent de la thèse de Bézos A (2003). La concentration moyenne en soufre pour les échantillons de cette étude est de  $1038 \pm 212$  ppm ( $1\sigma$ ) avec une variation allant de 669 à 1588 ppm (Figure 2.19). La figure 2.19 représente les variations entre le S et le FeO Total pour les échantillons sélectionnés. On observe une corrélation positive en accord avec les travaux de Mathez (1976). L'équation ci-dessous décrit le mode de mise en solution du soufre réduit dans les liquides magmatiques. La mise en solution se fait par le biais du FeO libérant ainsi de l' $O_2$ . On perçoit alors à travers cette relation que la solubilité du soufre va être directement dépendante de la fugacité d'oxygène imposée au système.



Notons tout de même que la présence de ces globules de sulfures dans les bordures vitreuses des MORB implique que ces échantillons sont saturés en soufre, mais qu'à la fugacité d'oxygène des MORB ( $<QFM$ ) la phase sulfurée n'est pas un gaz mais un liquide sulfuré (Mathez, 1976).

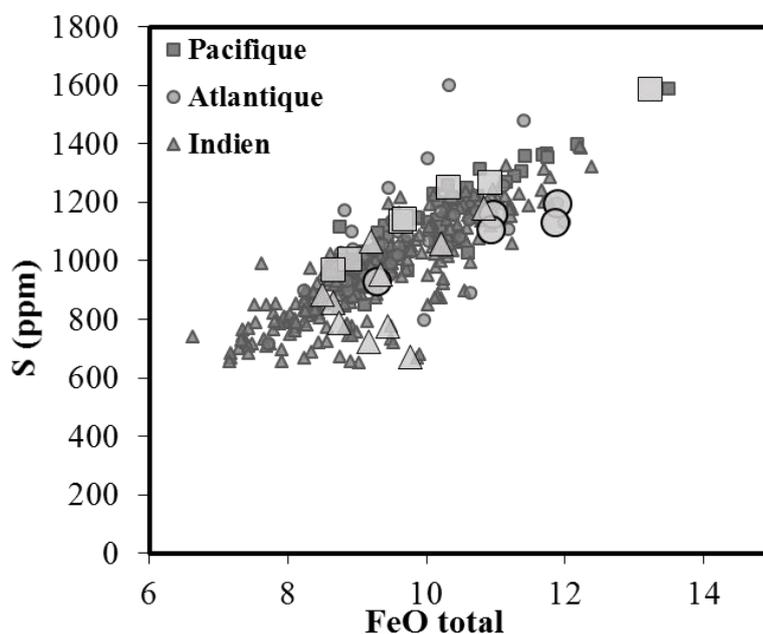
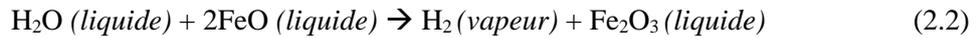


Figure 2.19 : S (ppm) en fonction du FeO total (pds.%) sur la sélection de MORB. Également reportées, les concentrations de l'étude Bézos (2003) et B&H05. L'erreur analytique est inférieure à la taille des symboles.

### *Influence du dégazage sur le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$*

#### *Cas des teneurs en $H_2O$*

Au cours de la remontée des magmas, le dégazage de l'eau peut oxyder le liquide avec la libération du  $H_2$  dans la phase vapeur d'après l'équation suivante:



Cette réaction est très dépendante de la fugacité en oxygène initiale du liquide, puisqu'il faut être dans des conditions réduites proches de  $FMQ < 1$  pour pouvoir dissocier  $H_2O$  et  $H_2$  (Crabtree et Lange, 2012). De plus, Carmichael (1991) décrit le faible potentiel d'oxydation par la perte de  $H_2$  dans les liquides basaltiques car la quasi-totalité de l'eau dans les MORB est sous forme de groupes hydroxyles,  $OH^-$  et non d'eau moléculaire.

La figure 2.20-A représente les variations des concentrations en  $H_2O$  en fonction de l'état d'oxydation des magmas. Bien que les points des verres basaltiques soient sous la courbe de saturation de l'eau (figure 2.18-B), les MORB analysés ont des variations significativement différentes en  $H_2O$ . Cette variation des teneurs en  $H_2O$  ne montre pas cependant de corrélation avec l'état d'oxydation et le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

#### *Cas du soufre*

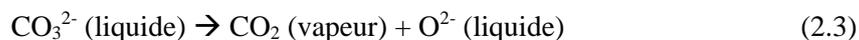
Le soufre est un élément volatil qui peut influencer de manière significative l'état d'oxydation des liquides comme déjà décrit dans le chapitre 1 (section 1.6.2., équation: 1.13). Le soufre a, en effet, un pouvoir de réduction important sur le fer. Cela étant, les basaltes de dorsale océanique sont saturés en soufre et rarement associés à une phase vapeur  $SO_2$  (Mathez, 1976; Cottrell et Kelley, 2011).

La corrélation positive entre le S et FeO Total décrite précédemment, montre que les échantillons de mon étude n'ont pas ou très peu dégazé en soufre, pour cette raison je représente uniquement les variations du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction des concentrations en soufre (Figure 2.20-B). Tout comme pour les teneurs en  $H_2O$ , il est difficile de déterminer une systématique entre le S et  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

#### *Cas du dioxyde de carbone*

Pour des fugacités en oxygène correspondant aux MORB (FMQ à FMQ -1,5), la présence de C est essentiellement sous la forme  $CO_3^{2-}$  dans les liquides et sous forme  $CO_2$  dans la phase vapeur (Frost et McCammon, 2008). Cottrell et Kelley (2011) discutent du dégazage du carbone et montrent

qu'il n'y a pas d'effet sur l'état d'oxydo-réduction du fer car la réaction de dégazage décrite ci-après ne change pas la charge dans le liquide:



J'ai montré précédemment que seul le  $\text{CO}_2$  a dégazé de manière importante dans les verres basaltiques océaniques (Figure 2.17). Je vais donc maintenant regarder l'influence du dégazage sur l'évolution des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour ces échantillons (Figure 20- D). Tout d'abord, les concentrations des verres basaltiques de MORB en  $\text{CO}_2$  en fonction du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ne montrent pas de corrélation (Figure 2.20-C). Pourtant, on devrait s'attendre à observer une augmentation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  avec la diminution des teneurs en  $\text{CO}_2$  dans les verres. La figure 20-D montre une estimation du dégazage, calculée à partir du rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  (fixé à 443) déterminé sur des inclusions vitreuses par Shaw et al. (2010). Connaissant les concentrations en Nb de mes échantillons, je peux estimer une concentration initiale en  $\text{CO}_2$  et calculer ce dégazage. Ce calcul est cependant limité, puisque la concentration en Nb est dépendante de l'enrichissement de la source et des taux de fusion. La variation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du dégazage ne définit aucune systématique. Pour un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  fixé à 0,09, le dégazage varie de 20 à 100%. Le dégazage du  $\text{CO}_2$  n'affecte donc pas les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ , comme on pouvait s'y attendre d'après les observations de C&K11.

Dans les échantillons MORB, les compositions et dégazage des différents éléments volatils n'influence pas les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .

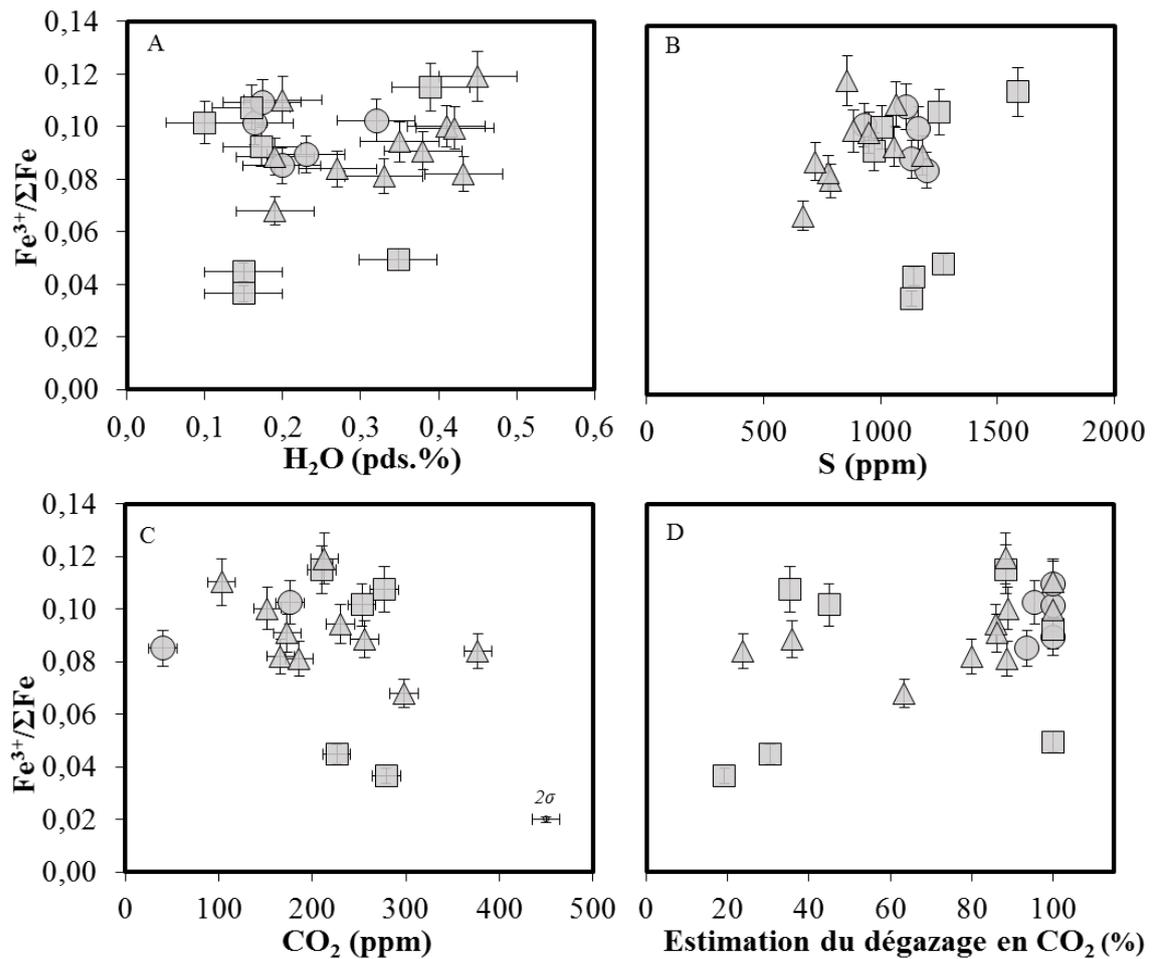


Figure 2.20 : Rapport de  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction de la concentration en volatils dans les MORB avec les données en A)  $\text{H}_2\text{O}$  (pds.%), B) soufre (ppm) et C)  $\text{CO}_2$  (ppm). Également représentée, l'évolution du rapport en fonction de l'estimation du dégazage en  $\text{CO}_2$ , D) (calculée d'après le rapport  $\text{CO}_2/\text{Nb}$  de 443).

### 2.2.5.3. Fusion partielle

Afin de s'affranchir des processus de cristallisation fractionnée, Langmuir et al. (1992) proposent de corriger les compositions des MORB en recalculant les concentrations d'un oxyde pour un MgO de référence fixé à 8 poids %. Cela permet d'évaluer les hétérogénéités des liquides primitifs et de quantifier les conditions de pression et de température de fusion et les taux de fusion partielle. Pour m'affranchir de la cristallisation fractionnée sur nos échantillons, j'ai utilisé la méthode de correction de Bézou et al. (2009) dont les équations sont présentées en détail dans l'annexe B2. Pour cela, Bézou et al. (2009) représentent l'évolution d'un liquide primaire, ayant une concentration en MgO près de 8 pds.%, en lui faisant subir la cristallisation fractionnée d'olivine, clinopyroxène et plagioclase. Ils obtiennent ainsi des courbes de cristallisation fractionnée pour chaque élément en

fonction du MgO. Les concentrations des échantillons de MORB sont ainsi recalculés suivant ces courbes pour remonter à un MgO de 8 pds.%.

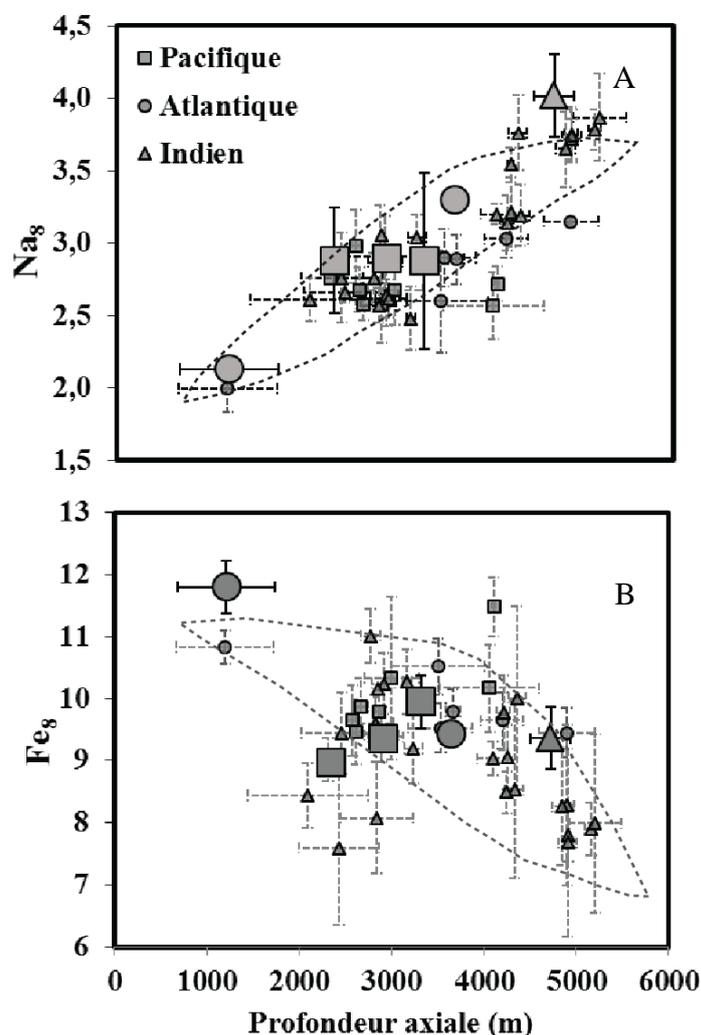


Figure 2.21:  $Na_8$  et  $Fe_8$  en fonction de la profondeur axiale sur les moyennes des différents segments de l'étude. Les données de l'étude de Bézos sont représentées en noir avec les mêmes symboles que la figure 2.6. Le champ délimité par les pointillés représente les données de Langmuir et al. (1992). Les barres d'erreurs représentent les 2 sigmas par segment. Les échantillons des dorsales océaniques de l'Atlantique, du Pacifique, et Indien sont représentés par des symboles arrondis, carrés et triangulaires respectivement.

La figure 2.21 représente les données de cette étude moyennées (si possible) par zone géographique. Les données de l'étude de Bézos (2003) et B&H05 sont reportées pour comparaison (petits symboles). Les échantillons de cette étude couvrent la quasi-totalité de la variabilité globale décrite par Langmuir et al. (1992) et définie par le champ en pointillé. Les corrélations positives entre la profondeur axiale de la dorsale et le  $Na_8$  ou négative entre le  $Fe_8$  et la profondeur sont les conséquences des variations de température du manteau sous les dorsales océaniques. Les faibles taux de fusion partielle sont associés, à de forts  $Na_8$  et de faibles  $Fe_8$ , et des dorsales profondes. Le

$\text{Na}_8$  et  $\text{Fe}_8$  et la profondeur des dorsales sont donc deux paramètres classiquement utilisés pour décrire les variations du taux de fusion partielle aux dorsales océaniques.

Les taux de fusion partielle estimés sur ma collection d'échantillons varient de 5% pour la dorsale sud-ouest Indienne à près de 17% sur la ride de Reykjanes proche du point chaud de l'Islande. Ces taux de fusion ont été calculés d'après l'équation décrite par Chavrit (2010) et présentée en annexe B2.

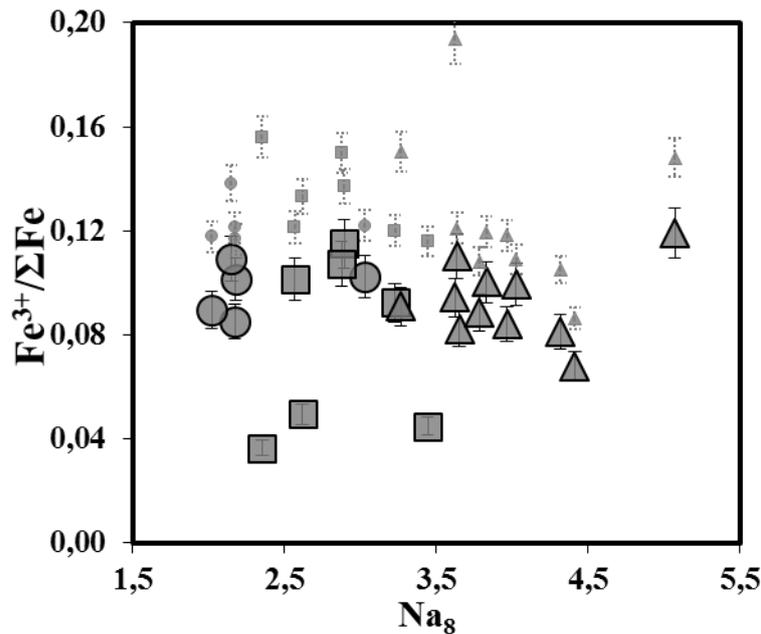


Figure 2.22: Évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du  $\text{Na}_8$  ( $\text{Na}_2\text{O}$  recalculé pour un  $\text{MgO}$  de 8 pds. %), marqueur du taux de fusion. Les symboles sont les mêmes que sur la figure précédente.

L'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du  $\text{Na}_8$  et donc du taux de fusion partielle est présentée dans la figure 2.22. Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ne montre pas de corrélation avec les variations du taux de fusion. Pour un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de 0,09, le  $\text{Na}_8$  varie de 2 à 5. Si on suppose que le comportement du  $\text{Fe}^{3+}$  lors de la fusion partielle est incompatible (O'Neill et al., 1993; Canil et al., 1994), alors le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  devrait être positivement corrélé au  $\text{Na}_8$ . Il semble donc que le comportement du  $\text{Fe}^{3+}$  lors de la fusion partielle soit tamponné par la fugacité en oxygène comme cela a déjà été proposé par les études de B&H05, C&K11 ou encore Kelley et al. (2009).

2.2.5.4. Processus de source

Puisque les variations du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  des MORB ne sont pas corrélées aux processus de cristallisation fractionnée et de fusion partielle, la source peut être le processus responsable de la variabilité des rapports. Les études de Christie et al. (1986) et B&H05 sur les verres basaltiques n'ont montré aucune relation entre l'état d'oxydation et le degré d'enrichissement des sources en éléments incompatibles. En revanche, l'étude de Cottrell et Kelley (2013) conclue que le manteau enrichi est plus réduit que le manteau appauvri. Elles observent, sur des MORB ayant un  $MgO > 8,5$  pds.%, des corrélations négatives entre le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (par XANES) et les isotopes du Pb, Sr et les rapports de traces Ba/La et Nb/Zr. Afin d'évaluer l'enrichissement de la source des MORB, j'utilise les rapports  $K_2O/TiO_2$  et  $(La/Sm)_N$  (normalisé aux chondrites d'après Sun et McDonough, 1989). Les sources enrichies se caractérisent par des rapports plus importants.

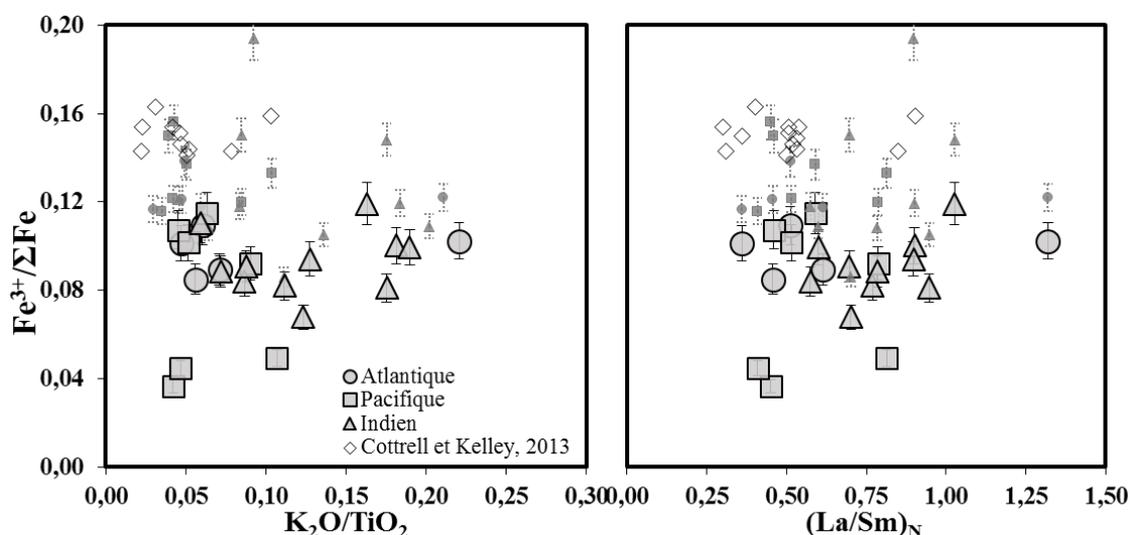


Figure 2.23 : Évolution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction de l'enrichissement du manteau, avec A) le rapport  $K_2O/TiO_2$  et B) le rapport  $(La/Sm)_N$  normalisé aux chondrites. Également reportées, en losange, les données de l'étude de Cottrell et Kelley (2013) avec les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  obtenus par XANES.

Dans mon étude, les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ne montrent aucune corrélation avec les indices liés à l'enrichissement du manteau (Figure 2.23). L'observation est cependant limitée étant donné que seuls deux échantillons sont considérés comme des MORB enrichis. L'observation décrite par Cottrell et Kelley (2013) ne s'applique pas aux rapports d'enrichissement  $K_2O/TiO_2$  et  $(La/Sm)_N$  puisque aucune corrélation négative n'est observée. De plus, les échantillons MORB de leur étude ont des rapports  $K_2O/TiO_2$  et  $(La/Sm)_N$  plus restreints que ceux de mon étude. En conclusion, aucune corrélation n'est observée entre les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  et les différents processus de pétrogenèse.

### 2.2.6. Conclusion

J'ai présenté dans ce chapitre les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus pour une série de 23 échantillons de type MORB. Ces mesures obtenues par méthodes chimiques sur la même poudre, montrent des variations du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  allant de 0,04 à 0,12 avec une valeur moyenne de  $0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ). Le calcul de la fugacité d'oxygène ( $f_{\text{O}_2}$ ) effectué avec l'équation empirique proposée par Kress et Carmichael (1991) donne une valeur moyenne de  $-1.30 \pm 0,73(1\sigma)$  unités log en dessous du tampon solide FMQ. Cette valeur est intermédiaire entre les résultats des études de Christie et al. (1986) et Bézos et Humler (2005). Les valeurs obtenues dans mon étude seront prises en référence pour étudier la fugacité d'oxygène des magmas dans les autres contextes géodynamiques (point chaud et subduction). J'ai également confirmé que le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des MORB n'était pas affecté par les processus de pétrogenèse comme la cristallisation fractionnée, la fusion partielle, le dégazage et l'enrichissement de la source mantellique (Christie et al, 1986, Bézos et Humler, 2005).

## 2.3. Les basaltes d'île océanique (OIB)

L'objectif de ma thèse est de déterminer l'état d'oxydation des laves dans différents contextes géodynamiques en utilisant la même méthode d'analyse du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ . Pour cela, il a été décidé d'analyser des échantillons du point chaud de l'Islande par la méthode développée dans le chapitre 1. Ainsi, ce sera la première étude où nous pourrons discuter de la fugacité en oxygène entre ces deux contextes sans biais lié à la méthode d'analyse du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ .

### 2.3.1. État des lieux

Il existe peu d'études sur le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les basaltes de points chauds. La plupart d'entre elles ont été réalisées sur le point chaud d'Hawaii (Moore et Ault, 1965 ; Byers et al., 1985 ; Carmichael et Ghiorso, 1986 ; Rodes et Vollinger 2004 et 2005). Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur l'Islande reste encore peu étudié, seules quelques études (Oskarsson et al., 1994 ; Breddam, 2002 ; Sigmarsson et al., 2009) ont mesuré celui-ci. Bien souvent ces études proposent des analyses sur des échantillons de roches totales aphyriques et non sur des verres magmatiques. Cela vient bien souvent du fait que le gradient de température lors des éruptions aériennes ne permet pas de développer une croûte vitreuse suffisamment importante comme dans le cas d'éruptions sous-marines. L'analyse du rapport

$Fe^{3+}/\Sigma Fe$  sur des roches plutôt que sur des verres présente le risque de ne pas analyser la vraie valeur du magma, suite aux réactions qui prennent place à basse température lors du refroidissement de la lave (Moore et Ault, 1965 ; Christie et al., 1986). Toutefois les quelques analyses de verres basaltiques de points chauds indiquent que ces magmas n'ont pas un état d'oxydation fondamentalement différent de celui des MORB avec des variations du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,06 à 0,13 (Breddam, 2002 ; Rhodes et Vollinger 2005 ; Oskarsson et al., 1994). Cette observation va à l'encontre des résultats de Cottrell et Kelley (2013) qui suggèrent qu'aux dorsales océaniques les sources enrichies sont plus réduites que les sources appauvries (section 2.5.4). Cela pose donc la question de la variation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  du manteau enrichi, sa relation avec les différents types d'enrichissement ou tout simplement remet en question les résultats de l'étude de Cottrell et Kelley (2013). Dans mon étude, j'ai analysé le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 10 échantillons de verre basaltique sous-glaciaire de la péninsule de Reykjanes (point chaud de l'Islande). Ces verres me permettent ainsi d'analyser une source plus enrichie que les MORB et je pourrai confirmer ou non, si l'enrichissement de la source présente des variations significatives d'états d'oxydation.

### 2.3.2. Point chaud de l'Islande

L'Islande est un des points chauds actifs majeurs à la surface de la Terre. Son contexte géodynamique est particulier car c'est le seul point chaud qui ne se situe pas en contexte intra-plaque mais sur une dorsale océanique (ride médio-Atlantique nord). De nombreuses études géochimiques et géophysiques ont montré que la source de ce point chaud est en tout point équivalent aux autres points chauds intra-plaques, avec une source profonde et la présence de composants recyclés dans cette source (Cohen et O'Nions, 1982 ; Hofmann et White, 1982 ; McKenzie et O'Nions, 1983 ; Chauvel et Hémond, 2000). Actuellement, l'accrétion océanique s'effectue dans la zone néo-volcanique connectant la ride de Reykjanes au sud, à la ride de Kolbeinsey au nord. Cette zone est subdivisée en trois systèmes de rift (Figure 2.25): 1) WVZ (West Volcanic Zone) qui correspond à la propagation de la ride de Reykjanes, 2) EVZ (East Volcanic Zone) situé plus à l'est qui relie le sud-est de l'Islande au glacier du Vatnajökull, et 3) NVZ (North Volcanic Zone) qui commence du Vatnajökull jusqu'au nord de l'île (Jakobsson et al., 1978). D'un point de vue pétrographique, le magmatisme de l'Islande varie des picrites aux rhyolites mais est majoritairement composé de basaltes tholéiitiques. Les basaltes alcalins, sont les plus enrichis en éléments en traces et les plus radiogéniques en Pb, Sr et He en comparaison aux valeurs de picrites et basaltes tholéiitiques (Hémond et al., 1993; Chauvel et Hémond, 2000; Kokfelt et al., 2006; Sigmarsson et Steinthorsson, 2007).

Deux types de modèle ont été proposés pour expliquer les données chimiques des laves de l'Islande. Le premier nécessite une hétérogénéité du manteau avec un composant enrichi ayant une source profonde et un manteau appauvri de type MORB. Le second modèle plus récent, montre par l'analyse plus détaillée de ce point chaud, que sa source contient de nombreux composants recyclés. Le composant enrichi est issu du recyclage dans le manteau, de la partie supérieure d'une croûte océanique basaltique altérée, alors que le composant appauvri serait issu du recyclage de la croûte inférieure (gabbro) caractérisant les picrites (Chauvel et Hémond, 2000; Kokfelt et al., 2006; Sigmarsson et Steinthorsson, 2007; Peate et al., 2010 ; Koornneef et al., 2012). L'analyse en composantes principales des laves des différentes zones de rift, indique que le panache est hétérogène géographiquement (Kokfelt et al., 2006). Le composant de type EM1 (manteau enrichi de type 1) est plutôt présent dans le nord-est, la signature EM2 (manteau enrichi de type 2) est présent dans la partie sud et centre est. Ce recyclage de croûte est d'âges anciens, datés entre l'Archéen (Chauvel et Hémond, 2000; Skovgaard et al., 2001) et le Paléozoïque (McKenzie et al., 2004; Thirlwall et al., 2004).

### **2.3.3. Échantillonnage du magmatisme sous-glaciaire Islandais**

#### **2.3.3.1. Caractéristiques du volcanisme sous-glaciaire**

Dans le cadre de ma thèse j'ai participé à une mission d'échantillonnage de 15 jours en Islande. Lors de cette mission nous avons pris la décision de concentrer notre échantillonnage sur le volcanisme sous-glaciaire qui garantit : (1) la formation d'une croûte vitreuse conséquente, et (2) la préservation, plus au moins totale, des volatils tel que H<sub>2</sub>O et S (section 2.3.6.2). Ces volcans sous-glaciaires sont caractérisés par une structure tabulaire qui permet de déterminer directement la limite de l'interaction passée entre le magma et la glace, la hauteur du plateau correspondant à l'émersion du volcan de la calotte glaciaire (Pedersen et Gross, 2014). Les dépôts de ces éruptions sous glaciaires sont constitués de hyaloclastites entremêlées de coulées formées de laves en coussins (Figure 2.24 A et B).



Figure 2.24 : Photos représentatives des sites échantillonnés en Islande avec en A) front de taille d'une carrière laissant affleurer des pillow-lavas et en B) la mise en place de pillow-lava dans des hyaloclastites.

Durant ces 15 jours de mission, 89 échantillons ont été récoltés répartis sur trois zones majeures de l'Islande (Figure 2.25) :

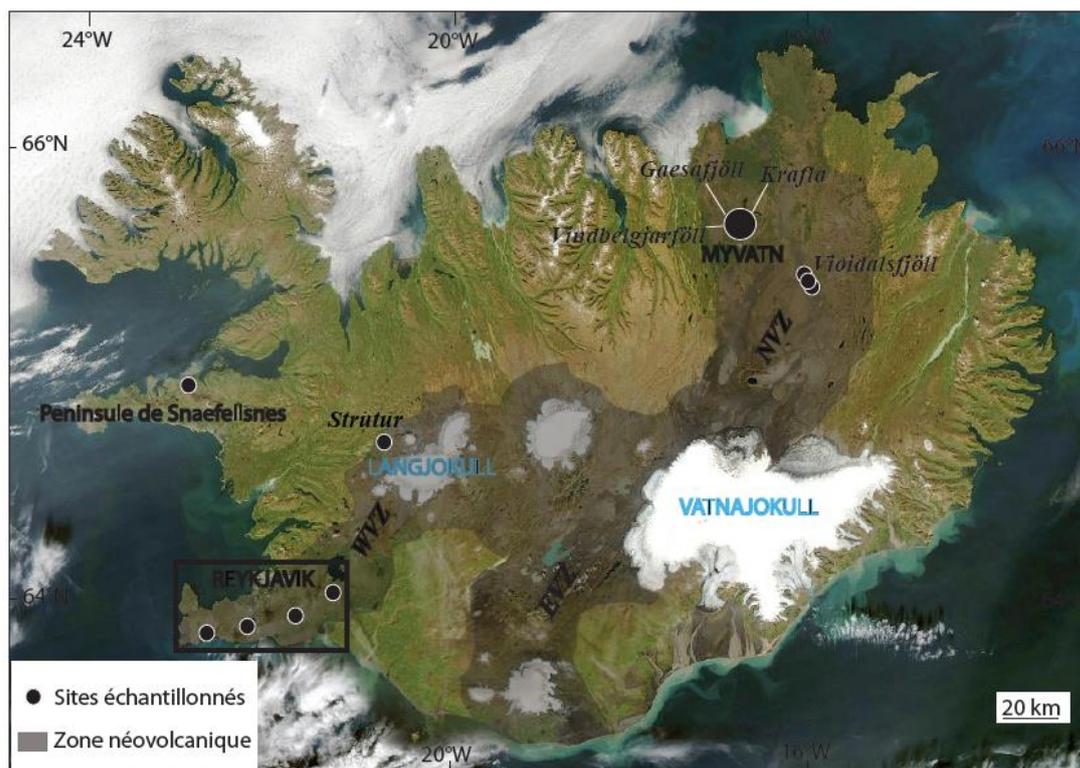


Figure 2.25: Localisation des différents sites échantillonnés lors de la mission en Islande. Le champ en gris, représente la zone néo-volcanique de l'Islande. L'encadré représente la péninsule de Reykjanes étudiée plus en détail dans ce travail (zoom figure 2.26). Source : [http://atlas.lmi.is/kortasja\\_en/](http://atlas.lmi.is/kortasja_en/)

### 2.3.3.2. Échantillons de la péninsule de Reykjanes

La péninsule de Reykjanes est située sur la zone volcanique ouest (WVZ) dans la continuation de la ride de Reykjanes (Figure 2.26). L'activité volcanique de cette région est plus récente que 700 000 ans et se distribue selon cinq systèmes de fissures principales : les systèmes de Reykjanes, Svartsengi, Krisuvik, Brennisteinsfjöll et de Hengill (Figure 2.26 : Jakobsson et al., 1978; Gee et al., 1998; Peate et al., 2009). Durant ces 700 000 ans, la péninsule de Reykjanes a subi plusieurs périodes intenses de glaciation. L'épaisseur de glace accumulée sur cette péninsule reste cependant difficile à déterminer précisément. Une chose est certaine, c'est que celle-ci est d'au moins 1 km d'épaisseur, hauteur correspondant au volcan tabulaire le plus élevé (MacLennan et al., 2002). Des études ont montré, en se basant sur le taux de production magmatique au cours de la dernière déglaciation, que l'épaisseur de glace pouvait atteindre près de 1,5 à 2 km d'épaisseur (Jull et McKenzie, 1996 ; Schopka et al., 2006). La dernière période de déglaciation comprise entre 13000 et 9000 ans est associée à un taux de production magmatique important avec la mise en place de roches volcaniques de type picrite caractérisées par un appauvrissement en éléments traces (Gee et al., 1998 ; MacLennan et al., 2002).

Nous avons récolté dans ce rift 20 échantillons de verres basaltiques de pillow-lavas. La localisation des échantillons collectés (rond noir) et analysés (rond blanc) sur la péninsule de Reykjanes est présentée dans la figure 2.26. Les cinq systèmes décrits précédemment sont échantillonnés mais seul le système de Brennisteinsfjöll ne sera pas analysé dans cette étude. La majorité des échantillons ont été récoltés sur des fronts de taille frais dans des carrières, permettant d'avoir accès à des échantillons non affectés par l'altération ce qui est important pour l'étude de l'état d'oxydation (Fig.2.24).

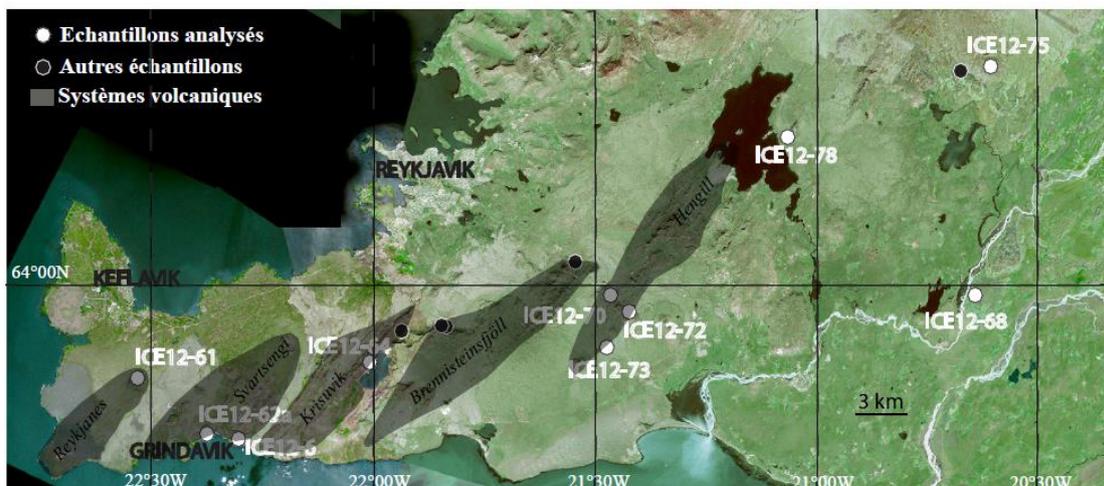


Figure 2.26 : Carte d'échantillonnage réalisée sur la péninsule de Reykjanes. Les cercles blancs sont les échantillons analysés dans cette étude. Les champs grisés, indiquent la localisation des cinq systèmes volcaniques. Source : [http://atlas.lmi.is/kortasja\\_en/](http://atlas.lmi.is/kortasja_en/)

### 2.3.4 Caractérisation de la composition en éléments majeurs et traces

#### 2.3.4.1 Éléments majeurs

Les analyses en éléments majeurs, traces et volatils des 10 échantillons de bordures vitreuses de pillows lava sont présentées dans la table 2.3. Plusieurs études à caractère pétrologique et/ou géochimique ont été menées, mettant en évidence une prédominance de laves basaltiques de type tholéiitique (Hémond et al., 1993; Maclennan et al., 2001 et 2003; Slater et al., 2001; Maclennan, 2008; Koornneef et al., 2012). La présentation des données issues de la littérature pour l'Islande (Hémond et al., 1993; Maclennan et al., 2001 et 2003; Slater et al., 2001; Maclennan 2008 ; Koornneef et al., 2012), pour la péninsule de Reykjanes (Hémond et al., 1993; Peate et al., 2009; Koornneef et al., 2012; Pollock et al., 2014) et les analyses de cette étude confirment cette prédominance (Figure 2.27). Le diagramme TAS montre que les laves de ce point chaud sont réparties des micro-basaltes aux trachy-andésites et rhyolites, avec des variations en  $\text{SiO}_2$  allant de 45 à 75 pds.% et des concentrations en alcalins ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ ) très importantes de 1 à plus de 10 pds.%. Quelques échantillons sont situés sur ou au-dessus de la limite entre les laves tholéiitiques et alcalines.

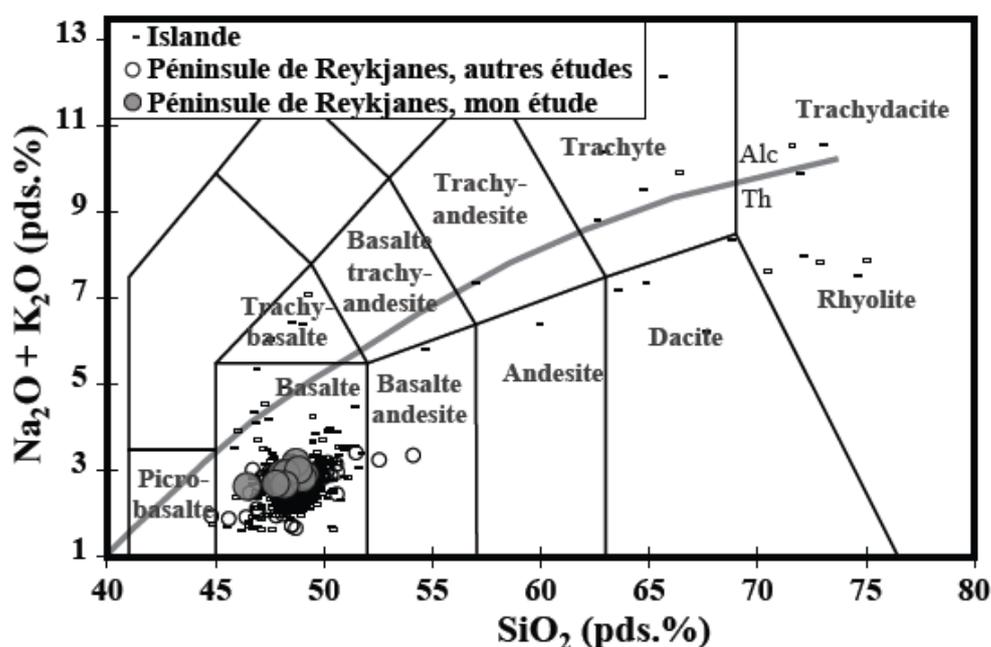


Figure 2.27 : Diagramme Total Alkali versus Silica (TAS) (d'après Le Bas et al., 1968), où la courbe noire représente la séparation entre les domaines tholéiitiques (TH) alcalins (Alc). Données Islande : Hémond et al. (1993); Maclennan et al. (2001) et (2003); Slater et al. (2001); Maclennan (2008); Koornneef et al. (2012). Données péninsule de Reykjanes : Hémond et al. (1993); Peate et al. (2009); Koornneef et al. (2012); Pollock et al. (2014).

Echantillon	Ice12-61	Ice12-62a	Ice12-63	Ice12-64	Ice12-68	Ice12-70	Ice12-72	Ice12-73	Ice12-75	Ice12-78
Type de roche	Pillow lava	Bordure vitreuse dike	Pillow lava	Pillow lava	Pillow lava	Pillow lava				
Latitude (°N)	63,910	63,851	63,853	63,938	64,036	64,013	64,010	63,957	64,246	64,195
Longitude (°O)	22,522	22,372	22,301	21,988	20,608	21,456	21,463	21,460	20,568	21,040
Elément majeurs (pds.%)										
SiO <sub>2</sub>	48,13	49,14	49,04	48,71	46,47	48,06	48,25	48,83	48,20	47,78
TiO <sub>2</sub>	1,73	1,52	1,56	2,07	1,54	1,61	1,64	1,83	1,64	1,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,87	14,81	14,99	14,56	15,58	13,76	13,56	14,26	15,17	14,09
FeO Total	11,05	11,52	10,72	13,14	12,40	10,78	10,37	12,25	11,22	11,55
FeO	9,60	10,52	9,54	11,34	10,12	9,53	9,36	10,73	9,70	10,27
MnO	0,19	0,20	0,19	0,22	0,21	0,19	0,18	0,21	0,20	0,20
MgO	9,13	8,07	8,12	6,39	9,17	11,18	9,87	7,56	8,10	9,19
CaO	12,03	12,14	12,52	11,26	12,07	11,63	12,10	11,93	12,90	11,50
Na <sub>2</sub> O	1,96	2,20	2,07	2,41	2,04	1,99	2,00	2,27	2,03	1,97
K <sub>2</sub> O	0,26	0,21	0,26	0,29	0,09	0,44	0,44	0,26	0,14	0,22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,22	0,16	0,18	0,23	0,12	0,20	0,21	0,20	0,19	0,18
Total	100,17	100,26	99,91	100,06	100,01	100,09	98,84	100,18	100,54	98,83
H <sub>2</sub> O	0,39	0,14	0,11	0,49	0,07	0,11	0,10	0,36	0,49	0,39
S (ppm)	524	412	154	890	26	92	96	590	958	691
Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	0,13	0,09	0,11	0,14	0,18	0,12	0,10	0,12	0,14	0,11
ΔFMQ	-0,14	-1,19	-0,64	0,04	0,81	-0,47	-0,98	-0,29	-0,11	-0,53
Elément traces (ppm)										
Sc	39	42	42	43	41	38	40	44	43	40
V	298	331	316	399	331	302	317	357	314	303
Cr	516	178	291	156	306	723	662	199	316	454
Co	51	50	48	47	60	55	51	51	50	54
Ni	156	96	106	66	172	234	179	83	100	166
Cu	147	178	152	168	138	113	120	176	158	135
Zn	90	90	85	109	90	83	83	97	90	100
Ga	17	17	17	19	18	15	16	18	17	17
Rb	5	4	5	5	1	9	9	5	2	4
Sr	205	175	199	169	175	234	243	200	180	179
Y	24	25	23	32	23	21	22	27	26	26
Zr	103	87	91	117	68	103	108	101	104	102
Nb	17	11	14	16	7	19	20	15	12	13
Mo	0,61	0,48	0,54	0,66	0,33	0,77	0,83	0,60	0,44	0,53
Cs	0,06	0,04	0,06	0,07	0,01	0,10	0,11	0,06	0,03	0,05
Ba	76	54	71	79	26	119	125	75	44	67
La	10	7	9	10	5	13	13	10	8	9
Ce	23	17	21	24	13	28	30	22	18	21
Pr	3,28	2,51	2,93	3,46	1,91	3,77	3,95	3,15	2,72	2,99
Nd	15	12	13	16	9	16	17	15	13	14
Sm	3,67	3,17	3,43	4,29	2,99	3,73	3,88	3,86	3,51	3,63
Eu	1,33	1,18	1,23	1,53	1,14	1,27	1,34	1,40	1,29	1,30
Gd	4,26	3,93	4,07	5,24	3,82	4,16	4,29	4,64	4,27	4,31
Tb	0,67	0,67	0,65	0,88	0,65	0,63	0,66	0,76	0,70	0,71
Dy	4,18	4,25	4,08	5,53	4,11	3,76	3,95	4,65	4,35	4,54
Ho	0,85	0,91	0,84	1,18	0,86	0,77	0,81	0,99	0,90	0,97
Er	2,36	2,51	2,31	3,29	2,32	2,09	2,21	2,71	2,56	2,65
Yb	2,16	2,38	2,19	3,10	2,09	1,93	2,03	2,51	2,36	2,54
Lu	0,33	0,38	0,33	0,49	0,33	0,30	0,31	0,40	0,37	0,41
Hf	2,55	2,25	2,35	3,00	1,94	2,57	2,67	2,61	2,49	2,61
Ta	0,97	0,62	0,82	0,96	0,43	1,12	1,18	0,89	0,71	0,80
Pb	0,63	0,54	0,61	0,73	0,28	0,84	0,90	0,66	0,43	0,66
Th	0,63	0,45	0,61	0,70	0,19	1,07	1,12	0,64	0,31	0,52
U	0,19	0,14	0,19	0,21	0,06	0,33	0,34	0,19	0,10	0,17

Table 2.3 : Composition chimique des éléments majeurs obtenue par ICP-AES et ICP-MS. FeO est déterminé par titration volumétrique en retour, H<sub>2</sub>O par FTIR et le S par microsonde électronique.

Les échantillons analysés dans mon étude montrent des variations en  $\text{SiO}_2$  et en alcalins de 46,5 à 49,5 pds.% et 2,14 à 2,69 pds.% respectivement. Ce sont des basaltes tholéïtiques représentatifs de la majorité des basaltes de cette péninsule de Reykjanes (Figure 2.27). Ils présentent des variations en  $\text{MgO}$  de 6,4 à 11,3 pds.%, ce qui est relativement peu important par rapport aux variations observées pour l'ensemble des laves de la péninsule ( $\text{MgO}$  à plus de 20 pds.% ; Figure 2.28-A). Les fortes concentrations en  $\text{MgO}$  ( $> 12$  pds.%) sont caractéristiques de l'accumulation d'olivine dans les laves (picrites).

Les échantillons ont une variation relativement importante en  $\text{FeO}$  total (10,37 à 13,14 pds. %), alors que les autres éléments varient peu ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 13,56 à 15,58 pds. % ;  $\text{TiO}_2$  : 1,52 à 2,07 pds. % ;  $\text{CaO}$  : 11,26 à 12,90 pds. % ; Figure 2.28-A à F). Cette faible variation en éléments majeurs, mis à part en  $\text{MgO}$  et  $\text{FeO}$ , nous indique que l'olivine est le principal minéral qui cristallise dans notre série d'étude mais en faible quantité. L'évolution du rapport  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  confirme cette observation (Figure 2.28-G) puisqu'il reste constant en fonction du  $\text{MgO}$  avec un rapport moyen de  $0,83 \pm 0,04$  ( $1\sigma$ ). La cristallisation de plagioclase et clinopyroxène est caractérisée respectivement par une augmentation et diminution de ce rapport en fonction de la concentration du  $\text{MgO}$ . La figure 2.28-H, présente la variation du rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  en fonction du  $\text{MgO}$ . Ce diagramme nous permet de mettre en évidence les variations d'enrichissement en éléments incompatibles des laves Islandaises. Les données répertoriées pour la péninsule de Reykjanes, montrent des rapports  $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  variant de 0,03 à plus de 0,3 (facteur 10) pour un  $\text{MgO}$  de 8 pds.%. Ce résultat met en avant l'hétérogénéité des magmas primaires Islandais déjà montrée par Peate et al., 2009. Les analyses effectuées sur nos échantillons montrent également une variation du rapport  $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ , avec deux échantillons ayant des rapports élevés à 0,27 et 0,28 (Ice12-72 et Ice12-70) caractéristiques d'une source plus enrichie, alors que les autres échantillons ont des rapports inférieurs à 0,2 avec un minimum de 0,06.

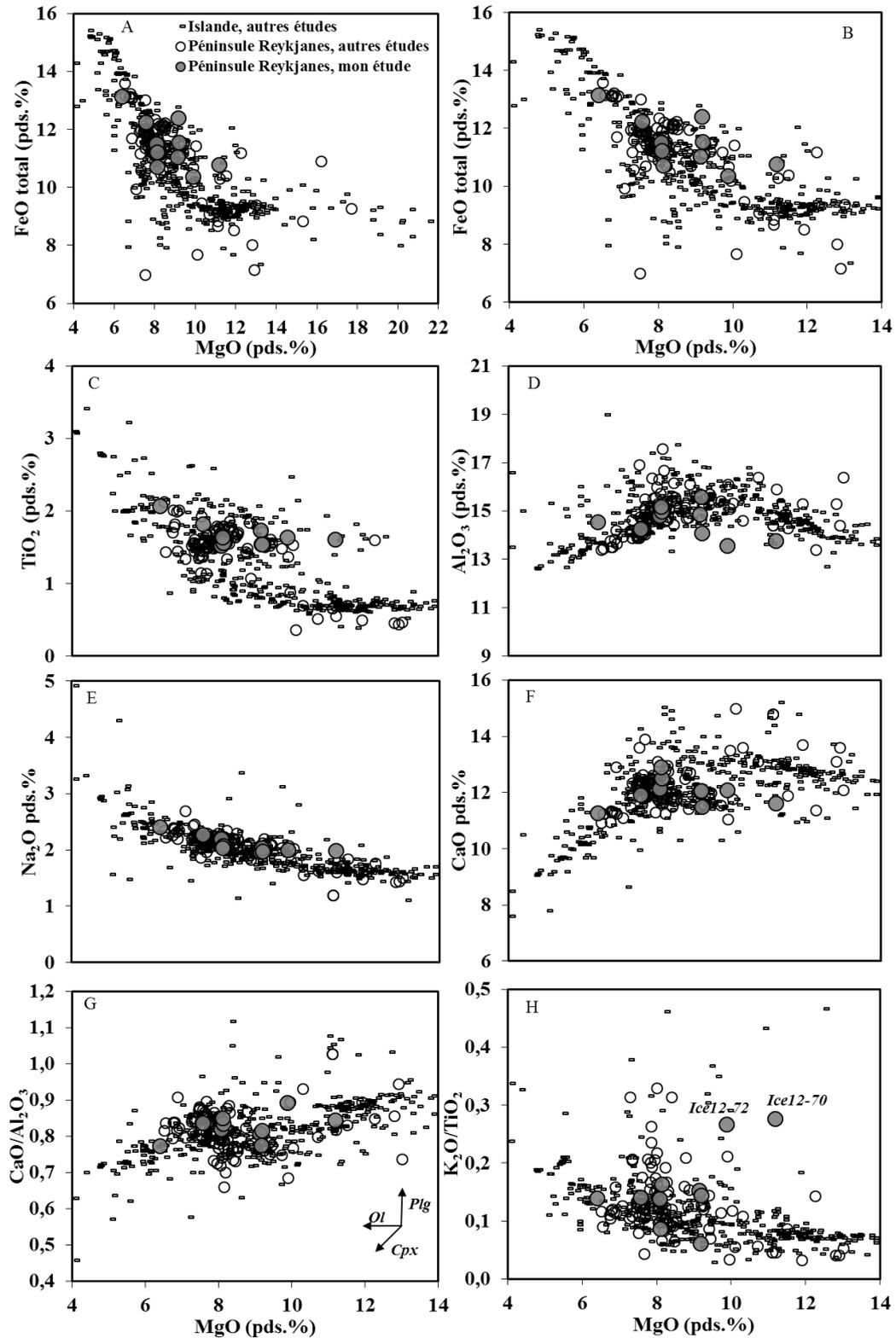


Figure 2.28 : Diagramme avec l'évolution des éléments majeurs en fonction du MgO (A à F). A et B, représentent respectivement les concentrations en FeO Total sur toutes les données puis pour une variation en MgO de 4 à 14 pds. %. G et H représentent les variations du rapport CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et K<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> en fonction du MgO. Les références pour les données sur l'Islande et la péninsule de Reykjanes sont les mêmes que la figure 2.26.

## 2.3.4.2 Éléments en traces

J'ai analysé les éléments traces sur ces échantillons Islandais par ICP-MS au LPG Nantes. Les résultats sont présentés dans la figure 2.29 sous la forme de spectres d'éléments en traces normalisés aux valeurs du manteau primitif (Sun et McDonough, 1989). Les champs foncé et clair représentent respectivement les variations des compositions des laves de la péninsule de Reykjanes et de l'Islande en général. Les spectres de mes échantillons montrent un profil relativement similaire aux données de la littérature avec des enrichissements en éléments incompatibles variables d'un facteur 10. Cette variation d'enrichissement ne provient pas uniquement de la différenciation, les concentrations en MgO étant supérieures à 6,5 pds.%, mais semble due également à des variations de la source et/ou de fusion. Tous les échantillons présentent une anomalie négative en Pb, Th et U et positive en Nb, Ta et Ba liée au recyclage dans le panache mantellique d'une ancienne croûte océanique.

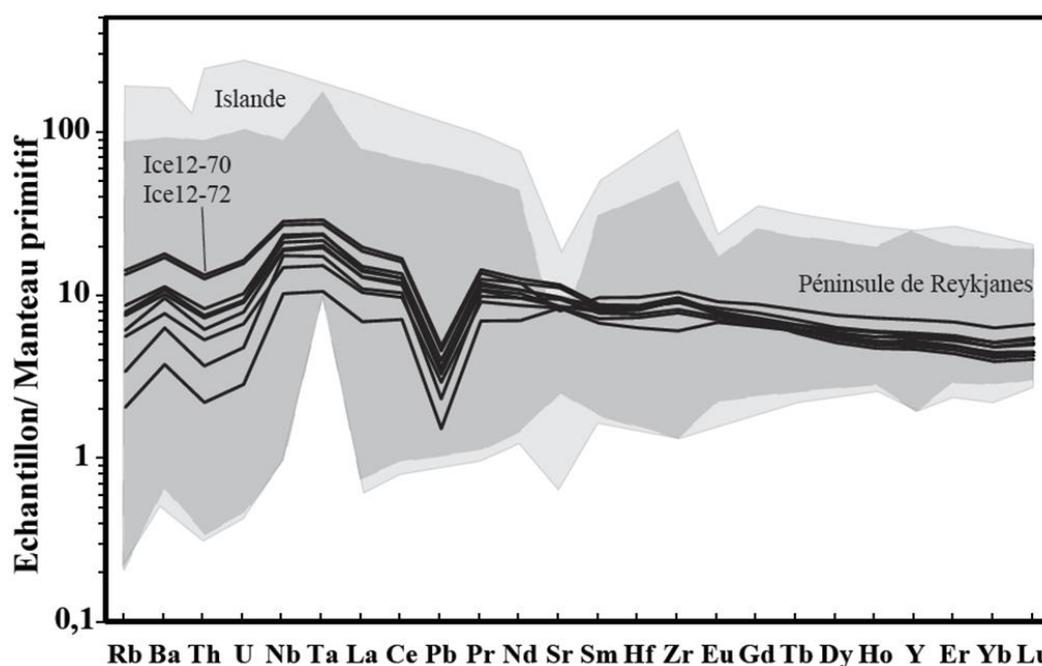


Figure 2.29 : Spectres d'éléments traces normalisés au manteau primitif (Sun et McDonough 1989), les spectres noirs représentent les échantillons de cette étude. Les champs gris clair et foncé représentent les données de la péninsule de Reykjanes et de l'Islande (mêmes données que pour la figure 2.27).

Les deux échantillons ayant des rapports  $K_2O/TiO_2$  importants (Ice12-70 et 72) ont des spectres montrant des enrichissements en éléments incompatibles les plus élevés. Afin de différencier les échantillons enrichis et appauvris, Gee et al. (1998) utilisent le rapport de traces Nb/Zr et définissent les échantillons enrichis avec un rapport Nb/Zr > 0,08. Peate et al. (2010), différencient les

échantillons enrichis par des rapports Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$  (normalisés aux chondrites) supérieurs à 0,13 et 1,38 respectivement. La figure 2.30 représente les variations des rapports Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$  en fonction du Zr et MgO respectivement. Les rapports Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$  de nos échantillons varient respectivement 0,11 à 0,19 et 1,02 à 2,25 pour des variations en Zr et MgO de 68 à 117 ppm et 6,40 à 11,18 pds.% (Figure 2.30). Ces deux graphiques nous permettent de définir l'enrichissement de la source de nos échantillons, en suivant le découpage de Peate et al. (2010). Ainsi, sur l'ensemble des données de l'Islande, les échantillons les plus appauvris ont des rapports Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$  de 0,03 et 0,4 respectivement. Les échantillons les plus enrichis ont des rapports jusqu'à 0,23 et supérieurs à 3 respectivement. La plupart des échantillons de mon étude sont à la limite entre une source enrichie et appauvrie, pour autant, seuls deux échantillons peuvent être considérés comme étant appauvris avec des rapports Nb/Zr de 0,11 et 0,12 et  $(La/Sm)_N$  de 1,02 et 1,38 (Ice12-68 et 75). Les échantillons les plus enrichis ont des rapports Nb/Zr de 0,19 et  $(La/Sm)_N$  de 2,22 à 2,25 (Ice12-70 et 72).

La répartition géographique des échantillons montre que les plus enrichis sont localisés à l'est du système volcanique de Reykjanes sur le rift Hengill, ce qui est en accord avec l'observation faite par Peate et al. (2009), d'un enrichissement plus important à l'est des cinq systèmes volcaniques de la péninsule de Reykjanes. Dans mon étude, les échantillons présentant des rapports Nb/Zr les moins élevés (Ice12-68 et 75) se situent le plus à l'Est mais sont localisés hors du système volcanique de Reykjanes.

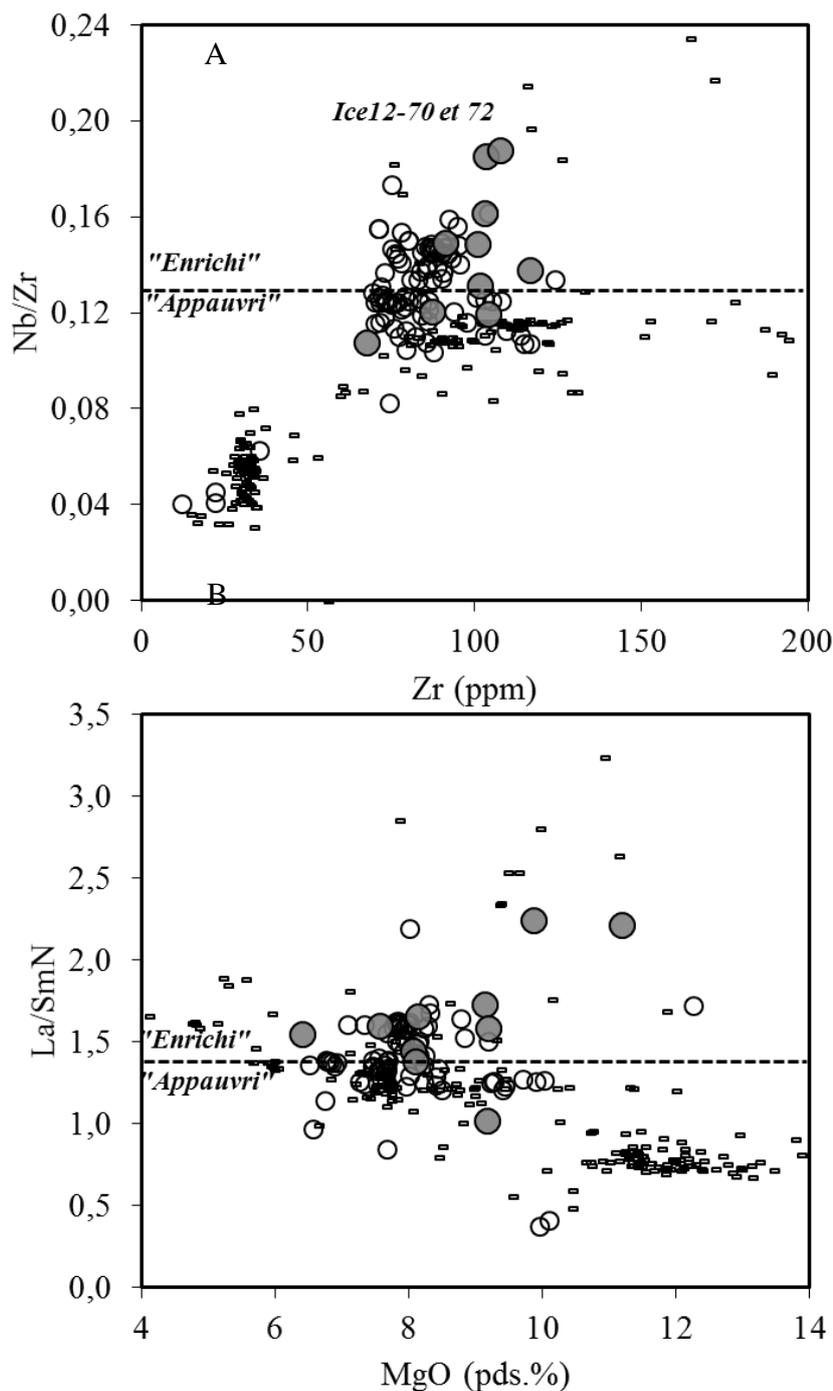


Figure 2.30 : Diagrammes de rapports de traces A) Nb/Zr en fonction de la concentration du Zr (ppm) et B)  $(La/Sm)_N$  (normalisé aux chondrites : Sun et McDonough, 1989) en fonction du MgO. Les symboles et données sont les mêmes que la figure 2.28. Les traits pointillés définissent la limite entre les échantillons enrichis et appauvris d'après Peate et al. (2009). L'erreur (1sigma) est inférieure ou équivalente à la taille des symboles pour les échantillons analysés dans mon étude.

La détermination de la nature des composants mantelliques affectant les échantillons est compliquée sans la présence d'analyses d'isotopes du Pb, Sr et Nd. Pour autant, plusieurs études

ont caractérisé ces composants par l'utilisation des données en éléments traces (e.g : Chauvel et Hémond, 2000; Kokleft et al., 2006). Ainsi, les laves de type pricrites d'Islande sont enrichies en éléments lithophiles (Rb, Ba, Sr) avec des rapports de traces Ba/Th, Sr/Nd élevés et des rapports isotopiques faiblement radiogéniques en Pb, Sr et Nd. Le pôle enrichi, caractérisé par des laves alcalines, a des rapports de traces Ce/Pb, U/Pb élevés typiques des basaltes de type HIMU (Miller et al., 1994; Kokleft et al., 2006). En considérant le modèle le plus récemment décrit, lié à un recyclage d'une croûte océanique dans le panache mantellique, ces rapports élevés sont la conséquence de l'extraction préférentielle du Pb (élément mobilisé dans les fluides de subductions) de la croûte océanique pendant le processus de subduction (Miller et al., 1994).

La figure 2.31, présente les rapports de traces Sr/Nd et Ce/Pb en fonction du MgO. Les rapports Sr/Nd permettent de mettre en avant le recyclage des gabbros de la partie inférieure de la croûte océanique constitué notamment par le plagioclase, minéral enrichi en Sr (Chauvel et Hémond, 2000; Skovgaard et al., 2001). Les forts rapports Ce/Pb indiquent plutôt le recyclage de croûte supérieure comme décrit précédemment. On observe sur l'ensemble des échantillons de l'Islande une grande dispersion des données pour ces deux rapports de traces avec des variations en Sr/Nd et Ce/Pb de 8 à 35 et de 1 à 60 respectivement. Chauvel et Hémond, (2000) et Kokleft et al. (2006) utilisent ces rapports de traces pour définir les pôles enrichis et appauvris, et les corrélations observées représentent le mélange entre ces deux pôles. Mes échantillons ont des variations en Sr/Nd assez faibles entre 10,51 et 18,57 et des rapports Ce/Pb entre 31,8 à 44,8, caractéristiques des échantillons de type OIB (Halliday et al., 1995). Ils sont plus proches du pôle enrichi, décrit comme étant un recyclage de croûte océanique altérée. Les échantillons avec des rapports Ce/Pb les plus élevés sont les deux échantillons considérés comme appauvris en Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$ , situés hors des systèmes de rift de Reykjanes. Il semblerait donc que le composant lié au recyclage d'une croûte océanique influence de manière plus importante la géochimie de ces deux échantillons (Ice12-68 et 75). Cette observation est aussi en accord avec les études décrivant les laves de la péninsule de Reykjanes (Gee et al., 1998; Koornneef et al., 2012).

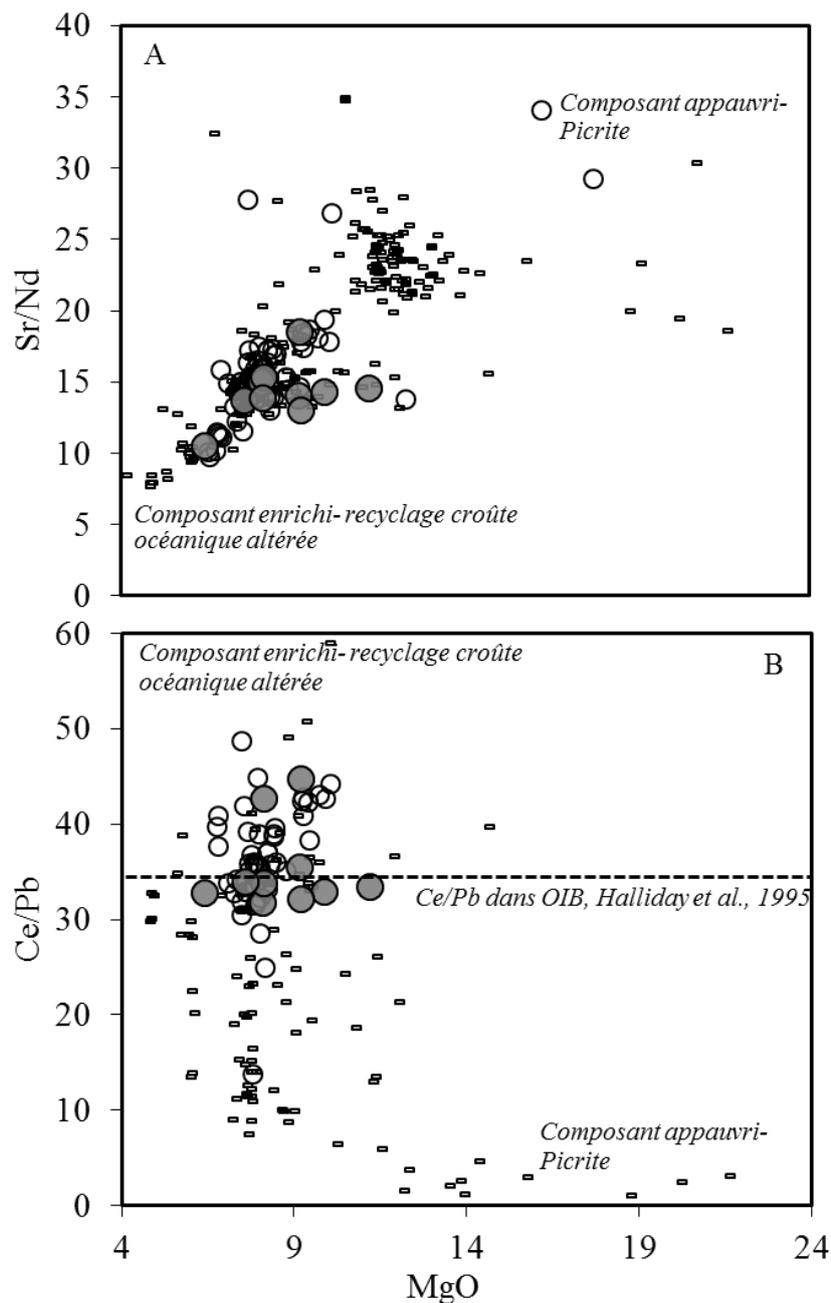


Figure 2.31 : Diagrammes Sr/Nd (A) et Ce/Pb (B) en fonction du MgO (pds.%). L'erreur (1 sigma) est inférieure ou équivalente à la taille des symboles pour les échantillons analysés dans mon étude.

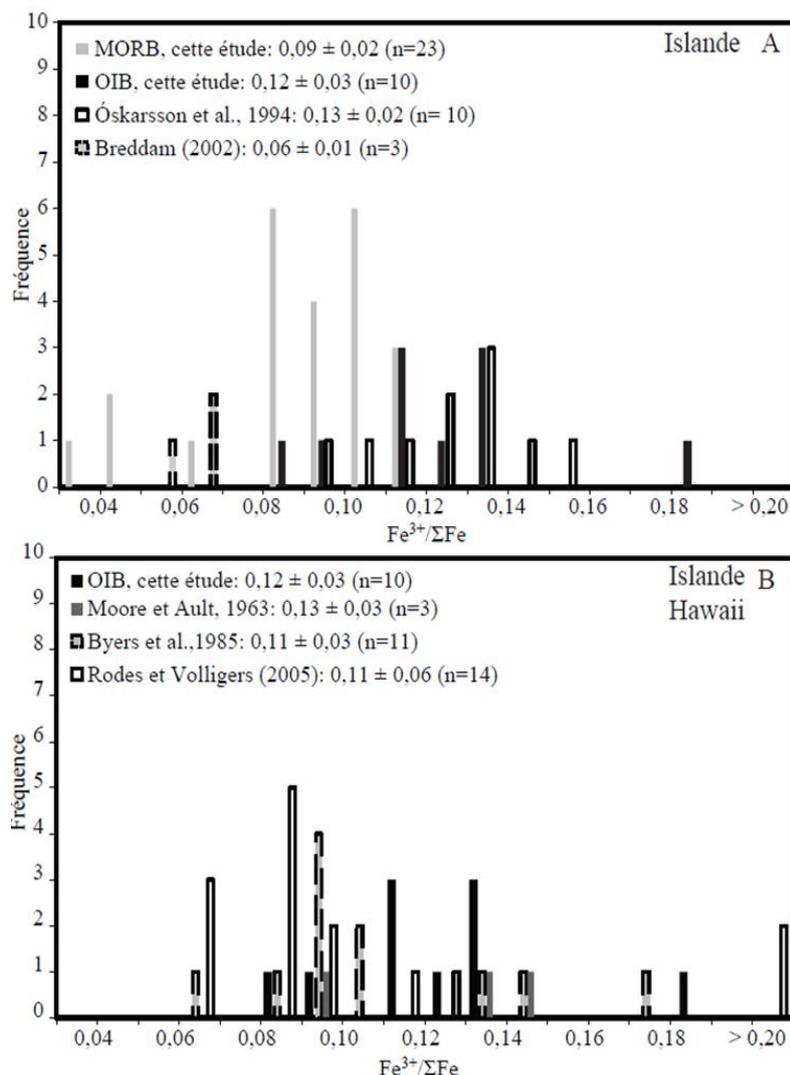
### 2.3.5 Comparaison de l'état d'oxydoréduction des MORB et OIB

L'analyse de 23 échantillons de type MORB et 10 échantillons du point chaud de l'Islande permet d'établir une première comparaison entre les deux contextes géodynamiques (Figure 2.32). Tout d'abord, les basaltes vitreux de la péninsule de Reykjanes présentent des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  qui varient entre 0,09 à 0,18 avec une valeur moyenne de  $0,12 \pm 0,03$  ( $1\sigma$ ) équivalent à une fugacité en

oxygène de  $\Delta\text{FMQ} = -0,35 \pm 0,56$  ( $1\sigma$ ). Cette valeur est proche de la moyenne des MORB ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ :  $0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ )). En prenant en compte des différents écarts types, nous pouvons conclure que l'état d'oxydation des verres basaltiques de l'Islande n'est pas très différent des MORB. Afin de s'en assurer un test statistique de Mann Whitney est réalisé en considérant l'hypothèse de départ de null (pas de différence entre les deux jeux de données), cette hypothèse est vraie si le  $U_{\text{calculé}}$  est supérieur au  $U_{\text{critique}}$ . Le calcul de la valeur  $U$  est de 30,5 et étant inférieure à la valeur  $U_{\text{critique}}$  de 64, je peux conclure que statistiquement la moyenne des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de l'Islande est plus élevée que celle des MORB

La figure 2.32-A présente également les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus pour les études de Óskarsson et al. (1994) et Breddam (2002), déterminés sur des verres basaltiques de pillow-lava par spectroscopie Mössbauer. Les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus dans l'étude de Óskarsson et al. (1994) varient de 0,10 à 0,16 avec une moyenne proche de mon étude à  $0,13 \pm 0,02$ . Breddam, (2002) mesure en revanche des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  beaucoup plus faibles que Óskarsson et al. (1994) et mon étude, avec une moyenne de  $0,06 \pm 0,01$  ( $n=3$ ).

Afin de comparer l'état d'oxydation entre deux points chauds, les données d'Hawaii sont reportées dans la figure 2.31-B sous forme d'histogrammes (Moore et Ault, 1963; Byers et al., 1985; Rhodes et Vollinger, 2005). Dans ces études, la teneur en FeO est également mesurée par méthode chimique en volumétrie. Byers et al. (1985) analysent le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour des compositions de basaltes tholéitiques, transitionnels à alcalins, et mesurent des rapports plus élevés pour les basaltes alcalins ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0,14$  à  $0,18$  pour les basaltes alcalins contre  $0,07$  à  $0,10$  pour les basaltes tholéitiques à transitionnels). Rhodes et Vollinger (2005) analysent des verres basaltiques d'une coulée et montrent que le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  diminue en fonction de la distance avec l'évent. Les moyennes obtenues sur les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans ces études fluctuent de  $0,11$  à  $0,13$  et sont donc également proches de la moyenne obtenue dans mon étude sur le point chaud de l'Islande. Cette variation de l'état d'oxydation est peu contrainte, seules trois hypothèses sont émises sur l'ensemble des études: 1) une hétérogénéité de source et/ou de fusion, 2) la cristallisation de minéraux comportant du  $\text{Fe}^{2+}$  (olivine) ou 3) le dégazage du  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  avec comme conséquence l'augmentation du rapport de fer. Ces différentes hypothèses vont être discutées dans la prochaine section.



## 2.3.6. Évolution du rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ en fonction des processus de pétrogenèse

### 2.3.6.1 La cristallisation fractionnée

Un des processus, important, de pétrogenèse responsable de la variabilité et l'évolution géochimique des laves en générale est la cristallisation fractionnée. L'effet de la cristallisation sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  peut être importante du fait de l'incorporation du  $Fe^{2+}$  par l'olivine générant ainsi des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  plus élevés. La cristallisation fractionnée d'oxydes tel que la magnétite peut entrainer, contrairement à l'olivine et la chromite dans les laves tholéïitiques, une diminution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  par l'incorporation du  $Fe^{3+}$  dans l'oxyde.

Un des prérequis pour évaluer le processus de cristallisation fractionnée en système fermé (pas d'échange d'oxygène), est la nécessité d'avoir une suite magmatique issue d'un même liquide primaire. Étant donné que seuls deux échantillons ont des concentrations en MgO inférieures à 8 pds.% il est clairement difficile de déterminer une véritable suite magmatique. La course de cristallisation (en système fermé) du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du MgO de l'échantillon le plus primaire (MgO à 11,50 pds.%) est déterminé à partir du code hBasalt (Bézos et al., 2009), et permet de confirmer que ne n'avons pas d'échantillons issus d'une même suite magmatique (Figure 2.33). Tout comme observé sur l'étude des MORB, aucune relation ne se dessine entre l'état d'oxydation et le MgO. Pour un MgO fixé à 8 pds.%, le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  varie de 0,09 à 0,14. L'échantillon ayant un rapport élevé à 0,18 (Ice12-68) n'est pas ou très peu affecté par la cristallisation fractionnée de l'olivine, étant donné la concentration importante en MgO (9,17 pds.%). Étant donné l'incertitude liée aux conditions de cristallisation fractionnée (système fermé ou ouvert à l'oxygène), les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des échantillons de l'Islande ne sont pas corrigés de la cristallisation fractionnée dans les prochaines discussions.

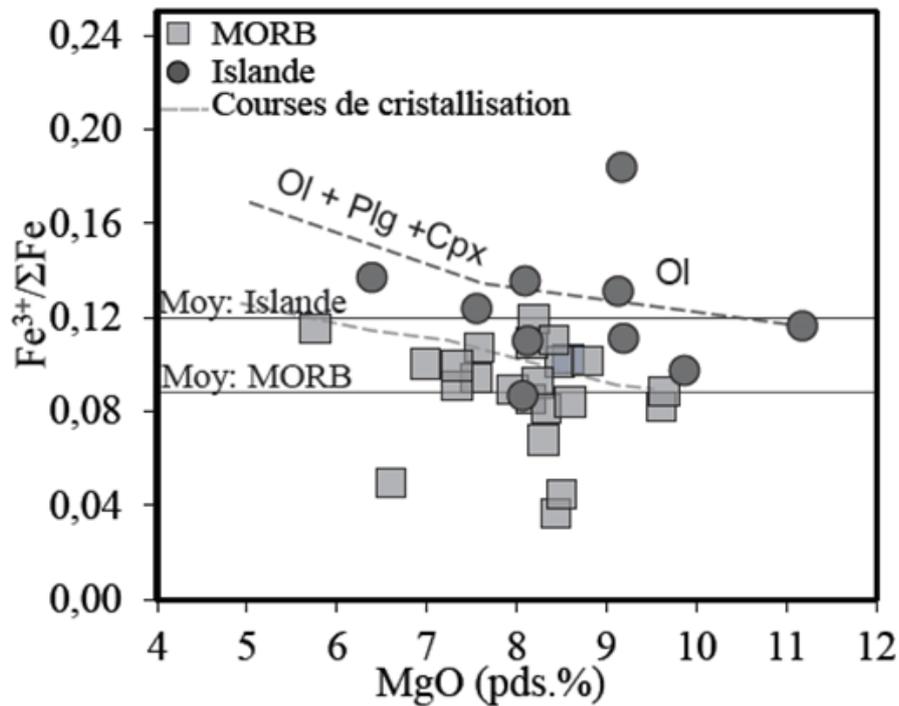


Figure 2.33 Évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du MgO pour les échantillons de type MORB (carrés) et de l'Islande (cercles) de mon étude. Les traits pleins représentent les moyennes obtenues dans cette étude pour les deux contextes géodynamiques. Les traits pointillés représentent l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour le liquide le plus primaire des échantillons MORB (pointillé gris clair) et de l'Islande (pointillé gris foncé). Les courses de cristallisation fractionnées sont établies avec l'utilisation des coefficients de partage suivant:  $D_{\text{ol}} = 0,00001$ ;  $D_{\text{plg}} = 0,0001$ ;  $D_{\text{cpx}} = 0,45$  (Cottrell et Kelley, 2011).

### 2.3.6.2. Dégazage des volatils

#### *a. Concentration en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et S dissous dans les échantillons*

Comme mentionné précédemment, les éruptions sous-glaciaires permettent avec le choc thermique entre le magma et la glace d'effectuer une trempe rapide des laves. Ainsi, les concentrations en volatils dissous dans le magma lors de cette trempe sont plus ou moins préservées. Contrairement aux dorsales océaniques, les éruptions ont eu lieu en surface en présence d'une épaisseur de glace importante de l'ordre de plusieurs centaines à plusieurs milliers de mètres (Jull et McKenzie, 1996; Schopka et al., 2006). Ainsi, la saturation des verres basaltiques par rapport aux éléments volatils est probablement atteinte, engendrant un dégazage d'une partie de leurs volatils.

Plusieurs études ont montré que H<sub>2</sub>O se comporte comme un élément incompatible pendant la cristallisation fractionnée similaire au K<sub>2</sub>O et Ce (Danyushevsky et al., 2000 ; Nichols et al., 2002). Dans la figure 2.34-A, je présente les données en H<sub>2</sub>O dissous en fonction de la concentration en K<sub>2</sub>O pour mon étude (MORB et OIB) en comparaison avec les données de la ride et de la péninsule de Reykjanes sur des verres de pillows lava (Nichols et al., 2002). Comme pour les MORB, des données d'inclusions vitreuses d'éruptions récentes du Lakagigar en 1783 et du Fimmvörðuháls en 2010 sont représentées pour définir les liquides non dégazés (Métrich et al., 1991; Moune et al., 2012). La corrélation positive entre le K<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O dans les échantillons de MORB et les inclusions vitreuses permet de confirmer le comportement incompatible de l'H<sub>2</sub>O et de définir un rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O pour les échantillons non dégazés en H<sub>2</sub>O de 1,60.

Les concentrations les plus élevées en H<sub>2</sub>O pour le point chaud de l'Islande atteignent près de 1 pds.% (Figure 2.34-A). L'ensemble des résultats définit plusieurs tendances avec des rapports H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O variant de 0,11 à 3,50.

Les concentrations en H<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O pour les échantillons étudiés varient de 0,07 à 0,49 pds.% et de 0,09 à 0,44 pds.% respectivement et définissent deux tendances. Une partie des échantillons (n=5) ont un rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O proche de 1,60, égal au rapport décrit par les inclusions vitreuses. Nous pouvons donc considérer que ces échantillons n'ont pas dégazé vis-à-vis d'H<sub>2</sub>O. Une autre partie des échantillons définit un faible rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O de 0,11 qui peut être expliqué par le dégazage en H<sub>2</sub>O (Nichols et al., 2002). À noter qu'un échantillon (Ice12-75) présente un rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O élevé, supérieur à celui des inclusions vitreuses et MORB, de 3,4. Cet échantillon est décrit dans la section précédente comme appauvri en éléments incompatibles, tel que le K<sub>2</sub>O, en comparaison avec les autres échantillons. Ce fort rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O peut-être lié à une source différente, plus appauvrie.

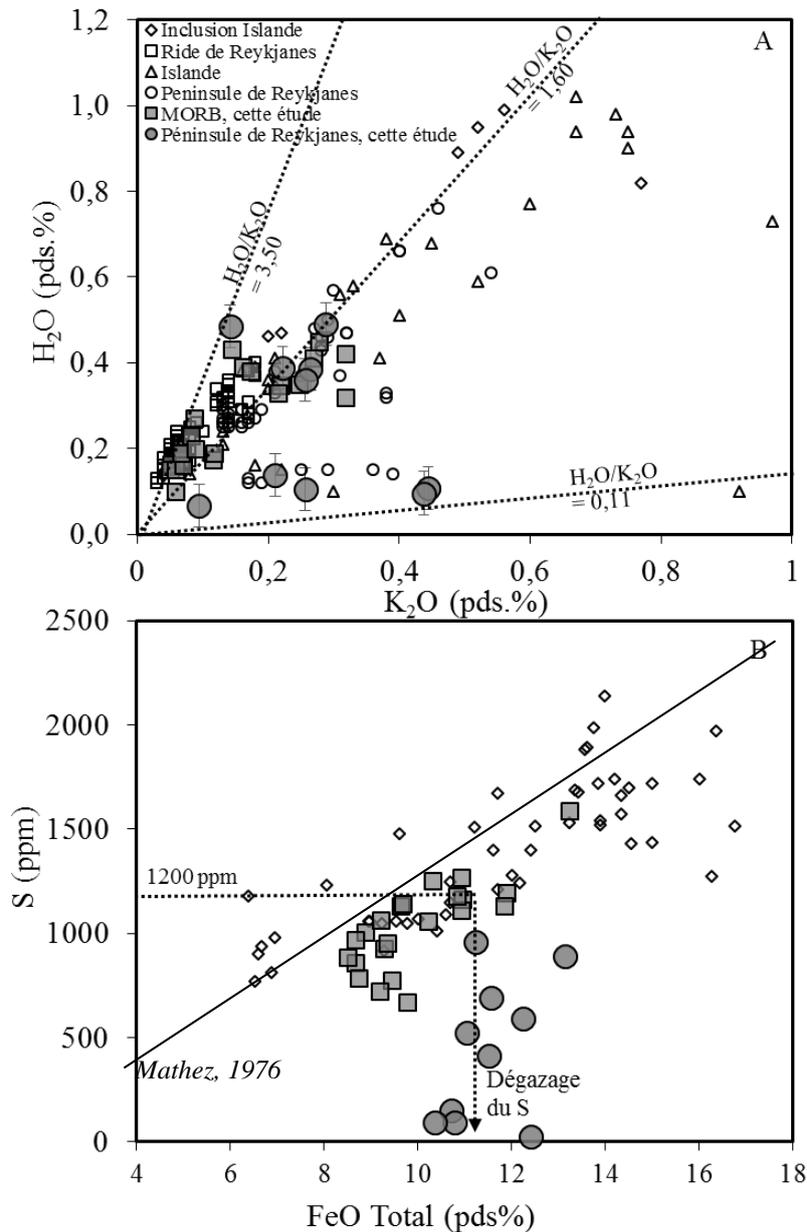


Figure 2.34 : (A)  $H_2O$  en fonction de  $K_2O$  et (B) S en fonction du FeO total. Données pour les inclusions : Métrich et al. (1991); Thordarson et al. (1996) et Moune et al. (2012). Le trait noir définit la relation entre le S et le FeO Total décrite par Mathez (1976).

Les données en soufre des échantillons de MORB et des inclusions vitreuses du point chaud de l'Islande sont présentées dans la figure 2.34-B et définissent une corrélation positive avec le FeO Total. Cette corrélation, décrite dans l'étude de Mathez, (1976) représente la droite de saturation en soufre dans les magmas. Les concentrations en soufre des échantillons de mon étude varient de 26 à 958 ppm pour des teneurs en FeO total de 10,40 à 13,10 pds. % (Figure 2.34-B). Ils montrent un comportement différent que celui décrit pour les MORB et inclusions vitreuses en se plaçant

perpendiculairement à la tendance décrite par Mathez, (1976). Ce comportement est caractéristique du dégazage du soufre durant la mise en place des magmas vers la surface.

Les verres basaltiques de pillows lava du point chaud Islandais analysés dans cette étude ont donc dégazé en H<sub>2</sub>O, S et CO<sub>2</sub>, puisque ce dernier n'a pas été détecté lors des analyses en spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier (FTIR). Il est donc indispensable de voir l'effet du dégazage sur l'évolution du rapport d'oxydation du fer.

### *b. Influence du dégazage sur le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$*

Avant de regarder l'effet du dégazage sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , il est nécessaire de le quantifier. La quantification du dégazage en H<sub>2</sub>O est effectuée en prenant un rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O de 1,60 (correspondant à la moyenne des échantillons non dégazés définie par les MORB et des inclusions vitreuses de l'Islande). Ainsi, en moyenne, les échantillons ont dégazé près de 38% en H<sub>2</sub>O avec des variations de 0 à 86% (Figure 2.35-B).

Le dégazage du soufre est calculé en fonction de la corrélation entre le soufre et le FeO Total décrite par les MORB et les inclusions vitreuses, en prenant un rapport S/FeO de 0,015 (Mathez, 1976). Après calcul, la teneur initiale moyenne en soufre des échantillons est de 1725±130 ppm (1σ) avec des variations de 1556 à 1971 ppm. Le calcul du taux de dégazage indique que les échantillons ont perdu entre 43 et 99 % de leur soufre (Figure 2.35-D). L'évolution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction du dégazage de H<sub>2</sub>O et S est présentée dans la figure 2.35. Pour mémoire, le dégazage de H<sub>2</sub>O (OH<sup>-</sup>) va oxyder les laves dans certaines conditions ( $\Delta FMQ < 1$ ), tandis que le dégazage du soufre a un effet contraire de réduction du rapport (section 2.2.5.2). Le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de nos échantillons correspondant à des fortes concentrations en MgO (généralement supérieur à 8pds.%) on peut considérer que ce rapport est proche du liquide primaire. L'évolution du  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction du dégazage nous montre que celui-ci n'a pas d'influence sur l'état d'oxydation des laves. De plus, le verre basaltique le plus oxydé est aussi le plus dégazé en soufre, or le dégazage du soufre tend à diminuer le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  (Rhodes et Vollinger, 2005 et equ. 1.13). L'influence du dégazage ne modifie pas de façon significative le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de nos échantillons OIB.

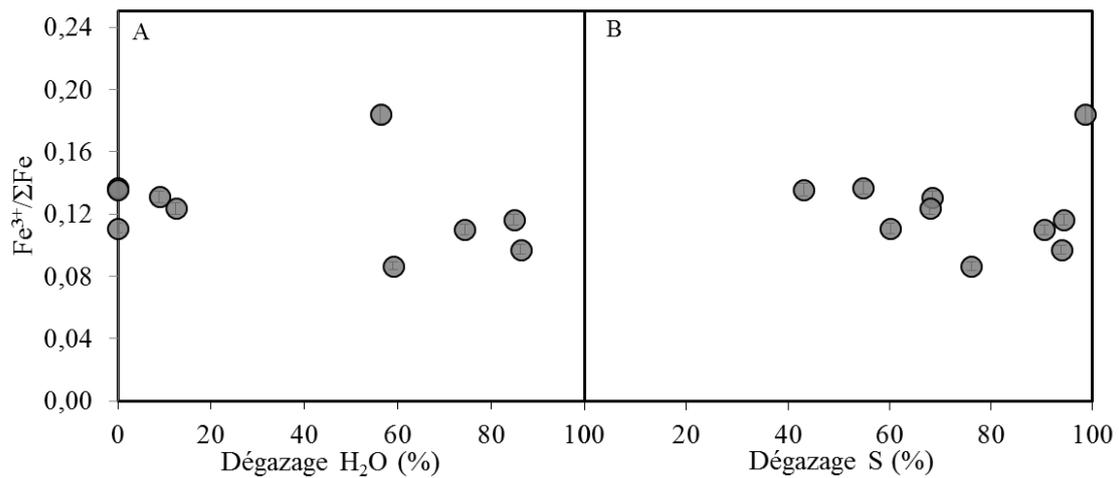


Figure 2.35 : Évolution du rapport de fer en fonction des teneurs en volatils dissous dans les échantillons en (A) H<sub>2</sub>O et (B) S. (C) et (D) représente le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction du dégazage calculé en H<sub>2</sub>O et S respectivement calculé selon le rapport H<sub>2</sub>O/K<sub>2</sub>O et une teneur en soufre initiale de 1200 ppm.

### 2.3.6.3. Processus de source et influence du composé enrichi

Les échantillons du point chaud de l'Islande sont plus enrichis que les échantillons de dorsale océanique avec des rapports Nb/Zr et  $(La/Sm)_N$  de 0,11 à 0,19 et 1,02 à 2,25 respectivement contre 0,011 à 0,08 et 0,36 à 1,31 pour les MORB (Figure 2.30 et 2.36). La figure 2.36 montre que l'enrichissement de la source des OIB par rapport aux MORB n'influence pas significativement le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

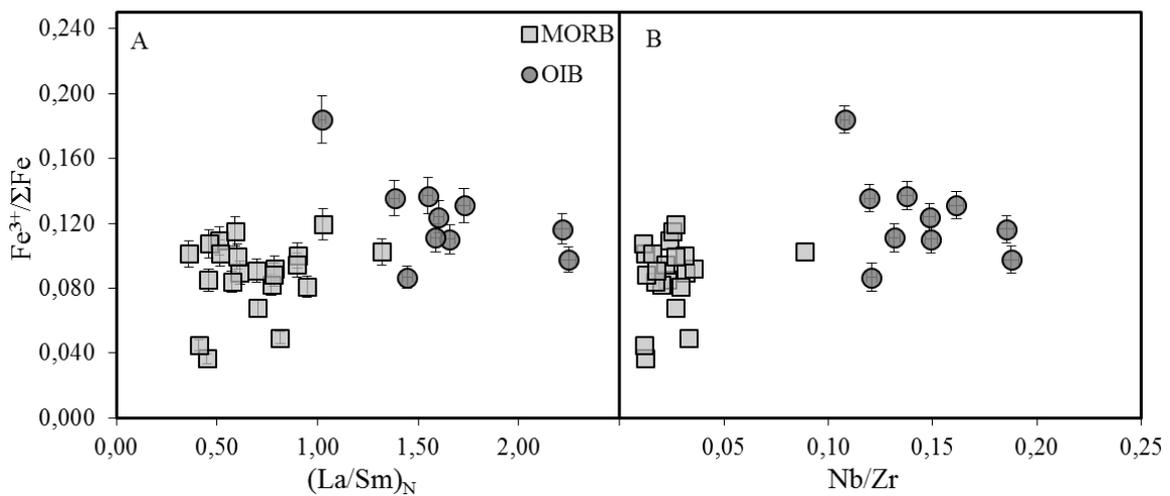


Figure 2.36: Représentation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction des rapports A)  $(La/Sm)_N$  normalisés aux chondrites et B) Nb/Zr.

Comme je l'ai décrit dans la section 2.4.2., la géochimie des laves de la péninsule de Reykjanes peut être expliquée par l'influence d'un recyclage, dans le panache mantellique, d'une ancienne croûte océanique altérée. Ce recyclage doit se traduire théoriquement par des rapports Ce/Pb élevés. Afin d'observer l'influence de ce recyclage sur l'état d'oxydation des laves de l'Islande, la figure 2.37 représente le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du Ce/Pb. On observe que l'augmentation du rapport Ce/Pb n'est pas corrélée avec les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des échantillons. Il semble donc, que le recyclage d'une croûte océanique altérée dans le panache du point chaud de l'Islande ne modifie pas significativement l'état d'oxydation des laves.

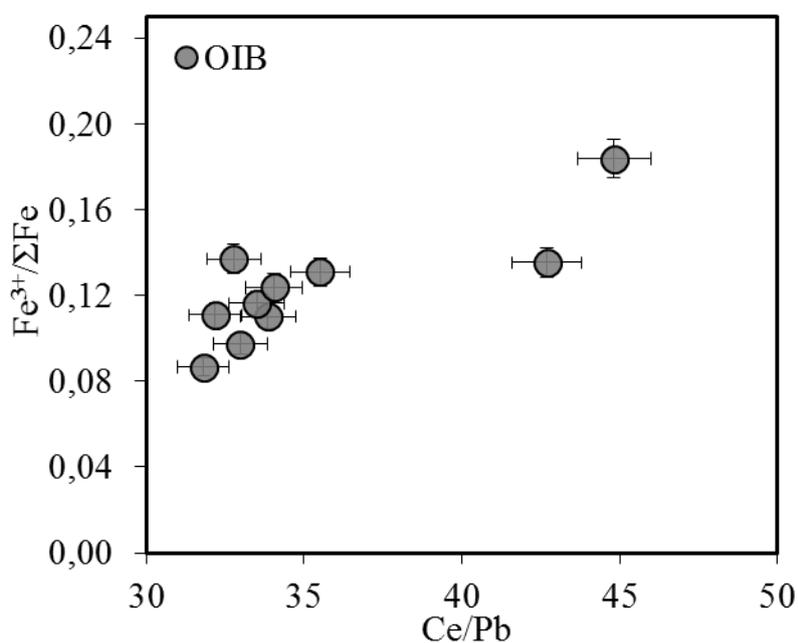


Figure 2.37 : Évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  en fonction du rapport Ce/Pb caractéristique du recyclage de la croûte océanique dans le panache mantellique.

Cette première observation est à confirmer par l'analyse de nombreux autres échantillons caractérisés par un enrichissement en éléments traces incompatibles comme par exemple, la zone hors rift de Snæfellsness (Sigmarsson et Steinthórsson, 2007).

## 2.4. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de caractériser l'état d'oxydation des magmas en contexte extensif et intra-plaque. Ces deux contextes, qui prennent leur source dans deux réservoirs de compositions chimiques radicalement différents, montrent dans le cas des échantillons MORB des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  qui varient de 0,04 à 0,12 avec une moyenne de  $0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ). Dans le contexte intra-plaque, l'analyse de 10 échantillons de la péninsule de Reykjanes située sur le point chaud de l'Islande montre des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  plus élevés de 33% en moyenne que les MORB avec une variation de 0,09 à 0,18 pour une moyenne de  $0,12 \pm 0,03$  ( $1\sigma$ ). Le calcul de la fugacité en oxygène (notée  $f_{O_2}$ ) donne des  $\Delta FMQ$  -1.30 pour les MORB et -0.35 pour les OIB.

Sur ces deux contextes géodynamiques, aucune corrélation n'est observée entre la variation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  et les processus de pétrogenèses tels que la cristallisation fractionnée, le dégazage ou l'hétérogénéité de source.

## **Chapitre 3 : Processus d'oxydation du manteau terrestre: implication des zones de subduction**

### 3.1 Introduction

Nous avons proposé dans le chapitre précédent, que l'état d'oxydation des laves de point chaud (Islande) soit légèrement plus élevé que celui mesuré dans les MORB (moyenne du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0,09 pour les MORB et 0,12 pour les OIB). Cette augmentation de l'état d'oxydation pourrait être connectée aux hétérogénéités présentes dans les panaches mantelliques et probablement donc connectées aux processus de recyclage qui se produisent depuis plusieurs milliards d'années aux zones de subduction (Hofmann et White, 1982). On sait en effet que les zones de subduction sont le lieu de recyclage et de transfert d'éléments oxydés dans le manteau (Lécuyer et Ricard, 1999; Frost et McCammon, 2008; Kelley et Cottrell, 2009, 2012). Le fer notamment, contenu initialement dans la lithosphère océanique, va au cours du temps interagir avec l'eau de mer et s'oxyder. Lécuyer et Ricard (1999) estiment ainsi que le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans la croûte océanique altérée entrant en subduction varie entre 0,16 et 0,20. La subduction de sédiments plus ou moins oxydés est potentiellement une autre voie de recyclage pour le  $\text{Fe}^{3+}$  de même que la serpentinitisation du manteau lithosphérique (Andréani et al., 2013, Debret et al., 2014). D'autre part, les fluides (aqueux ou liquides silicatés) libérés lors de la déshydratation et/ou de la fusion des sédiments et de la lithosphère océanique sont des agents oxydants à considérer dans les zones de subduction (Parkinson et Arculus, 1999 ; Kelley et Cottrell, 2009, 2012 ; Evans et al., 2012 ; Debret et al., 2014).

L'étude de l'état d'oxydation dans des laves d'arcs est très délicate, étant donné que les éruptions sont émises à la surface et que le dégazage syn- et post-éruptif ainsi que l'altération ou la cristallinité des laves peuvent altérer leur état d'oxydation (Christie et al., 1986). Cependant plusieurs études basées sur des approches différentes s'accordent pour établir que les magmas d'arcs sont plus oxydés que les magmas émis en contexte d'accrétion océanique (Wood et al., 1990 ; Carmichael, 1991 ; Ballhaus, 1993). Cela a été confirmé récemment par les travaux de Kelley et Cottrell (2009 et 2012). Ces auteurs ont évalué, dans le système de subduction des Mariannes, l'état d'oxydation des laves d'arcs via l'analyse du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par XANES dans les inclusions vitreuses contenues dans les olivines. Les résultats obtenus dans leur étude montrent que les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  mesurés dans les laves du volcan Agrigan varient de 0,22 à 0,28 se traduisant par des écarts de fugacité en oxygène entre basaltes d'arc et MORB de +1 à +1.5 unités log par rapport au tampon de référence FMQ.

Les bassins arrière-arc sont des zones plus propices pour étudier l'influence d'une zone de subduction sur la chimie du volcanisme associé. En effet, la lithosphère traversée par les magmas est de nature basaltique et non andésitique ou dacitique comme dans le cas des arcs, la fusion partielle s'opère dans un cadre proche de celui d'une dorsale océanique (dont nous connaissons maintenant bien le mode de fonctionnement), et nous avons les divers composants de subduction présents aux arcs qui s'expriment aussi dans ce contexte. En effet la composition chimique de laves de basaltes des bassins

arrière-arcs (BABB) est très variée, allant des laves de type MORB aux laves d'arcs. Le premier bassin arrière-arc décrit fut celui derrière la zone de subduction des Iles Sandwich Sud dans la mer de East-Scotia (Barker 1972; Hawkesworth et al., 1977; Saunders et Tarney 1979; Wilson 1989; Leat et al., 2000; Fretzdorff et al., 2002 et 2003). Depuis de nombreux autres bassins arrière-arcs ont été documentés : celui de Lau, des Mariannes, et de Manus (e.g : Stolper et Newmann 1994; Sinton et al, 2003; Taylor et Martinez 2003; Pearce et al., 2005; Kelley et al., 2006; Bezos et al., 2009; Beier et al., 2010).

Afin de comprendre le rôle des zones de subduction dans l'évolution de l'état d'oxydation du manteau terrestre, il est important de quantifier les variations de l'état d'oxydation du fer lors des processus naturels intervenant dans la genèse et le dégazage des basaltes dans ce contexte géodynamique. C'est pourquoi, j'ai analysé des verres basaltiques frais et aphyriques de bassins arrière-arc. Dans ce chapitre, je présente les premiers rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  obtenus sur des basaltes du bassin arrière-arc de East Scotia (ouest des îles Sandwich) associés à de nouvelles données de soufre et des compléments sur  $H_2O$ , majeurs ou traces ainsi que 14 nouveaux rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  déterminés sur des laves du bassin de Manus complétant les données obtenues par Sinton et al. (2003).

Après un rappel des caractéristiques géochimiques générales et des modèles proposés pour la genèse des basaltes des bassins arrière-arcs, la présentation de ces données complétées par celles de la littérature, me permettront de caractériser en détail les processus magmatiques (cristallisation, fusion partielle) ainsi que les sources à l'origine des laves du bassin de East Scotia. Les données acquises sur les échantillons du bassin de Manus seront simplement présentées à titre comparatif. Nous verrons qu'elles présentent des rapports de  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  plus oxydés que les basaltes de dorsale océanique et que ces rapports sont quantitativement reliés à des traceurs géochimiques de la subduction comme les teneurs en  $H_2O$  ou les rapports Ba/La. Nous discuterons enfin de la nature des agents oxydants dans les zones de subduction.

## 3.2. Caractéristiques géochimiques et genèse des magmas des bassins arrière-arcs

### 3.2.1 Caractéristiques géochimiques

De nombreuses études réalisées sur les laves de zones de subduction mettent en avant la contribution de plusieurs composants liés aux apports de la croûte océanique et des sédiments accumulés sur celle-ci (e.g: Arculus et Powel, 1986; Hawkesworth et al., 1993; Elliot et al., 1997; Class et al., 2000). L'apport de fluides de subduction via la déshydratation de la croûte océanique altérée et des sédiments dans le manteau sus-jacent contribue à l'abaissement de la température de fusion du manteau et favorise sa fusion. Ainsi, la majorité des laves d'arcs est caractérisée du point de vue géochimique par la contribution des fluides ou liquides silicatés issus de la déshydratation et/ou de la fusion directe de la croûte océanique altérée ou des sédiments. La déshydratation de la croûte océanique et des sédiments va être caractérisée par un enrichissement des laves d'arc en éléments mobiles LILE (Large Ion Lithophile Elements) tels que Rb, Ba, Pb et Sr et un appauvrissement en HFSE (High Field Strength Elements) tels que Nb, Ta, Ti, Zr, Hf. La fusion de la croûte océanique et/ou des sédiments est caractérisée par un enrichissement en HFSE dans les laves d'arcs.

Les bassins arrière-arcs présentent des environnements relativement simples, similaires aux dorsales océaniques, mais sont situés à proximité de zones de subduction. La composition géochimique des laves de bassins arrière-arcs varie donc des laves de type MORB aux laves d'arcs. La figure 3.1, ci-dessous, représente la variabilité géochimique des laves des quatre principaux bassins arrière-arcs en fonction des rapports  $(La/Sm)_N$  ( $N$ = normalisés aux chondrites) et Ba/Nb. Ces rapports sont utilisés, respectivement, pour distinguer l'enrichissement des laves et la contribution du composant de subduction caractérisé par des rapports Ba/Nb élevés. Sur cette même figure, sont reportés les échantillons de la dorsale océanique MAR située près des Açores caractérisés par de forts rapports  $(La/Sm)_N$  liés à la proximité d'un point chaud et permet d'observer l'enrichissement de la source.

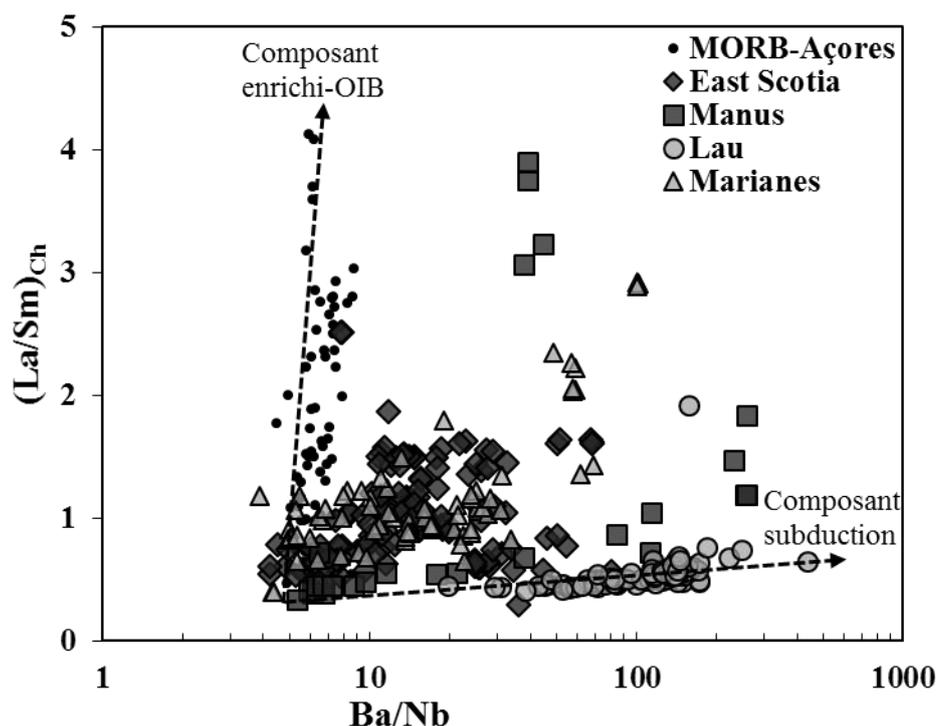


Figure 3.1 : Présentation de la variabilité du rapport  $(La/Sm)_{Ch}$  normalisé aux chondrites (Sun et McDonough, 1989) pour les bassins arrière-arcs d'East Scotia (losange), de Manus (carré), de Lau (rond) et des Mariannes (triangles). Les petits points noirs représentent les données de basaltes océaniques situés à proximité des Açores. Données: East Scotia: Leat et al. (2000 et 2004); Fretzdorff et al. (2002); Barry et al. (2006); Manus: Sinton et al. (2003); Beier et al. (2010); Lau: Bezos et al. (200) et Mariannes : Hawkins et al. (1990); Stolper et Newman (1994); Gribble et al. (1996, 1998); Kelley et Cottrell (2012).

Les laves des bassins arrière-arcs d'East Scotia et de Manus s'étendent sur l'ensemble des données avec des rapports  $(La/Sm)_N$  et  $Ba/Nb$  hétérogènes de 0,6 à 4 et d'un facteur 200 respectivement. Les laves du bassin de Lau sont les seules des quatre bassins à avoir un rapport  $(La/Sm)_N$  relativement constant similaire aux N-MORB mais avec une variation importante du composant de subduction. Les basaltes de bassins arrière-arcs portent donc l'empreinte à la fois de la fusion d'un manteau proche de la source des MORB à laquelle s'ajoute l'empreinte des processus liés au recyclage de la lithosphère océanique dans les zones de subduction. Ils deviennent dès lors d'excellents objets d'étude pour tenter d'approcher l'état d'oxydation du pôle « arc » dans leur pétrogenèse et discuter des relations entre processus d'oxydation du manteau terrestre et les apports de la subduction.

### 3.2.2. Modèles de fusions générant les magmas de bassins arrière-arcs

Les magmas des zones de subduction sont caractérisés par des concentrations en H<sub>2</sub>O élevées, issues de la déshydratation de la croûte océanique altérée, engendrant la fusion du manteau. Plusieurs études montrent des corrélations positives entre les concentrations en H<sub>2</sub>O de la source (noté H<sub>2</sub>O<sub>0</sub>) et le taux de fusion partielle (noté F) (c.f: Stolper et Newman, 1994; Kelley et al., 2006; Langmuir et al., 2006; Bezos et al., 2009). Cependant, le processus de fusion générant les laves des bassins arrière-arcs est encore débattu. Deux modèles sont généralement discutés dans les différentes études (Figure 3.2).

Le premier modèle consiste à ajouter de l'eau dans la source à température et pression constante (condition adiabatique et isobarique). L'augmentation de la concentration de l'eau dans la source va ainsi contribuer à l'augmentation du taux de fusion (Stolper et Newman, 1994; Hirschmann et al., 1999; Kelley et al., 2006). L'apport via la zone de subduction de fluides et notamment H<sub>2</sub>O dans des conditions adiabatiques et isobariques a pour conséquence de faire varier très faiblement les concentrations en Fe<sub>8</sub> (FeO Total des échantillons corrigé de la cristallisation fractionnée pour un MgO de 8 pds.%) sur les magmas (Figure 3.2-A; Langmuir et al., 2006; Bezos et al., 2009).

Le second modèle décrit dans l'étude de Langmuir et al. (2006) consiste en un processus de mélange entre un liquide hydraté et un liquide anhydre. Les deux liquides sont ainsi produits dans deux environnements différents. Le liquide anhydre est produit au niveau de la ride du bassin arrière-arc tandis que le liquide hydraté est lié à la contribution des fluides de subduction lors de la déshydratation de la croûte dans le manteau ambiant. Ces derniers liquides sont caractérisés par de faibles Fe<sub>8</sub>. Pour expliquer les faibles Fe<sub>8</sub> de ce liquide magmatique hydraté, la fusion doit s'effectuer à une pression d'équilibre inférieure à 12 kb avec un apport important en Na et K par le composant de subduction (Figure 3.2-B; Langmuir et al., 2006). Le mécanisme physique de ces deux modèles est délicat à déterminer, mais la figure 3.2 issue de l'étude de Langmuir et al. (2006) en illustre très bien l'idée générale.

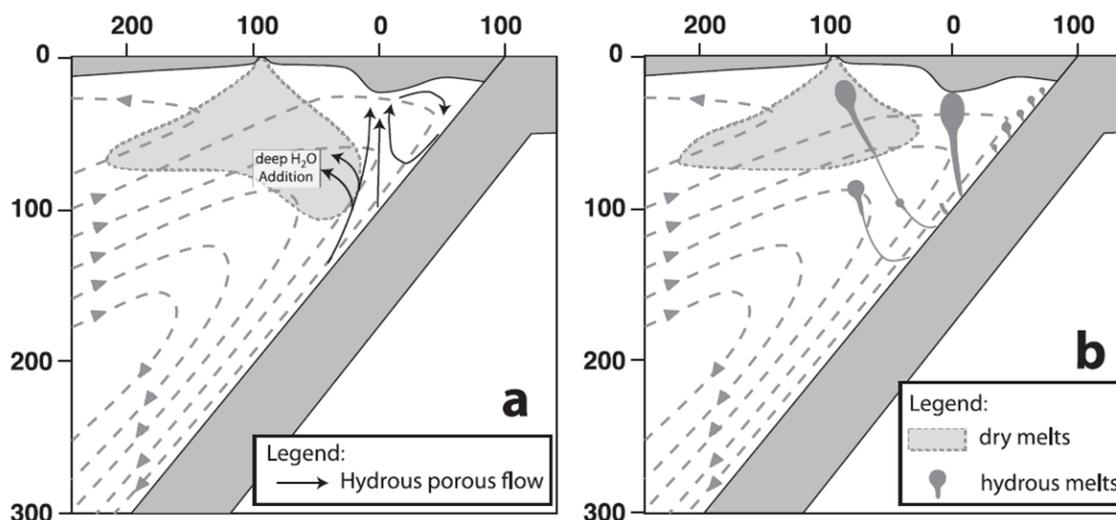


Figure 3.2: Schématisation des deux modèles de fusion partielle proposés pour expliquer la variabilité géochimique des laves des bassins arrière-arcs (d'après Langmuir et al., 2006).

Ainsi, dans le premier modèle, les magmas des bassins arrière-arcs sont formés par un unique système de fusion partielle, alors que le second modèle nécessite deux systèmes de fusions séparés.

Dans la figure 3.3 ci-dessous, sont présentées les variations en  $\text{Na}_8$  et  $\text{Fe}_8$  des basaltes des dorsales océaniques et des quatre principaux bassins arrière-arcs. La corrélation négative observée entre ces deux éléments, pour les échantillons de dorsales océaniques, est la conséquence des variations de température du manteau (chapitre 2 : section 2.5.3). Un manteau chaud, aura un fort taux de fusion partielle engendrant des fortes concentration en  $\text{Fe}_8$  et de faibles  $\text{Na}_8$ , ce dernier ayant un comportement incompatible lors de la fusion (Klein et Langmuir, 1987; Langmuir et al., 1992; Taylor et Martinez, 2003)

Les échantillons de bassin arrière-arc ont un comportement radicalement différent des MORB, puisque les échantillons se distribuent perpendiculairement à la corrélation décrite par ces derniers. De plus, les échantillons présentent des variations importantes en  $\text{Fe}_8$  de 7 à 12 pour le bassin de Manus et 9 à 5 pour le bassin d'East Scotia. La figure montre également que la température du manteau sous ces deux bassins est différente avec un manteau plus froid sous le bassin d'East Scotia que sous le bassin de Manus.

Ces fortes variations en  $\text{Fe}_8$  peuvent être expliquées par le modèle de Langmuir et al. (2006), où le liquide anhydre de type MORB a de fort  $\text{Fe}_8$  et le liquide hydraté de faible  $\text{Fe}_8$ . Ainsi, la géochimie des laves de bassins arrière-arcs correspond à un mélange entre ces deux liquides.

Dans la partie discussion (section 3.5), où je traiterai de l'état d'oxydation des BABB en fonction des différents processus de fusion partielle, j'utiliserai le modèle de fusion de Langmuir et al. (2006).

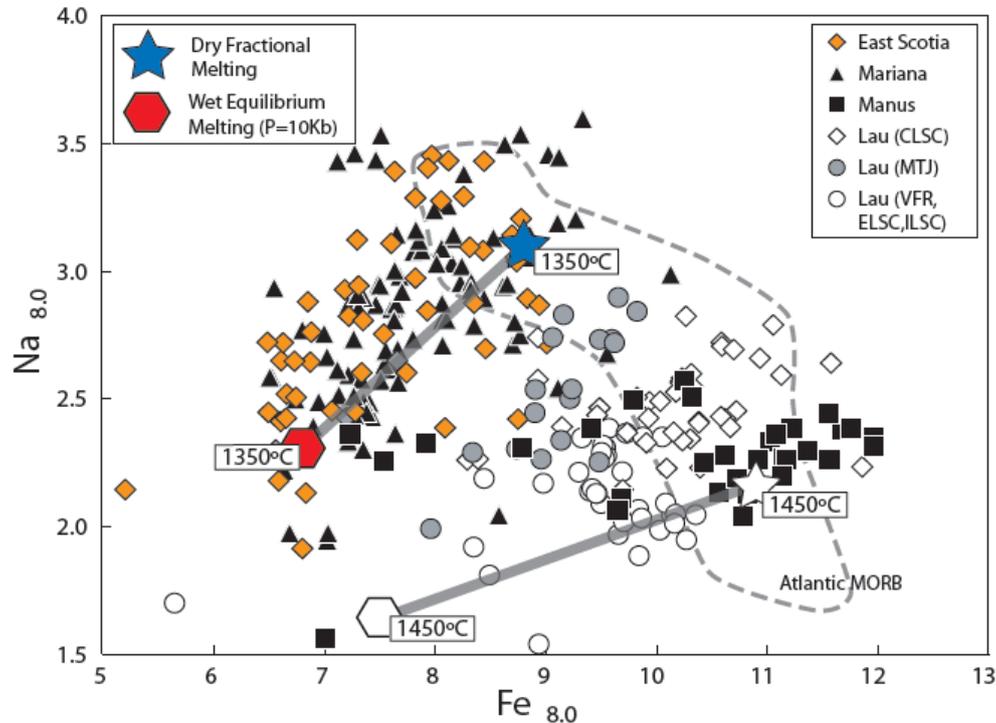


Figure 3.3: Variations en  $\text{Na}_{8.0}$  et  $\text{Fe}_{8.0}$  pour les quatre bassins arrière-arcs. Le champ en pointillés indique la répartition des MORB. Les étoiles et hexagones correspondent respectivement à un liquide anhydre et hydraté. Les traits grisés tracent le mélange entre ces deux liquides (modifié d'après Langmuir et al., 2006)

### 3.3 Échantillons et résultats

#### 3.3.1 Présentation des bassins étudiés et localisation des échantillons

##### 3.3.1.1. Le bassin arrière-arc d'East Scotia

Le bassin arrière-arc d'East Scotia est localisé au sud de l'océan Atlantique entre les plaques Sud-Américaine et Antarctique. La zone de subduction associée à ce bassin est la conséquence du plongement de la croûte océanique sud-Américaine et Antarctique (SAAR : South America-Antarctic Ridge) au niveau de la fosse des Îles Sandwich Sud. La plaque océanique est datée à 83 Ma au nord de la subduction avec une convergence de 67 mm/an et à 27 Ma au sud de la fosse avec une convergence de 79 mm/an (Livermore et al., 1997; Berry et al., 2006). Cette subduction située à quelques 2000 km à l'ouest des points chauds de Shona, Bouvet et Discovery a donné lieu à la formation de l'arc des Sandwich, composé de 11 îles volcaniques (Figure 3.4).

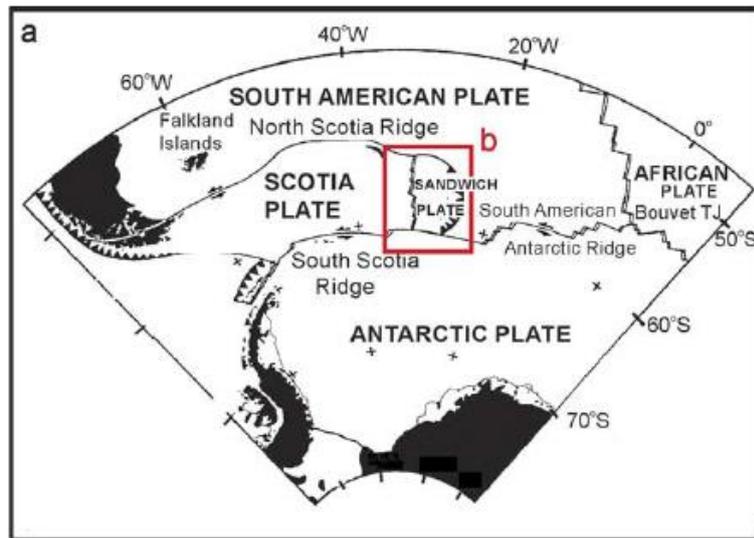


Figure 3.4: Localisation du bassin arrière-arc d'East Scotia et du point chaud de Bouvet (image extraite de Leat et al., 2000).

La particularité de la fosse de subduction est sa géométrie arquée et ses terminaisons nord et sud se ramifiant à des failles transformantes. Cette configuration implique une torsion du panneau plongeant à ses extrémités permettant un flux latéral du manteau de la plaque plongeante sous le bassin arrière-arc (Figure 3.5: Livermore et al., 1997 ; Leat et al., 2004).

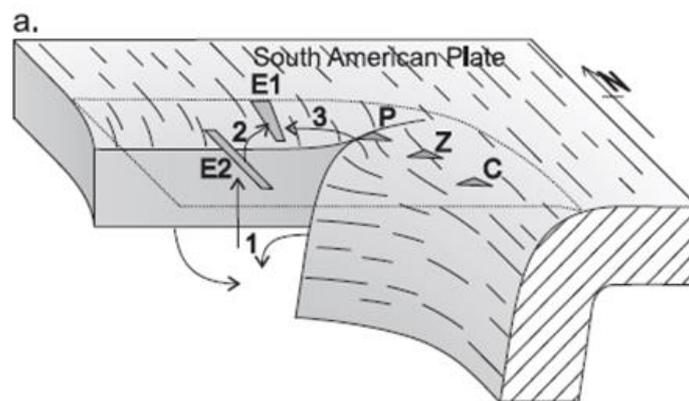


Figure 3.5: Schéma de la zone de subduction au niveau des îles Sandwich (d'après l'étude de Leat et al., 2004). E1 et E2 représente les segments 1 et 2 respectivement; P, Z et C correspondent aux volcans Protector Shoal, Zavadovski et Candlemas de l'arc des îles Sandwich.

La formation du bassin arrière-arc d'East Scotia est estimée entre 7 et 15 Ma (Livermore et al., 1997 ; Leat et al., 2004 ; Nerlich et al., 2013) et se situe entre 250 et 300 km de l'arc volcanique suggérant une grande influence de la subduction sur la source des laves de ce bassin. Le bassin arrière arc d'East Scotia a été étudié de nombreuses fois dès les années 70 (e.g : Hawkesworth et al., 1977 ; Tarney et

al., 1977 ; Saunders et Tarney, 1979). Sa ride est constituée de 10 segments notés E1 à E10 et répartis sur une longueur de 400 km.

Durant mon étude, j'ai analysé 41 échantillons de ce bassin distribués sur 8 des 10 segments (E2 à E9). Ces échantillons ont été obtenus avec les contributions de Christopher Beier et Phillip Leat. La répartition des échantillons le long de ce bassin arrière-arc est présentée dans la figure 3.6-A. Ainsi, 14 échantillons proviennent du segment E2, long de 70 km et étudié en détail par Leat et al. (2000). Parmi ces échantillons, cinq se situent hors axe de la ride, correspondant à la drague 158 (DR158-23, 24, 25, 26, 27). Les autres segments (E3 à E9) sont moins représentés avec un nombre d'échantillons à disposition compris entre 3 et 6. Les résultats présentés ci-après comprendront les données de la littérature pour les segments E2 à E9.

### 3.3.1.2. Le bassin arrière-arc de Manus

Le bassin arrière-arc de Manus se situe dans la mer de Bismarck au nord de la Papouasie-Nouvelle-Guinée. Il est entouré par les arcs volcaniques de Nouvelle Bretagne au sud et de Nouvelle Irlande à l'est. La géochimie des laves de Manus est influencée par la subduction d'une croûte océanique datée entre 24 et 44 Ma, la croûte Salomon, situé à l'avant de l'arc de Nouvelle Bretagne (Joshima et Honza, 1987; Beier et al., 2010). Ce bassin arrière-arc est constitué d'un système complexe de rides comprenant les rides EZT (Extensional Transform Fault) et MSC (Manus Spreading Center) situées à 275 km de l'arc. Deux autres segments ER et SR (Eastern and Southern Rift), plus jeunes (3 Ma) situés à quelques 150 km de l'arc composent ce bassin.

En utilisant des critères basés sur le comportement des éléments en traces (décrits ci-dessus), Sinton et al. (2003) subdivisent les laves du bassin arrière-arc de Manus entre les NMORB (MORB dit « normal »), les basaltes des bassins arrière-arcs (BABB), les basaltes des bassins arrière-arcs très enrichis (XBABB) et les arcs. Afin de comparer l'état d'oxydation des laves de ce bassin avec celui d'East Scotia, en s'affranchissant des biais inter-laboratoires, nous avons demandé à J. Sinton 14 échantillons représentatifs de cette gamme de composition. Ainsi, 4 échantillons de type MORB issus du segment MSC, 5 échantillons de type BABB positionnés sur les segments ER, SR et ETZ, 1 échantillon de type XBABB (MSC) et 4 échantillons de type arc (ER) sont à notre disposition pour notre étude. La répartition des échantillons est présentée dans la figure 3.6-B.

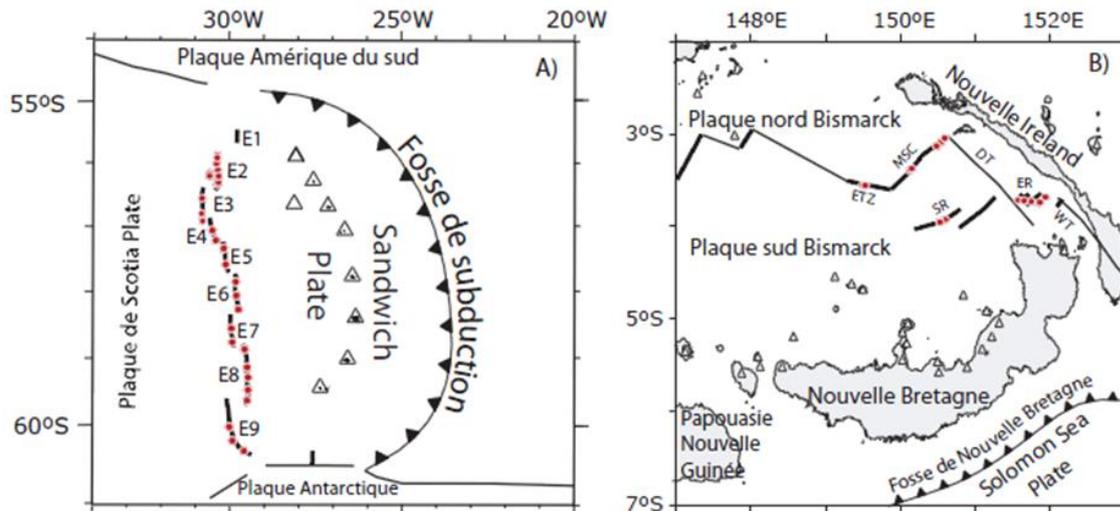


Figure 3.6: Localisation des différents segments et des échantillons analysés (point rouge) dans cette étude pour le bassin arrière-arc a) East Scotia et b) de Manus (modifié d'après la figure de Langmuir et al. 2006)

### 3.3.2 Caractéristiques géochimiques (majeurs, traces et isotopes) des magmas des bassins arrière-arc étudiés

#### 3.3.2.1. Présentation des données

Pour réaliser une analyse pétrogénétique complète de ces magmas, j'ai utilisé des données de la littérature et j'ai réalisé des analyses complémentaires lorsque cela était nécessaire et que le matériel à disposition le permettait (quantité de verre suffisante). La majorité des données en éléments traces, quelques données en éléments volatils et toutes les données isotopiques présentées ci-dessous sont issues des études de Leat et al. (2000) et Fretzdorff et al. (2002) pour le bassin d'East Scotia et de Sinton et al. (2003) et Beier et al. (2010) pour le bassin de Manus. Ces données seront représentées dans les figures ci-dessous par des symboles vides. Il est à noter que les données des études de Sinton et al. (2003) et Beier et al. (2010) sur les laves du bassin de Manus associent des analyses sur roches totales et sur verres. Toutes les données en éléments majeurs et en soufre présentées dans ce chapitre (table 3.1) ont été obtenues respectivement au LPG à Nantes par ICP-AES et à Brest par microsonde électronique durant cette étude. Quelques analyses complémentaires en éléments traces (6 échantillons d'East Scotia et 3 échantillons de Manus) et H<sub>2</sub>O (22 échantillons d'East Scotia et 3 échantillons de Manus) ont également été effectuées à Nantes par ICP-MS et FTIR. Toutes ces nouvelles données seront présentées par des symboles pleins dans les figures ci-dessous.

Echantillon	Zone/Type	Seg	Prof. (m)	Distance l'arc	Latitude (°S)	Longitude (°O)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Total	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Total	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe	ΔFMQ	H <sub>2</sub> O	S (ppm)
Bassin arrière-arc d'East Scotia																						
DR.158-23	North	E2	3000	200	56,12		54,58	1,90	15,75	10,71	7,85	0,18	3,55	7,43	4,17	0,75	0,35	100,37	0,19	0,78	1,84	325
DR.158-24	North	E2	3000	200	56,12		53,87	1,72	15,59	10,23	7,30	0,23	3,71	7,51	4,03	0,75	0,33	98,64	0,21	1,06	1,48	128
DR.158-25	North	E2	3000	200	56,12		52,86	1,53	16,29	9,58	6,91	0,17	4,44	8,43	3,73	0,78	0,28	99,17	0,20	0,90	1,83	108
DR.158-26	North	E2	3000	200	56,12		52,98	1,59	16,05	9,87	7,26	0,16	4,29	8,37	3,71	0,72	0,30	98,84	0,18	0,69	1,57	325
DR.158-27	North	E2	3000	200	56,12		53,11	1,46	16,33	9,50	6,93	0,17	4,50	8,70	3,51	0,84	0,29	99,30	0,19	0,78	1,65	186
WX7	North	E2	3106	200	56,19		50,69	0,87	17,65	7,66	5,76	0,13	7,38	12,01	2,57	0,35	0,13	100,85	0,16	0,29	2,00	290
WX10	North	E2	3476	200	56,36		51,21	1,09	17,19	8,61	6,73	0,14	8,16	11,51	2,81	0,34	0,15	101,93	0,13	-0,26	1,38	866
WX11	North	E2	3603	200	56,42		51,53	1,27	16,32	8,34	6,12	0,14	6,40	11,24	3,06	0,51	0,18	99,97	0,12	0,56	1,58	797
WX20	North	E2	3497	200	56,34		51,26	1,35	15,71	9,29	7,37	0,15	6,24	10,59	3,19	0,23	0,18	98,34	0,18	-0,54	0,88	953
WX22	North	E2	3204	200	56,21		51,95	1,18	16,98	8,61	6,52	0,15	6,45	10,80	3,12	0,41	0,19	101,05	0,16	0,22	1,86	637
WX27-1	North	E2	2687	200	56,07		52,41	1,54	16,09	9,93	7,48	0,17	4,91	9,15	3,82	0,44	0,25	99,78	0,16	0,33	1,87	425
WX28*	North	E2	2607	200	56,08		53,13	1,38	15,22	9,52	7,30	0,16	4,36	8,56	3,53	0,52	0,24	97,61	0,15	0,12	1,87	306
WX36	North	E2	3157	200	55,89		52,55	1,59	15,30	9,91	7,43	0,16	4,74	8,93	3,51	0,58	0,25	98,07	0,17	0,41	1,32	504
WX37	North	E2	3237	200	55,86		51,81	1,41	15,57	9,55	7,64	0,15	6,96	10,80	3,15	0,28	0,17	100,21	0,11	-0,69	1,11	1005
96.DS.1	North	E3	3880	215	56,54	30°43,7'	50,16	1,19	16,10	8,79	7,24	0,15	8,80	11,27	2,83	0,12	0,13	99,06	0,08	-1,34	0,24	861
96.DS.3	North	E3	3880	215	56,54	30°43,7'	51,07	1,51	15,67	9,78	7,87	0,16	7,85	10,99	3,05	0,17	0,16	100,05	0,11	-0,80	0,43	978
97.DS.1	North	E3	3949	215	56,78	30°44,0'	50,97	1,66	15,73	9,59	7,91	0,16	7,23	10,36	3,38	0,22	0,20	99,16	0,08	-1,36	0,43	951
98.DS.1	North	E3	3891	215	56,93	30°41,8'	50,30	1,36	16,28	9,11	7,23	0,15	7,25	10,87	2,84	0,42	0,16	99,66	0,12	-0,53	1,63	960
99.DS.1	Central	E4	3688	227	57,06	30°29,2'	51,47	1,13	17,45	7,63	5,72	0,13	6,61	9,63	2,70	0,89	0,19	99,46	0,17	0,43	2,25	155
99.DS.4	Central	E4	3688	227	57,06	30°29,2'	52,32	1,10	17,86	7,59	5,62	0,13	6,38	9,55	2,64	0,97	0,20	100,37	0,18	0,62	2,23	146
100.DS.1	Central	E4	4568	227	57,20	30°21,5'	50,64	1,42	15,69	9,29	7,56	0,16	7,62	10,72	3,04	0,20	0,15	98,89	0,10	-1,05	0,71	882
102.DS.1	Central	E5	4155	221	57,26	30°10,2'	52,34	1,38	16,20	9,56	7,73	0,16	6,33	10,04	3,23	0,22	0,15	100,41	0,10	-0,85	1,59	809
104.DS.3	Central	E5	3779	221	57,49	30°07,1'	51,96	1,61	15,72	9,89	8,04	0,16	7,12	10,59	3,35	0,18	0,19	100,59	0,10	-1,03	0,63	946
106.DS.1	Central	E6	3973	199	57,83	29°52,0'	50,12	1,63	15,33	10,44	8,63	0,17	7,92	10,96	2,88	0,10	0,15	99,03	0,08	-1,37	0,17	1068
106.DS.2	Central	E6	3973	199	57,83	29°52,0'	50,32	1,64	15,30	10,52	8,61	0,17	7,89	11,01	2,88	0,10	0,15	99,32	0,09	-1,12	0,19	1079
WX51	Central	E6	3264	199	57,67	29°53,9'	51,44	1,75	15,45	10,48	8,97	0,18	7,24	11,00	3,00	0,13	0,16	100,30	0,05	-2,61	0,36	1061
107.DS.1	Central	E6	3531	199	58,04	29°51,0'	48,96	1,30	16,66	8,80	7,46	0,15	8,18	11,21	3,38	0,14	0,14	98,44	0,06	-2,28	0,25	969
107.DS.3	Central	E6	3531	199	58,04	29°51,0'	51,06	1,32	15,69	10,00	8,16	0,16	8,57	11,90	2,42	0,15	0,13	100,88	0,09	-1,07	0,28	1032
108.DS.1	Central	E6	3999	199	58,33	29°51,6'	51,57	1,61	15,51	10,28	8,44	0,17	7,82	10,99	2,96	0,17	0,17	100,65	0,09	-1,24	0,24	1050
109.DS.1	South	E7	3636	210	58,61	29°57,7'	51,20	1,43	15,76	9,32	7,85	0,16	8,11	10,55	3,37	0,12	0,15	99,62	0,06	-2,01	0,21	961
109.DS.3	South	E7	3636	210	58,61	29°57,7'	50,49	1,51	15,57	10,21	8,25	0,17	8,36	11,29	2,71	0,17	0,15	100,02	0,10	-0,84	0,21	1053
110.DS.3	South	E7	3916	210	58,74	29°56,0'	50,99	1,78	15,43	10,25	8,53	0,17	7,41	10,12	2,88	0,26	0,20	98,97	0,08	-1,53	0,34	1165
WX56	South	E8	3587	145	58,83	29°37,2'	50,99	1,53	15,34	10,32	8,36	0,17	5,43	9,25	3,28	0,20	0,17	97,79	0,10	-0,83	1,96	883
WX59	South	E8	2816	145	59,28	29°30,6'	54,73	0,99	15,39	10,52	7,86	0,17	4,77	9,21	3,02	0,24	0,12	99,97	0,17	0,57	1,66	93
WX60	South	E8	2705	145	59,32	29°30,3'	53,08	1,14	15,97	10,13	7,71	0,17	4,73	8,56	3,10	0,18	0,12	97,93	0,15	0,37	1,60	153
WX61	South	E8	3148	145	59,42	29°30,0'	53,23	0,75	16,13	9,23	6,68	0,16	6,30	10,91	2,39	0,19	0,10	100,36	0,20	0,89	1,71	127
WX62	South	E8	3764	145	59,62	29°33,0'	51,11	0,73	16,69	8,22	6,39	0,14	7,68	12,36	2,20	0,11	0,08	100,77	0,14	-0,17	2,12	362
WX67	South	E9	2694	133	60,05	29°58,2'	50,77	1,81	15,57	9,92	8,38	0,16	6,67	9,99	3,54	0,51	0,26	98,81	0,06	-2,15	0,44	1079
WX68	South	E9	2817	133	60,20	29°52,2'	50,17	1,54	14,84	10,18	8,34	0,17	7,01	10,63	3,25	0,30	0,19	97,79	0,09	-1,22	0,31	1138
WX69	South	E9	3259	133	60,33	29°42,6'	50,60	1,47	15,72	9,53	7,99	0,16	7,19	10,56	3,28	0,37	0,19	98,61	0,07	-1,89	0,34	984
Bassin arrière-arc de Manus																						
14-6*	A1	ER	1853	174	-3,7	152°17'	52,01	0,56	16,59	9,59	6,22	0,15	6,02	11,03	2,67	0,43	0,10	100,24	0,34	2,54	0,84	109
15-2*	A2	ER	1863	174	-3,8	151°98'	52,95	0,38	13,67	10,07	6,51	0,15	7,29	11,3	1,9	0,9	0,19	100,64	0,37	2,81	1,05	66
16-14	A6	ER	2023	174	-3,7	151°87'	52,94	0,57	16,06	8,43	5,61	0,14	5,85	9,82	2,77	0,82	0,18	98,31	0,26	1,65	1,35	75
17-4	A9	ER	1773	174	-3,7	151°64'	65,08	0,69	13,57	5,38	3,80	0,14	1,14	3,35	4,66	1,58	0,16	96,97	0,22	1,13	1,63	17
18-3	Be	ER	2655	174	-3,7	151°46'	50,79	0,44	16,59	8,50	6,10	0,14	8,04	12,52	1,80	0,25	0,08	99,10	0,20	0,92	0,62	110
20-3	Bs	SR	2063	174	-3,8	150°69'	51,35	0,62	16,08	8,69	6,40	0,15	8,05	12,60	1,99	0,24	0,09	100,60	0,18	0,59	1,43	298
21-2	Bs	SR	2433	174	-3,8	150°50'	50,11	0,65	15,91	9,21	7,00	0,15	8,27	12,04	1,98	0,18	0,09	98,62	0,16	0,23	0,73	674
31-1	B	ETZ	2160	274	-3,50	149°25'	50,19	1,46	14,44	12,62	9,70	0,21	7,22	11,61	2,63	0,12	0,14	100,11	0,15	0,10	0,41	1315
31-8	B	ETZ	2160	274	-3,50	149°25'	50,83	0,35	15,56	7,92	5,92	0,14	9,32	13,56	1,44	0,06	0,06	98,61	0,17	0,37	0,42	429
36-2*	M1	MCS	2160	274	-3,45	149°96'	49,94	0,95	14,72	10,90	8,61	0,17	8,36	12,51	2,18	0,05	0,07	99,64	0,13	-0,20	0,51	945
36-4	X2	MCS	2160	274	-3,45	149°96'	54,73	0,82	16,52	8,14	5,88	0,13	4,85	8,93	3,40	0,61	0,25	99,39	0,20	0,87	1,67	105
45-3	M2	MCS	2620	274	-3,07	150°45'	61,17	1,15	10,48	14,17	11,63	0,26	0,76	5,22	3,84	0,29	0,34	98,19	0,09	-0,90	1,73	586
46-2	M2	MCS	2535	274	-3,03	150°50'	51,61	2,39	11,24	19,66	15,15	0,29	2,91	7,92	3,02	0,13	0,31	98,86	0,14	0,43	0,86	1979
47-1	M2	MCS	2553	274	-3,08	150°56'	50,84	1,68	12,82	15,54	12,74	0,25	5,54	9,95	2,61	0,09	0,15	99,00	0,09	-0,96	0,79	1630

Table 3.1: Résultats obtenus par ICP-AES pour les éléments majeurs sur les bassins arrière-arc d'East Scotia et de Manus. Le FeO est déterminé par titration, et les teneurs en volatils H<sub>2</sub>O et S sont déterminées par FTIR et microsonde électronique respectivement.

\*Données issues de l'étude de Sinton et al., 2003

Echantillon	DR158-23	DR158-24	DR158-25	DR158-26	DR158-27	WX10	15-2	31-8	45-3
Bassin	East Scotia						Manus		
Eléments traces (ppm)									
Sc	26	25	28	28	29	35	37	39	21
V	307	285	287	291	286	231	282	239	13
Cr	5	13	33	25	31	290	46	398	3
Co	26	27	26	26	26	43	37	39	12
Ni	6	17	24	20	22	122	23	121	3
Cu	31	42	56	49	60	75	110	94	16
Zn	91	159	86	85	79	75	69	50	175
Ga	19	19	18	18	18	18	13	12	22
Rb	15	15	16	15	19	8	16	1	4
Sr	234	238	264	263	295	223	630	90	91
Y	38	38	32	34	31	28	11	11	119
Zr	152	149	125	128	121	94	29	17	353
Nb	12,3	12,1	9,2	10,3	8,8	6,2	0,5	0,6	5,0
Cs	0,28	0,31	0,32	0,29	0,44	0,13	0,39	0,03	0,08
Ba	181	225	211	183	242	94	200	18	51
La	12	12	11	10	10	6	5	1	9
Ce	27	27	25	24	24	15	11	4	28
Pr	3,8	3,9	3,5	3,5	3,4	2,2	1,56	0,54	5,47
Nd	18	18	16	16	16	11	7	3	30
Sm	4,97	4,85	4,29	4,41	4,24	3,27	1,91	0,82	10,05
Eu	1,73	1,67	1,47	1,52	1,47	1,22	0,66	0,33	3,11
Gd	6,08	5,93	5,20	5,42	5,03	4,18	2,10	1,24	13,82
Tb	1,03	0,98	0,85	0,88	0,83	0,73	0,31	0,23	2,57
Dy	6,47	6,13	5,41	5,49	5,18	4,67	1,89	1,71	17,44
Ho	1,37	1,30	1,16	1,15	1,10	0,99	0,40	0,40	3,73
Er	3,90	3,77	3,25	3,34	3,10	2,88	1,10	1,18	12,57
Yb	3,64	3,53	3,08	3,16	2,98	2,66	1,12	1,27	12,02
Lu	0,57	0,54	0,50	0,48	0,45	0,42	0,18	0,20	1,70
Hf	3,62	3,46	3,02	3,02	2,84	2,35	0,86	0,50	8,61
Ta	0,68	0,65	0,53	0,57	0,50	0,37	0,04	0,04	0,30
Pb	1,62	5,25	2,74	1,90	2,63	0,83	3,43	0,35	1,37
Th	1,27	1,42	1,61	1,18	1,41	0,60	0,58	0,14	0,51
U	0,36	0,38	0,35	0,32	0,37	0,17	0,36	0,06	0,18

Table 3.2: Analyses des éléments traces effectuées par ICP-MS, pour quelques échantillons des bassins arrière-arc d'East Scotia et de Manus

### 3.3.2.2. Composition en éléments majeurs et traces et compositions isotopiques.

Je présente ci-dessous succinctement les données en majeurs, traces et compositions isotopiques des magmas étudiés qui sont par ailleurs discutées en détail dans les travaux cités ci-dessus. Les variations en éléments volatils ( $H_2O$  et S) des échantillons de ces deux bassins seront essentiellement présentées dans la partie discutant des processus de dégazage (Section 3.5.2).

#### *a. Les compositions en éléments majeurs*

Les concentrations en  $SiO_2$  varient de 49 à 69 pds.% dans le bassin d'East Scotia et de 47,2 à 66,8 pds% dans le bassin de Manus pour des variations en MgO de 10,5 à près de 1,5 pds%. À l'exception de quelques échantillons, toutes les laves d'East Scotia ont des concentrations en  $TiO_2$  supérieures à 1%, tandis que le bassin de Manus est essentiellement caractérisé par des concentrations plus basses en  $TiO_2$  inférieures à 1%. Cette variation de concentration en  $TiO_2$  est le témoin de la fusion partielle du manteau où de faibles concentrations en  $TiO_2$  reflètent de plus forts taux de fusion. La présentation des données dans un diagramme TAS indique que les échantillons de ces deux bassins arrière-arcs sont majoritairement des basaltes tholéitiques. Les échantillons les plus évolués sont présents dans le bassin de Manus avec des compositions proches des dacites (Figure 3.7).

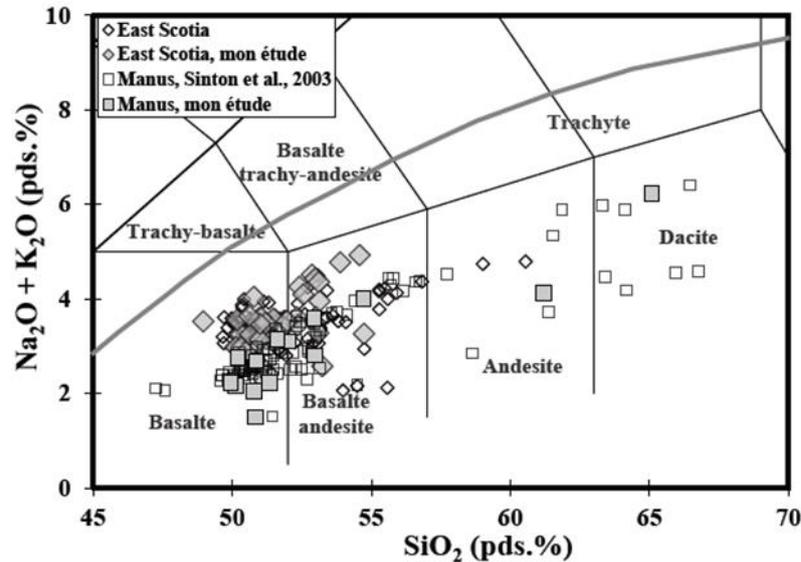


Figure 3.7: Représentation des données des bassins arrière-arcs étudiés dans un diagramme TAS (total alcalin vs silice). Les losanges et carrés représentent les bassins d'East Scotia et Manus respectivement. Les échantillons analysés lors de cette étude sont en symbole pleins.

*b. Composition en éléments en traces*

Les diagrammes multi-élémentaires normalisés aux NMORB (Sun et McDonough, 1989) sont illustrés dans la figure 3.8 ci-dessous. Par comparaison avec les NMORB, les verres volcaniques du bassin arrière-arc d'East Scotia sont enrichis en éléments mobiles dans les fluides (LILE) tels que Rb, Ba, Pb, Sr mais également, dans la plupart des échantillons, en HFSE (Nb, Ta, Zr) et Th, éléments mobilisés dans des liquides silicatés (Figure 3.8-A). Les échantillons du segment E8, ont la particularité d'être appauvris en HFSE et HREE par rapport aux NMORB. Les profils décrits par ce segment sont typiques des échantillons de type arc caractérisés par des apports de fluides issus de la zone de subduction. En ce qui concerne le bassin arrière-arc de Manus, les profils d'éléments en traces normalisés aux NMORB (Figure 3.8-B) montrent également un enrichissement important en éléments mobiles (LILE), et sont dans la majorité des échantillons, appauvris en HFSE. Ces profils sont similaires à ceux décrits par le segment E8 dans le bassin arrière-arc d'East Scotia.

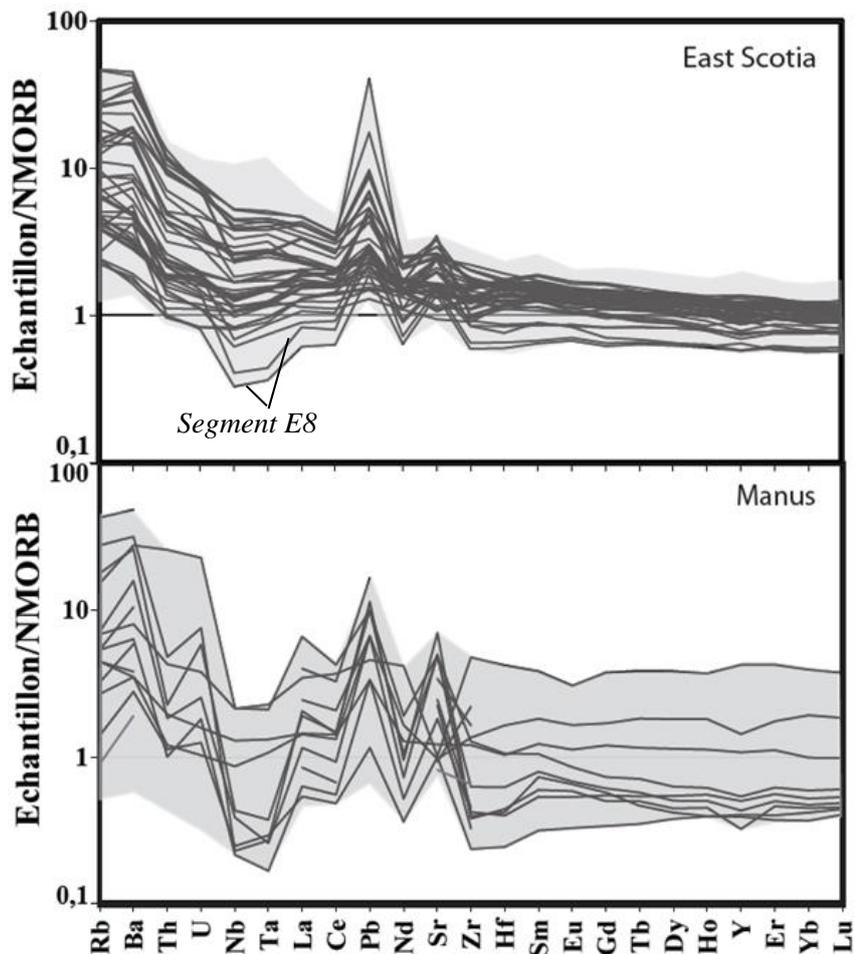


Figure 3.8: Diagrammes multi-élémentaires normalisés au MORB (Sun et McDonough 1989), les spectres noirs représentent les échantillons de cette étude. Les champs gris clair représentent les variabilités des bassins.

Les études réalisées sur la genèse de ces magmas ont souligné l'hétérogénéité de leurs compositions illustrée par des variations importantes de certains rapports d'éléments traces et des compositions isotopiques (voir paragraphe ci-dessous). Cette hétérogénéité implique la participation de plusieurs composants d'origine distincte dans leur genèse comme la croûte océanique et les sédiments recyclés dans les zones de subduction ou dans le cas du bassin East Scotia, l'introduction d'un manteau enrichi de type OIB via les extrémités nord et sud de la zone de subduction (Fretzdorff et al., 2003 ; Leat et al., 2004). L'influence de ces composants sur la géochimie des magmas émis le long des axes d'accrétion des bassins d'East Scotia et de Manus peut-être illustrée par la variation des rapports d'éléments en traces Ba/La versus Ta/Yb présentée sur les figures 3.9 A et B. Sur cette figure, sont reportées pour comparaison, les compositions des laves de l'arc des Sandwichs (Pearce et al., 1995 ; Berry et al., 2006) et de la Nouvelle Bretagne (Woodhead et Johnson, 1993 ; Woodhead et al., 1998), les données de la croûte océanique recyclée (East Scotia (SAAR) : Berry et al., 2006 ; Manus (croûte Salomon) : Woodhead et al., 1998) ainsi que les données des différents sédiments portés par les plaques plongeantes (Plank et Langmuir, 1998 ; Woodhead et al., 1998; Berry et al., 2006). Les échantillons de ces deux bassins peuvent être séparés en trois groupes distincts : le premier groupe présente de faibles rapports Ba/La et Ta/Yb (inférieurs à 10 et 0,06 respectivement) et est caractérisé comme des MORB. Le second groupe tend vers des compositions de type arc avec un enrichissement en Ba/La (supérieur à 15) caractéristique des fluides de subduction pour un rapport Ta/Yb constant proche des MORB. Enfin, le dernier groupe d'échantillons présente des rapports Ba/La et Ta/Yb élevés supérieurs à 15 et 0,1 respectivement. Ces échantillons se placent vers des compositions sédimentaires de la croûte océanique. Enfin, il doit être noté qu'un échantillon du bassin East Scotia présente un rapport Ta/Yb plus élevé à 0,7 et se situe proche du pôle OIB caractéristique du point chaud de Bouvet (Figure 3.9-A).

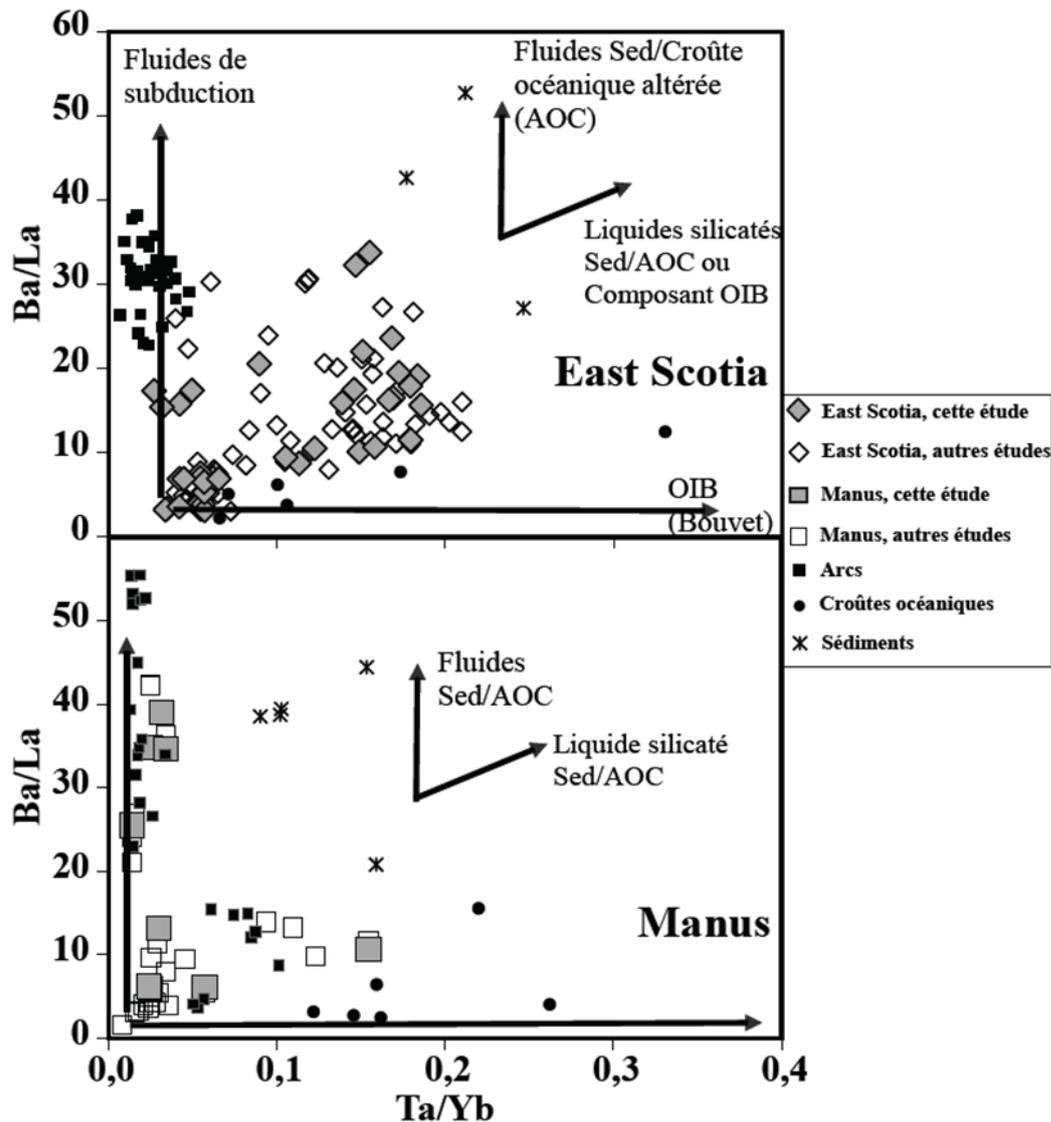


Figure 3.9: Représentation des rapports d'éléments traces Ba/La en fonction des rapports d'éléments traces Ta/Yb pour les bassins arrière-arcs, l'arc, les sédiments et la croûte océanique pour East Scotia (SAAR) et Manus (croûte Salomon). Les flèches indiquent l'évolution des rapports de traces lors de la fusion ou déshydratation des composants de subduction (croûte océanique ou sédiments).

La composition des magmas émis dans ces deux bassins arrière-arcs montre donc des relations importantes avec l'apport de composants de subduction, qui peuvent être caractérisés par des fluides issus de la déshydratation de la croûte et/ou des sédiments ou par des liquides silicatés. Ces liquides silicatés liés à la fusion de la croûte altérée ou des sédiments peuvent expliquer également (outre le composant OIB-Bouvet) l'enrichissement en HFSE (notamment Nb et Ta).

### c. Variation des rapports isotopiques

Les échantillons d'East Scotia ont des rapports isotopiques en  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  qui varient de 0,70250 à 0,70454,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  allant de 0,512877 à 0,513430 et des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 17,83 à 18,46 (Leat et al., 2000; Fretzdorff et al., 2002). L'échantillon caractérisé précédemment comme proche du composant OIB de Bouvet est le plus radiogénique en Pb avec un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 19,32 pour des rapports  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  et  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,70344 et 0,512975 respectivement. Les laves du bassin de Manus ont quant à eux des rapports plus radiogéniques en Pb de 17,98 à 18,81 et des variations isotopiques en Sr et Nd faibles ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  : 0,70322 à 0,70376 et  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  : 0,513021 à 0,513095). Cette faible variation, observée sur les échantillons du bassin de Manus, peut être expliquée par une contribution moins importante du composant sédimentaire, caractérisé par un rapport  $^{143}\text{Nd}/^{143}\text{Nd}$  très radiogénique, par rapport aux laves du bassin d'East Scotia.

### d. Variations latitudinales des marqueurs de la subduction dans les magmas du bassin arrière-arc d'East Scotia

L'observation de la variation en  $\text{H}_2\text{O}$  (pds.%) et du rapport de traces Ba/Nb, tous deux marqueurs de la subduction le long de la ride du bassin arrière-arc d'East Scotia permet de distinguer trois groupes ou zones géographiques (zone nord, centrale et sud, Figure 3.10). Ces trois groupes sont chacun caractérisés par un pic de composition en  $\text{H}_2\text{O}$  (> 2 pds.%) et des rapports Ba/Nb > 40 et d'une base caractéristique des échantillons de type MORB ( $\text{H}_2\text{O}$  < 0,5 pds.% et Ba/Nb < 10). Ces trois pics sont également corrélés à des rapports isotopiques en Pb plus radiogéniques, avec des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 18,36 à 18,46 contre 17,8 à 17,9 pour les MORB (Figure 3.10).

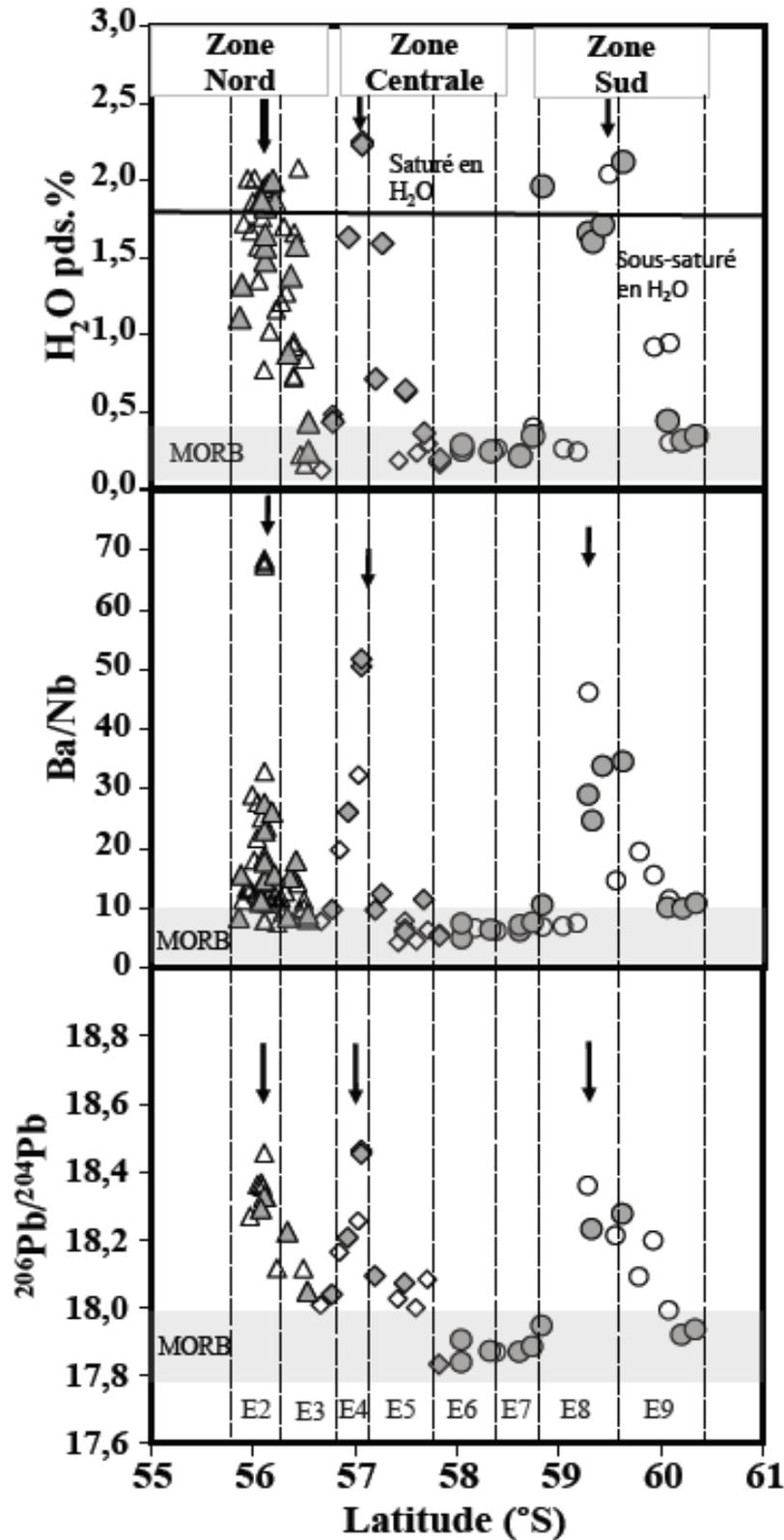


Figure 3.10: Variations latitudinales des marqueurs de la subduction  $H_2O$  et  $Ba/Nb$  et de la source avec le rapport isotopique  $^{206}Pb/^{204}Pb$  dans les basaltes du bassin arrière-arc d'East Scotia. Les triangles, losanges et cercles représentent, respectivement, les échantillons de la zone nord, centrale et sud. Les symboles pleins figurent les échantillons analysés en  $Fe^{2+}$  lors de cette étude. Les traits pointillés représentent les limites des segments d'accrétion de ce bassin.

La figure 3.11 présente les diagrammes multi-élémentaires normalisés aux NMORB des échantillons caractérisés par des rapports Ba/Nb supérieurs à 40 et représentatifs des pics observés dans chacune des trois zones définies sur la figure 3.10. À titre de comparaison, la moyenne des échantillons de type MORB ayant des rapports Ba/Nb inférieurs à 7 est également représentée.

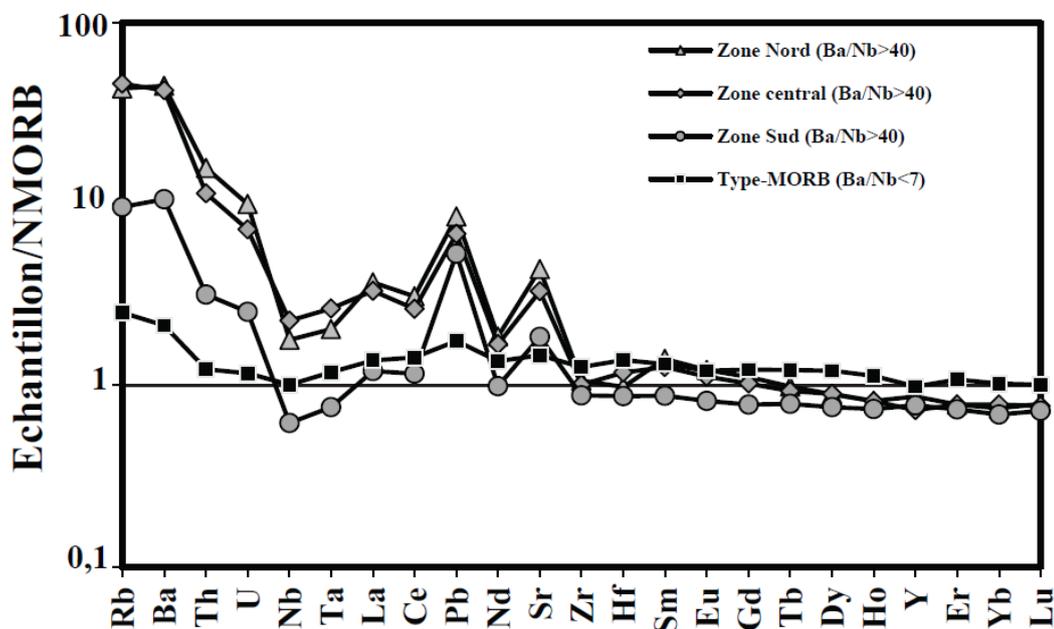


Figure 3.11: Diagrammes multi-élémentaires normalisés au MORB-N (Sun et McDonough 1989) effectué sur les échantillons avec un Ba/Nb supérieur à 40 pour chaque zone. Le trait noir avec les symboles carrés, représentent la moyenne des échantillons de type MORB ayant un rapport Ba/Nb < à 7.

Les quatre profils montrent un enrichissement en éléments les plus incompatibles (LILE : Rb, Ba, U, Pb et Sr) par rapport aux terres rares légères et lourdes (LREE et HREE). Les trois zones ont des profils qui montrent un appauvrissement en HREE par rapport aux échantillons de type MORB. Enfin, les secteurs nord et central sont caractérisés par un enrichissement important en HFSE (Nb, Ta) par rapport à la zone du sud qui est appauvrie en ces mêmes éléments par rapport aux MORB. Nous pouvons donc déjà conclure que les composants de subduction du bassin arrière-arc d'East Scotia ne sont pas homogènes à l'échelle du bassin.

### 3.3.3 Présentation des rapports $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ et comparaison avec les autres contextes et études

Les mesures du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sur 41 verres basaltiques du bassin arrière-arc d'East Scotia et 14 échantillons du bassin de Manus sont représentées sous la forme d'histogrammes dans la figure 3.12 et comparées aux résultats obtenus sur les MORB et OIB. Les laves d'East Scotia ont des rapports de  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  allant de 0,05 à 0,21 et une moyenne de  $0,13 \pm 0,05$  ( $1\sigma$ ). Ces variations correspondent à des fugacités en oxygène ( $f_{\text{O}_2}$ ) fluctuant de  $\Delta\text{FMQ} -2,6$  à  $\Delta\text{FMQ} +1,06$  (calculé d'après l'équation de Kress et Carmichael, 1991), avec une moyenne à  $\Delta\text{FMQ} -0,49 \pm 1$  ( $1\sigma$ ). Le bassin arrière-arc de Manus présente des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  allant des MORB à des rapports très oxydés proches des valeurs d'arcs ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0,09 à 0,37). En moyenne, le bassin de Manus est plus oxydé que le bassin arrière-arc d'East Scotia avec un rapport de  $0,19 \pm 0,08$  ( $1\sigma$ ). Les  $f_{\text{O}_2}$  calculées fluctuent de  $\Delta\text{FMQ} -1$  à  $+2,81$  et une moyenne à  $\Delta\text{FMQ} +0,69 \pm 1,11$  ( $1\sigma$ ).

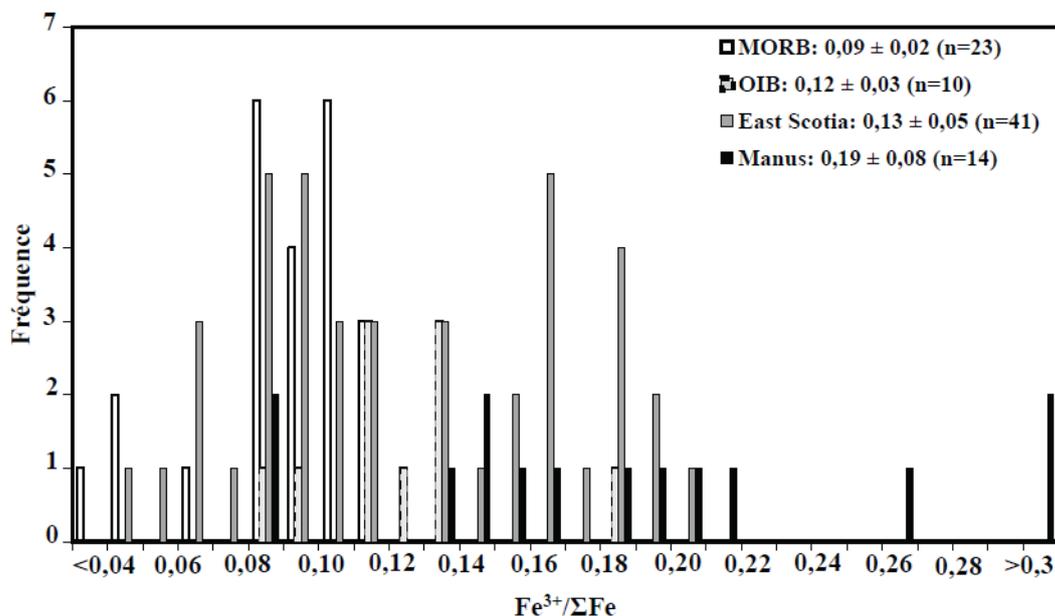


Figure 3.12: Fréquence des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  obtenus sur l'ensemble de mon étude.

Afin de s'affranchir du biais analytique entre la détermination du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  par XANES ou par voie humide et de comparer mes résultats avec les travaux de Kelley et Cottrell (2009 et 2012), j'ai choisi de représenter dans la figure ci-dessous les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de chaque échantillon soustrait de la valeur moyenne des MORB obtenue avec la même méthode analytique.

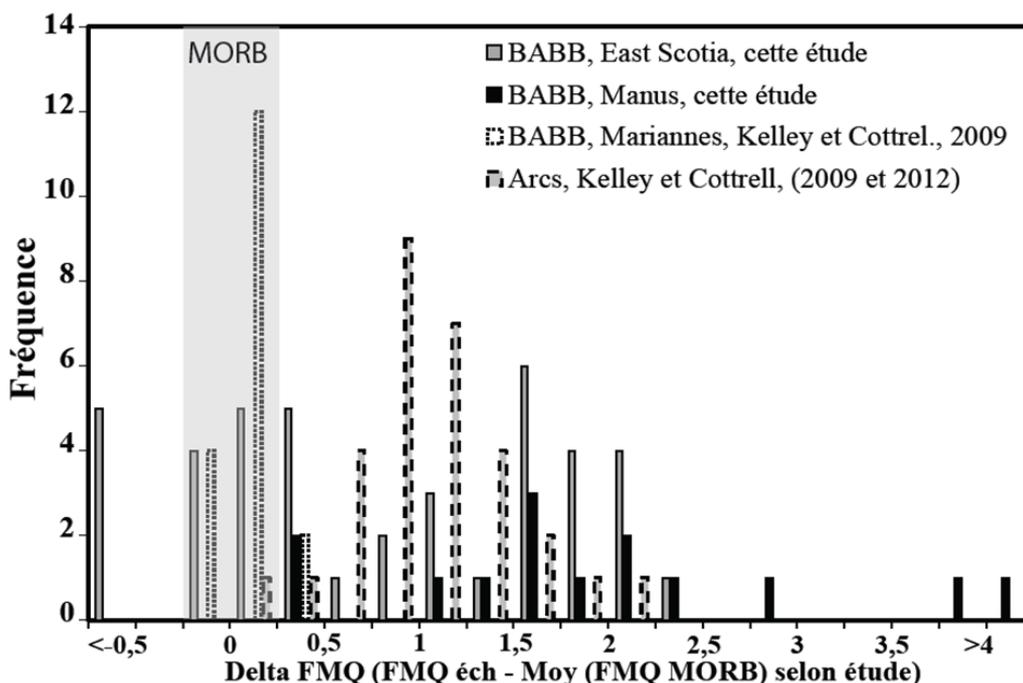


Figure 3.13: Fréquence des deltas FMQ (FMQ échantillon- FMQ MORB selon l'étude) pour les bassins arrière-arc d'East Scotia et Manus (mon étude) et des Mariannes (Kelley et Cottrell, 2009). Les deltas FMQ pour les analyses XANES sur les arcs (Kelley et Cottrell, 2009 et 2012) sont également présentés.

La figure 3.13, présente la distribution des deltas-FMQ sur les deux bassins arrière-arcs d'East Scotia et de Manus, mais également les deltas FMQ calculés pour le bassin arrière-arc des Mariannes et les données d'arcs (Kelley et Cottrell., 2009 et 2012 : noté KC09 et KC12) obtenues par analyses XANES sur des verres ou inclusions vitreuses. Les échantillons du bassin d'East Scotia ont des deltas FMQ qui varient de -1,31 à +2,36 avec une moyenne de +0,81. Le bassin de Manus présente des variations en delta FMQ très importantes jusqu'à +4 avec un delta FMQ moyen de +1,98. Sur l'ensemble des échantillons de mon étude, 14 échantillons d'East Scotia et 1 de Manus ont des valeurs similaires aux MORB (zone grisée). L'état d'oxydation des échantillons d'East Scotia et de Manus est donc en moyenne plus élevé que les MORB avec une variation significative.

En comparaison avec les mesures effectuées par XANES dans l'étude de KC09 et KC12, les écarts de fugacités en oxygène des échantillons du bassin arrière-arc des Mariannes sont, une fois corrigées de la moyenne obtenus sur les MORB par XANES (CK11), très proches de 0. Sur 18 analyses de verres, seules deux donnent un delta FMQ supérieur à 0,25. L'analyse des inclusions vitreuses d'arcs montre en revanche une variabilité importante en delta FMQ de +0,21 à +2,05.

### 3.3.4. Corrélations entre l'état d'oxydation du fer et les marqueurs géochimiques de la subduction

Pour évaluer les variations du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans les laves d'East Scotia, celles-ci sont présentées en fonction de la latitude dans la figure 3.14. Comme observé précédemment avec les éléments liés à l'apport de la subduction (Figure 3.10), les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  définissent également trois pics dans les trois zones du bassin arrière-arc. Ce sont les mêmes pics décrits précédemment avec des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de 0,21, 0,19 et 0,20 pour les zones allant du nord au sud. On peut donc conclure que les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  sont corrélés positivement avec les indices de la subduction tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}/\text{Nb}$  et les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  au moins pour le bassin arrière-arc d'East Scotia.

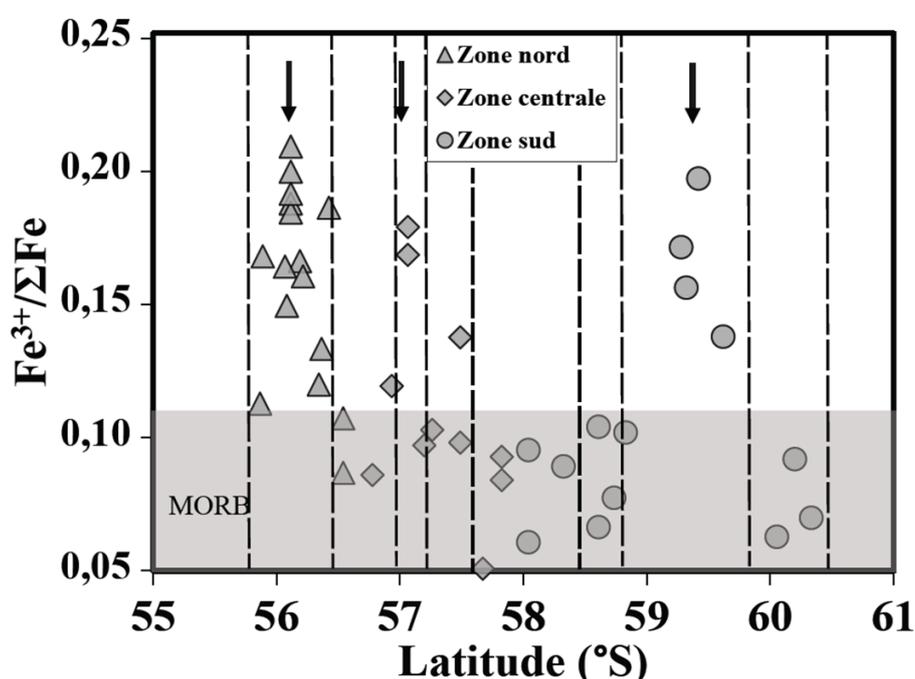


Figure 3.14: Répartition latitudinale des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  le long de la ride d'East Scotia. Le champ grisé représente les valeurs caractéristiques des MORB.

Les variations de l'état d'oxydation du fer des deux bassins arrière-arc sont présentées dans la figure 3.15 en fonction des rapports d'éléments en traces  $\text{Ba}/\text{La}$  et  $\text{Ba}/\text{Nb}$ . Le baryum, est un élément très mobile dans les fluides de subduction. De forts rapports  $\text{Ba}/\text{La}$  et  $\text{Ba}/\text{Nb}$  tracent ainsi l'influence des fluides issus de la déshydratation de la croûte océanique et/ou des sédiments dans la genèse des laves. Les laves du bassin arrière-arc d'East Scotia ont des rapports de traces  $\text{Ba}/\text{La}$  et  $\text{Ba}/\text{Nb}$  allant de 3,1 à 33,8 et 4,9 à 50,7 respectivement. Les échantillons de type MORB ont des rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  typiques des rapports obtenus sur l'étude des MORB (0,05 - 0,12) et sont associés à des rapports de traces  $\text{Ba}/\text{La}$  et  $\text{Ba}/\text{Nb}$  inférieurs à 10. Les échantillons les plus oxydés sont quant à eux corrélés positivement avec ces deux rapports de traces. Alors qu'aucune systématique ne se

dessine entre les trois zones définies précédemment pour East Scotia et l'évolution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction du rapport Ba/La (tendance 1), cette observation ne s'applique pas pour le rapport de traces Ba/Nb. En effet, on constate que pour un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  donné (supérieur au MORB), les échantillons de la zone nord ont un rapport Ba/Nb plus faible (Figure 3.15 : tendance 2) par rapport à la zone du sud (tendance 1). Cette observation s'explique par un enrichissement plus important en Nb dans ces magmas soit par la contribution d'une source enrichie de type OIB dans leur genèse soit par un apport en Nb via un composé de subduction tel que des liquides silicatés. À l'échelle des deux bassins arrière-arcs, les données de Manus ont des rapports Ba/La proches d'East Scotia (3,9 à 39) et des rapports Ba/Nb beaucoup plus importants (8 à 377) et décrivent également une corrélation positive avec l'état d'oxydation (tendance 1). De plus, deux échantillons de ce bassin arrière-arc se comportent de la même manière que les laves de la zone Nord d'East Scotia (tendance 2).

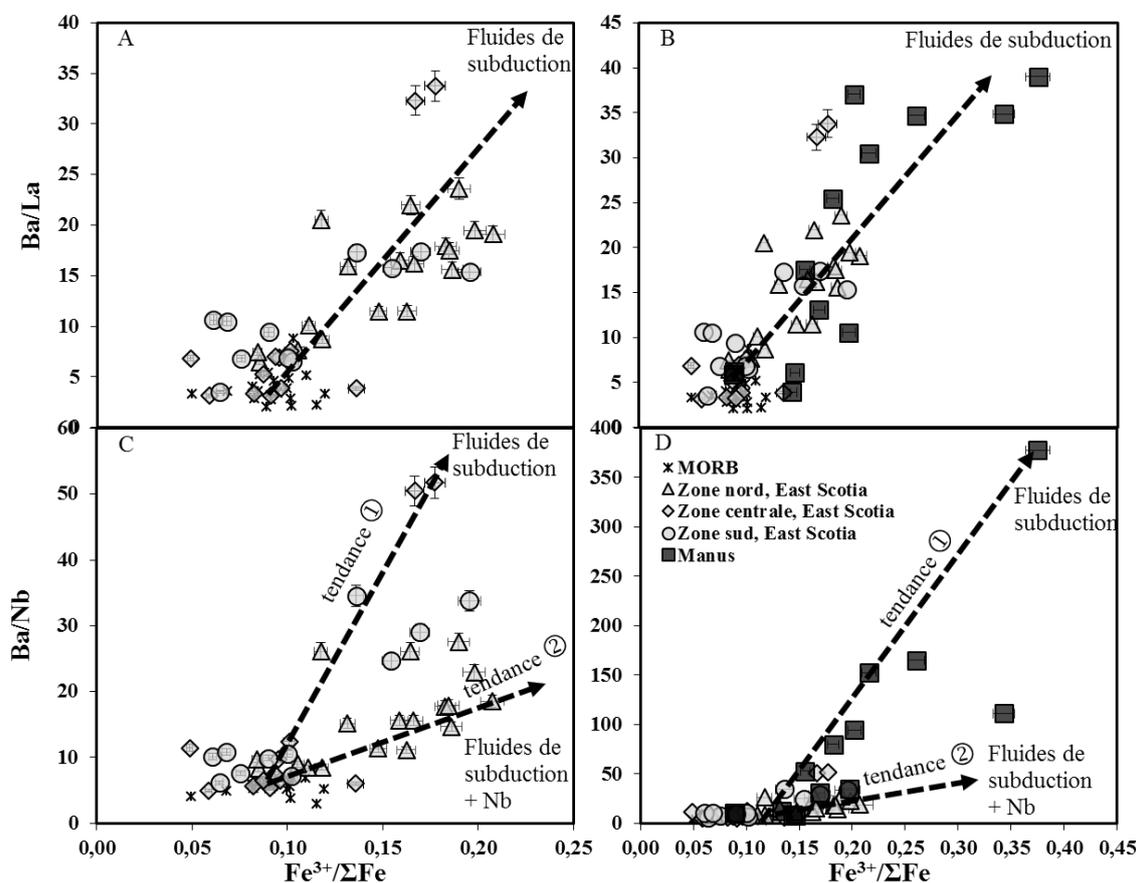


Figure 3.15: Représentation des rapports a) Ba/La et b) Ba/Nb en fonction des rapports d'oxydation  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  pour les bassins analysés dans l'étude. Les carrés et les croix représentent les données de Manus et des MORB de mon étude. Les flèches pointillées décrivent les tendances observées.

Afin d'observer l'enrichissement en Nb et Ta dans les laves des bassins arrière-arcs, la figure 3.16 illustre les rapports de traces Nb/Zr et Ta/Yb en fonction des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ . Les échantillons ayant des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  supérieurs à ceux des MORB, se comportent également selon deux tendances. Les laves des zones nord et centre ont des rapports Nb/Zr et Ta/Yb qui varient de 0,05 à 0,08 et 0,09 à 0,18 et sont corrélés positivement avec l'état d'oxydation (tendance 2). En revanche, les échantillons de la zone sud ont des rapports de traces Nb/Zr et Ta/Yb constants inférieurs à 0,03 et 0,05 respectivement pour des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  qui évoluent de 0,14 à 0,20 (tendance 1). À l'échelle des deux bassins arrière-arcs, où toutes les données en traces ne sont pas disponibles, la quasi-totalité des laves de Manus suivent la tendance 1 décrite par les laves d'East Scotia.

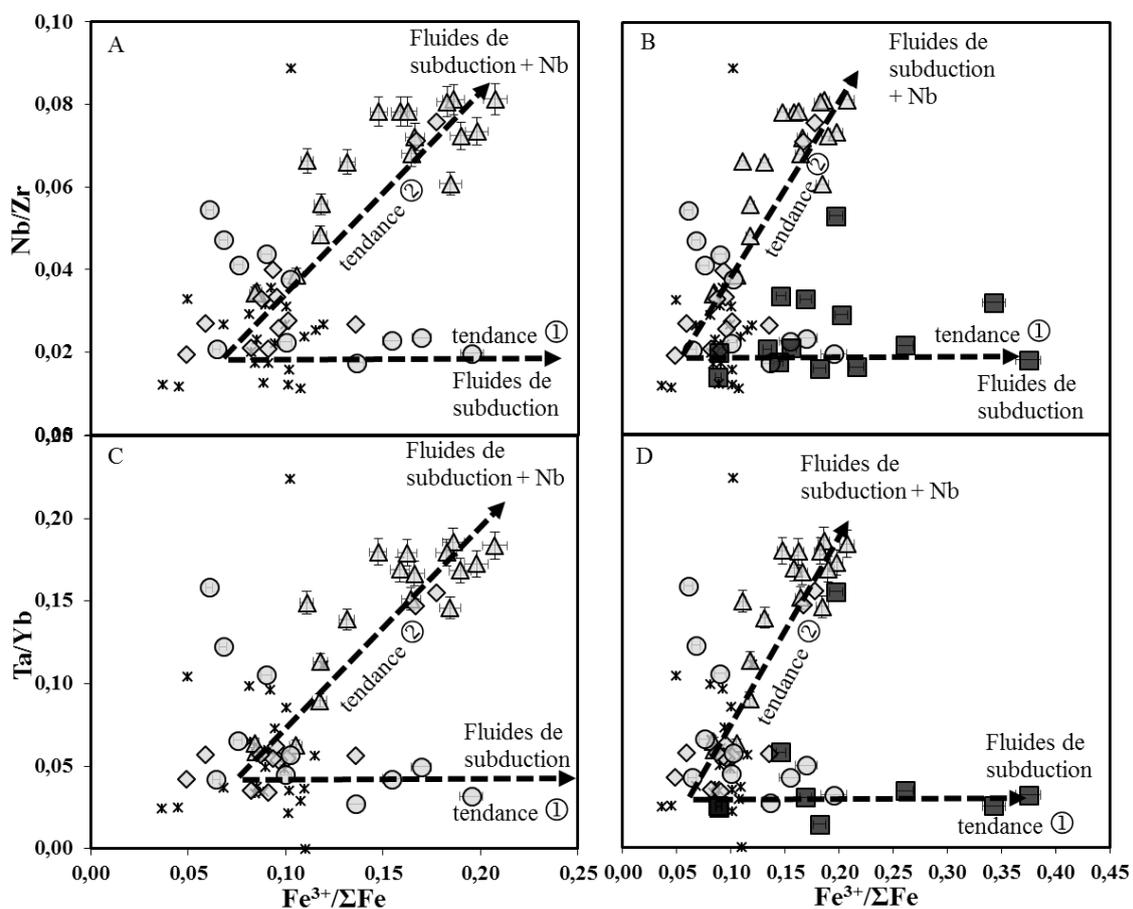


Figure 3.16: Représentation des rapports a) Nb/Zr et b) Ta/Yb en fonction des rapports d'oxydations  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  pour les bassins analysés dans l'étude.

En conclusion, les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  obtenus sur ces deux bassins arrière-arcs montrent des relations extrêmement intéressantes avec des composants de subduction tels que les fluides et des rapports d'enrichissement en Nb et Ta. Afin de discuter de l'origine de ces rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  et de leur lien avec les processus de recyclage dans les zones de subduction, il est important de bien

contraindre la nature des composants impliqués dans la genèse de ces magmas. C'est pourquoi, je décris ci-dessous un nouveau modèle présentant les différents constituants participant à la genèse des laves d'East Scotia. Il est ajusté au mieux pour tenir compte de toutes les variations de composition en éléments en traces et compositions isotopiques des laves de ce bassin. Par manque de temps, le même travail n'a pas pu être effectué sur les données du bassin de Manus.

### 3.3.5. Présentation du modèle du bassin arrière-arc d'East Scotia

La source des laves d'East Scotia a surtout été modélisée par Fretzdorff et al. (2002) sur les échantillons de notre étude. Ainsi, à l'aide des rapports isotopiques du  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , ces auteurs expliquent les variations de compositions des échantillons par la contribution de trois sources distinctes. La première d'entre-elle est bien sûr une source de type MORB pour expliquer la composition du manteau ambiant. La seconde source est un composant plus enrichi défini par l'apport d'un matériel mantellique lié au point chaud de Bouvet par les bords de la subduction. Ce composant enrichi permet d'expliquer les rapports radiogéniques en Pb que l'on retrouve le long du segment E2. Enfin, la troisième source est liée au composant de subduction défini par la fusion des sédiments caractérisés par un rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  très radiogénique, avec des concentrations en éléments traces (Pb, Nd) variables (Figure 3.17-A).

En résumé, les compositions géochimiques des échantillons du segment E2 (zone nord) sont liées à une source de type MORB contaminée par 0,4% d'un composant silicaté sédimentaire et affectées également par une contribution variable (entre 7 et 10%) du composant enrichi (Leat et al., 2000; Fretzdorff et al., 2002). Les autres segments sont quant à eux caractérisés par une source de type MORB et une contribution de deux liquides issu de la fusion des sédiments ayant deux compositions géochimiques en élément traces différentes. Cette variation de composition du composant de subduction explique les différences de courbures dans la figure 3.17-A (d'après Fretzdorff et al., 2002).

Au regard des différents rapports isotopiques, le modèle proposé est cohérent et permet d'expliquer les variations des échantillons du bassin d'East Scotia. En revanche, si l'on examine ce modèle en utilisant les rapports de traces utilisés pour les différents composants (limités puisque seules les concentrations en Pb, Nd et Sr sont présentées), ce modèle ne donne plus satisfaction (Figure 3.17-B). Le rapport Nd/Pb en fonction du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en est le parfait exemple. En effet, les liquides silicatés issus de la fusion des sédiments (avec des concentrations en élément traces variables) utilisés dans leur étude ont des rapports Nd/Pb très différents de 3,4 et 30 (liquide 1 et 2) et lorsque l'on représente les différentes droites de mélange, on s'aperçoit que le

composant de subduction sédimentaire ne permet plus d'expliquer la composition des laves d'East Scotia.

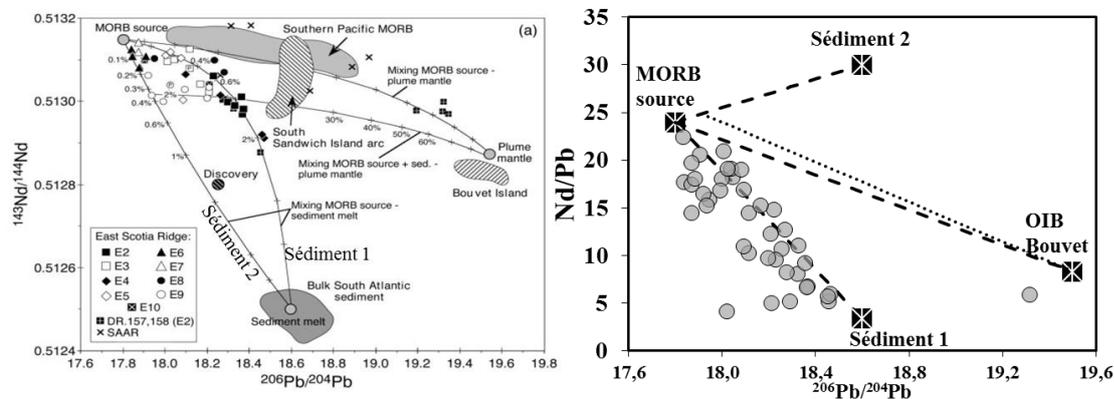


Figure 3.17: A) Répartition des échantillons d'East Scotia et des différentes sources utilisées pour le modèle proposé par Fretzdorff et al. (2002), dans un graphique  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en fonction de  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (modifié d'après leur étude). B) Représentation du modèle de Fretzdorff et al. (2002) dans un diagramme Nd/Pb en fonction du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

En conséquence, j'ai retravaillé ce modèle en identifiant plus précisément les différents composants de subduction responsables de la variabilité géochimique des échantillons. Ceci me permettra par la suite de caractériser au mieux le composant hydraté dans le modèle de fusion et de tenter d'estimer un état d'oxydation de celui-ci (voir section 3.4.4).

Le modèle proposé ci-après est illustré par des mélanges entre liquides et non entre sources, afin d'être en accord avec les compositions de mes échantillons représentatifs de liquide magmatique. Dans ce nouveau modèle (modifié d'après les études de Fretzdorff et al., 2002 et 2003; Leat et al., 2000 et 2004), quatre composants sont utilisés pour expliquer les données du bassin arrière-arc d'East Scotia et sont présentées dans la table 3.3.

1- Une source de type MORB ( $\pm$  appauvrie):

Ce liquide est défini à partir de l'échantillon 109-DS-1 (sauf pour le Pb: Wx49). Les deux éléments traces Nb et Zr ainsi que les rapports isotopiques du Pb, Nd et Sr sont ajustés afin d'être les plus représentatifs des liquides de type MORB d'East Scotia.

2- Un liquide silicaté issu de la fusion des sédiments (hydraté):

Assez peu de données sont fournies sur la composition des sédiments déposés sur la croûte océanique plongeant sous l'arc des îles Sandwich (Barreiro, 1983; Ben Othman et al., 1989 et

Plank et Langmuir, 1998). De plus, les données sont très variables en certains éléments importants pour notre étude comme le Ba (330 à 1960 ppm) ou encore le Zr (25 à 130 ppm).

J'ai utilisé, pour ce modèle, les données issues de la carotte ODP 701, située peu avant la fosse de subduction (Plank et Langmuir, 1998). Ce pôle sédimentaire est radiogénique en Nd avec un rapport  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  de 0,51243 et un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 18,65. La composition du liquide silicaté issu de la fusion de ces sédiments (noté: LSS) est obtenue en utilisant l'équation de fusion à l'équilibre (Shaw, 1970, equ3.1) avec un taux de fusion de 5%. Les coefficients de partages ( $K_d$ ) utilisés sont issus de l'étude de Johnson et Plank (2009) (Table 3.3).

$$C_1 = C_0 / (D + F(1 - D)) \quad (3.1)$$

Où,  $C_0$  et  $C_1$  sont les concentrations initiales et du liquide pour un élément respectivement,  $D$  le coefficient de partage global de cet élément et  $F$  est le taux de fusion.

### 3- Un liquide silicaté issu de la croûte océanique altérée (hydraté):

La croûte océanique mise en subduction provient de la ride océanique sud-Américaine et Antarctique près des points chauds de Bouvet et Shona (Livermore et al., 1997; Leat et al., 2000). De ce fait, cette croûte océanique a la particularité d'être enrichie en éléments tels que les HFSE et d'avoir un rapport isotopique du Pb radiogénique ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ : 18,40).

Le liquide silicaté issu de la fusion de la croûte océanique altérée est obtenu avec les données SAAR de l'étude de Barry et al. (2006), avec un faible taux de fusion (2%) et les coefficients de partage déterminés dans l'étude de Kessel et al. (2005). Ces coefficients sont déterminés pour une composition de croûte de type éclogite pour des conditions de température et de pression de 1000°C et 4 GPa. Le liquide silicaté est caractérisé par une concentration en  $\text{H}_2\text{O}$ , et un enrichissement en éléments mobiles (LILE) et HFSE ("hydrous melt crust"; Kessel et al., 2005).

### 4- Une source Discovery/LOMU

Ce dernier composant a la particularité de présenter des rapports isotopiques en  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  et  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  radiogéniques et des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  faiblement radiogéniques (0,51271; 0,70436; 17,96 respectivement). Ce composant LOMU provient de la contamination du manteau par des liquides silicatés issus de la fusion des sédiments lors de la subduction ancienne au sud du Gondwana juste avant son éclatement (Douglass et Schilling, 1999; Le Roux et al., 2002 a et b). Ce composant est par la suite repris dans le point chaud Discovery avec les particularités précédemment décrites. Dans mon étude, ce composant correspond à la moyenne des basaltes définis comme Discovery (+influence LOMU) des études de Douglass et Schilling, (1999) et Le Roux et al. (2002).

Manteau MORB	Croûte océanique (SAAR)	Bouvet-OIB	Discovery/L OMU	Sédiment ODP 701	Liquide Silicaté sédimentaire (F= 5%)	Fluide sédimentaire (déshydratation = 10%)	Liquide Silicaté croûte océanique (F= 2%)	Dsed/Melt <sup>1</sup> 900°C	Dsed/Fluide <sup>2</sup> 650°C	D <sub>AOC</sub> /Melt <sup>2</sup> 1000°C-4GPa
Rb	8,00	1,02	9,86	68,8	93,7	36,2	224	0,720	2,000	0,016
Ba	52,0	10,9	125	1040	1364	1215	975	0,750	0,840	0,034
Th	0,47	0,14	0,80	4,86	5,43	1,10	6,20	0,890	4,810	0,057
U	0,06	0,04	0,24	1,16	1,24	0,87	1,52	0,930	1,370	0,114
Nb	2,00	1,95	11,5	4,56	3,80	1,84	81,5	1,210	2,650	0,071
Ta	0,19	0,15	0,77	0,32	0,27	0,17	3,96	1,200	2,000	0,098
La	6,77	1,44	11,4	9,72	7,35	2,63	149	1,340	4,000	0,026
Ce	11,8	3,21	23,8	24,1	18,0	6,48	302	1,350	4,010	0,064
Pb	0,47	1,00	0,72	22,5	17,6	33,3	16,1	1,290	0,640	0,043
Nd	10,0	12,5	15,4	10,4	6,93	3,43	38,4	1,530	3,260	0,313
Sr	179	214	197	115	215	199	3288	0,510	0,530	0,046
Zr	109	116	124	96,0	65,1	43,5	271	1,500	2,340	0,414
Hf	2,58	2,76	3,00	2,37	1,51	0,07	8,25	1,600	38,729	0,321
Sm	3,21	3,67	4,12	2,34	1,49	1,03	4,69	1,600	2,410	0,778
Eu	1,17	1,34	1,46	0,56	0,34	0,26	1,30	1,680	2,270	1,030
Gd	4,03	4,33	4,84	2,29	1,42	1,36	2,28	1,650	1,760	1,919
Tb	0,72	0,75	0,80					1,660	1,520	
Dy	4,65	4,63	4,91	2,38	1,45	1,82	0,70	1,680	1,340	6,771
Ho	0,98	0,96	1,05					1,690	1,200	
Y	24,2	29,6	28,4	15,0	9,06	13,1	4,57	1,690	1,160	6,593
Er	2,79	2,80	2,78	1,47	0,89	1,31	0,19	1,690	1,140	15,312
Yb	2,60	2,65	2,77	1,50	0,91	1,42	0,12	1,680	1,060	22,836
Lu	0,38	0,41	0,39	0,23	0,00	0,22	0,01		1,050	28,642
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,70240	0,70364	0,70436	0,70919	0,70919	0,70919	0,70364			
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0,51315	0,51298	0,512705	0,51243	0,51243	0,51243	0,51298			
<sup>206</sup> Pb/ <sup>204</sup> Pb	17,80	18,40	17,96	18,65	18,65	18,65	18,40			

Table 3.3: Composition des composants et liquides utilisés dans le modèle. <sup>1</sup> Coefficient de Johnson et Plank, 2005 et <sup>2</sup> de Kessel et al., 2005

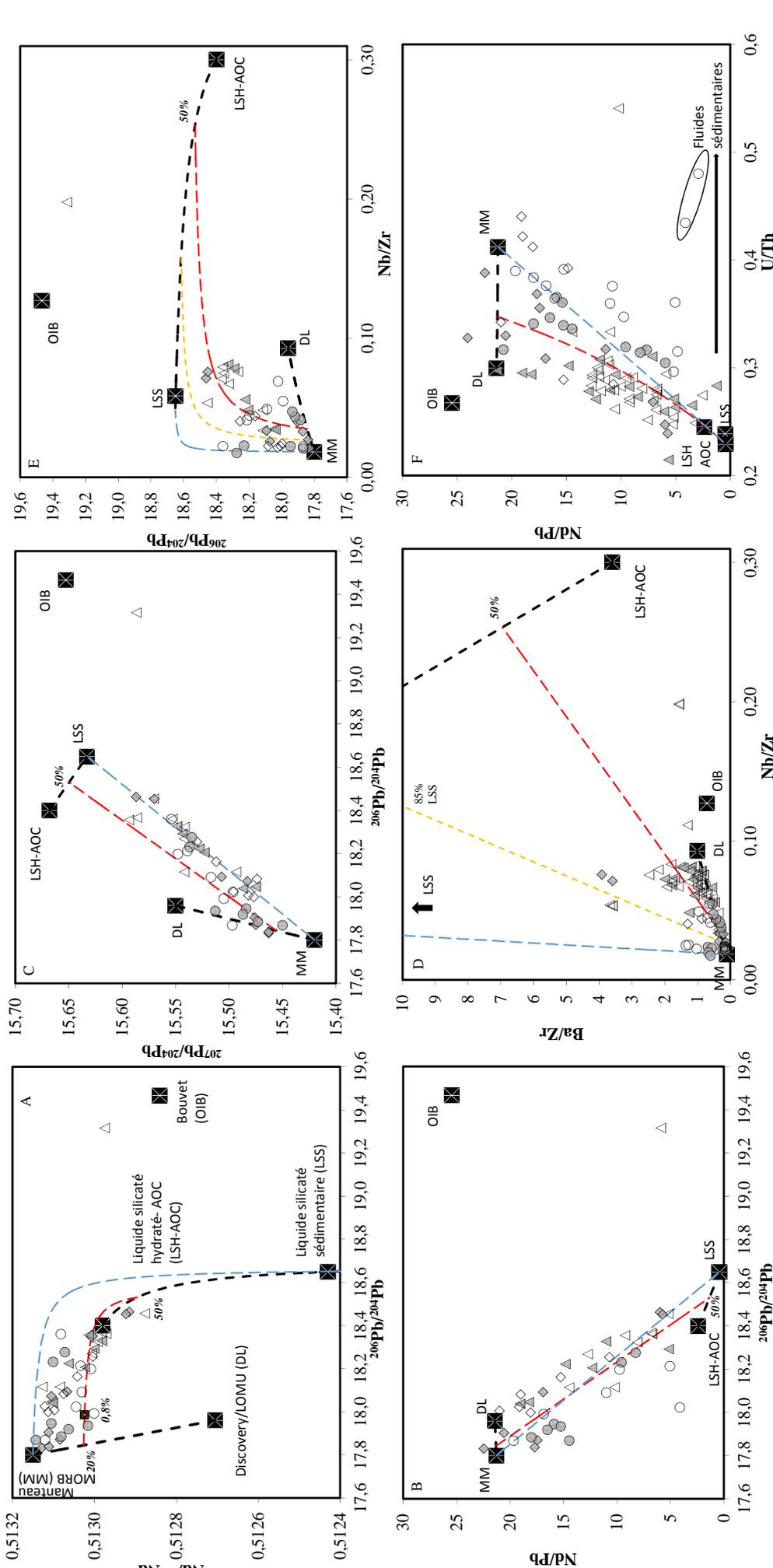


Figure 3.18: Représentation des échantillons d'East Scotia dans le modèle proposé dans cette étude, avec les variations du rapport A)  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ , B)  $\text{Ba}/\text{Zr}$ , 207Pb/208Pb en fonction de 206Pb/204Pb, D)  $\text{Ba}/\text{Zr}$  et E) 206Pb/204Pb en fonction de Nb/Zr, et F)  $\text{Nd}/\text{Pb}$  en fonction U/Th. Les différents composants nécessaires sont symbolisés par des carrés noirs et étoiles blanches: Manteau MORB (MM), Discovery/LOMU (DL), Lique silicaté sédimentaire (LSS), Lique silicaté-AOC (LSH-AOC) et Bouvet-OIB. La description pour obtenir ces composants sont décrits dans le texte (table 3.3). Les pointillés noirs représentent les mélanges entre les différents composants. Le trait bleu correspond à un mélange entre un manteau MORB et un liquide de subduction constitué de 100% de LSS, le trait jaune correspond à un mélange entre un manteau MORB + 10% Discovery/Lomu, avec un liquide de subduction constitué de 85% de LSS et 15% LSH-AOC. Le trait rouge représente un mélange entre un manteau constitué de 20% de DL mixé avec un liquide de subduction constitué par 50% de LSS et 50% de LSH-AOC. Les différentes courbes de mélange obtenues d'après l'étude de DePaolo et Wasserburg (1979).

J'ai décidé de présenter ci-dessous plusieurs graphiques importants pour la compréhension de l'influence, sur les échantillons du bassin arrière-arc d'East Scotia, des différents composants déterminés précédemment.

Dans un premier temps, la figure 3.18-A illustre la répartition des rapports isotopiques  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  en fonction du rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  pour les laves d'East Scotia. Ceux-ci se placent dans un champ défini par un manteau MORB (MM) mélangé avec 100% du liquide silicaté sédimentaire (LSS) et un MM influencé par 20% de Discovery/LOMU (DL), mélangé avec 50% de LSS et 50% du liquide silicaté hydraté-AOC (LSH-AOC). Tout comme pour l'étude de Fretzdorff et al. (2002), les échantillons et les composants sont replacés dans un diagramme Nd/Pb en fonction du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure 3.18-B). Nous pouvons voir que le modèle proposé semble plus en accord avec les données d'East Scotia que le modèle de l'étude de Fretzdorff et al. (2002). Seul un échantillon est totalement hors modèle avec un rapport très radiogénique en  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  de 19,32 proche d'un composant du type OIB-Bouvet. Enfin, le modèle proposé dans cette étude est également en accord lorsque l'on représente les échantillons dans un diagramme  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction du  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (Figure 3.18-C).

J'ai montré précédemment que les échantillons et les composants de subduction présents dans le bassin arrière-arc d'East Scotia montrent des enrichissements en HFSE et notamment en Nb et Ta par rapport aux laves de type MORB (Figure 3.11). J'ai également démontré que le composant OIB proposé par Fretzdorff et al. (2002) ne pouvait expliquer les variations isotopiques en Pb des laves d'East Scotia. La particularité des HFSE est qu'ils sont peu mobilisés dans les fluides mais plutôt dans des liquides silicatés. Dans le modèle exposé, je propose la fusion de la croûte océanique (SAAR), sans présence de rutile, pour expliquer l'enrichissement en HFSE sur certains échantillons (Brenan et al., 1994). Les figures 3.18-D et E représentent les variations du rapport Ba/Zr et du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction du rapport Nb/Zr. Les échantillons du bassin arrière-arc d'East Scotia ont des rapports élevés en Nb/Zr (0,02 à 0,08) et  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  (17,87 à 18,46). Ces variations, essentiellement observées pour les zones nord et centrale, sont également expliquées par un mélange entre les deux composants de subduction LSS/LSH-AOC (50%/50%).

Une seconde tendance se dessine également, avec de faibles rapports Nb/Zr pour des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et Ba/Zr de 17,85 à 18,40 et 0,20 à 1,30 respectivement. Ces variations sont observées uniquement pour la zone sud qui est caractérisée par une contribution de 100% de liquides silicatés sédimentaires ou fluides sédimentaires. La distinction entre les fluides et les liquides silicatés est difficile à établir sur ces deux graphiques. Afin de résoudre ce problème, la figure 3.18-F représente les variations des rapports de traces Nd/Pb en fonction du rapport U/Th. Le rapport U/Th est un bon moyen de distinguer les fluides ou liquides silicatés sédimentaires, puisque l'uranium est un élément

mobilisé dans les fluides alors que le Th est un élément plutôt mobilisé dans les liquides silicatés. Le rapport U/Th des sédiments du forage ODP 701 est de 0,239 et fractionne très légèrement dans le LSS pour passer à 0,229 en considérant des conditions de fusion de 5%. En revanche si je considère une déshydratation des sédiments de l'ordre de 10%, le rapport augmente sensiblement à 0,8 (avec les coefficients de partage de Johnson et Plank, (2005) à 650°C). Ce graphique permet de valider l'influence des liquides silicatés sédimentaires sur les variations géochimiques des échantillons d'East Scotia. Cependant, deux échantillons de la zone sud, que je n'ai pas analysés dans mon étude tendent fortement vers des fluides sédimentaires.

En résumé, nous pouvons dire que les laves du bassin arrière-arc d'East Scotia présentent une variabilité géochimique importante, issue d'un manteau de type MORB hétérogène ( $\pm 20\%$  de Discovery/LOMU), avec des apports liés à la proximité de la zone de subduction. Le modèle proposé montre une contribution importante des fluides et liquides silicatés liés à la croûte océanique altérée et des sédiments. Ainsi les laves des zones géographiques du nord et du centre sont caractérisées par un mélange avec le manteau MORB (+ Discovery/LOMU) d'un composant de subduction constitué par 50% de liquide silicaté issu de la fusion de la croûte océanique et 50% de liquide silicaté issu de la fusion des sédiments. Le pic observé pour la zone centrale d'East Scotia est caractérisé par un composant de subduction constitué par 85% de liquide silicaté d'origine sédimentaire et 15% de liquide silicaté de la croûte océanique. Enfin, les échantillons de la zone sud sont caractérisés par une contamination d'un composant unique de subduction, constitué par 100% d'un liquide silicaté sédimentaire. Les caractéristiques géochimiques de ces trois composants de subduction sont présentées dans la table 3.3 et seront utilisées pour déterminer l'état d'oxydation du composant de subduction.

### 3.4 Discussion

Nous avons vu que les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  obtenus dans les BABB des bassins East-Scotia et Manus varient depuis des compositions similaires à celles obtenues sur les MORB ( $Fe^{3+}/\Sigma Fe \sim 0,09$ ) vers des rapports plus élevés atteignant 0,37 confirmant que ce contexte géodynamique proche d'une zone de subduction échantillonne des magmas plus oxydés que dans les contextes d'expansion océanique éloignés de tout système de convergence. Nous rappelons que si ce constat a déjà été fait, l'origine d'un état plus oxydé pour les laves d'arc que pour les MORB reste débattue. Deux questions se posent :

1) est-ce que cet état d'oxydation est acquis lors de processus superficiels post-fusion lors de l'ascension et de l'éruption des magmas ?

2) est-ce que l'oxydation se produit en amont (phénomène de source), liée aux processus de recyclage dans les zones de subduction affectant directement la source des magmas et alors comment opèrent-ils ?

Les fortes corrélations observées dans nos échantillons arrière-arcs entre l'état d'oxydation et les traceurs de la subduction penchent en faveur de processus d'oxydation profonds affectant la source. Pour s'en assurer, je discute ci-dessous des variations de l'état d'oxydation des laves en fonction des différents processus de pétrogenèse. Je finirai cette partie par une estimation de l'état d'oxydation de l'agent de subduction. Cette discussion est basée sur l'étude détaillée des magmas du bassin arrière-arc d'East Scotia et sera à développer et approfondir pour les laves arrière-arcs du bassin de Manus.

### 3.4.1 Processus de cristallisation fractionnée

L'évolution des concentrations des éléments majeurs est dépendante de la cristallisation fractionnée à basse pression de minéraux tels que l'olivine, plagioclase, pyroxène et oxydes tels que la magnétite (Figure 3.19). L'olivine et la magnétite sont les principaux minéraux pouvant influencer le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  des échantillons. Pendant la cristallisation de l'olivine, le  $Fe^{2+}$  est compatible et par conséquent le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  doit augmenter dans les liquides résiduels alors qu'il diminue lorsque la magnétite cristallise, incorporant du  $Fe^{3+}$  (Jenner et al., 2010).

Dans l'objectif de ne pas présenter des résultats de rapport de  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  faussés par ce processus magmatique, il est nécessaire d'évaluer l'influence ou non de la cristallisation fractionnée sur ces rapports. Cette correction de la cristallisation des compositions en éléments majeurs et traces de nos magmas est également importante pour discuter des processus de fusion et de source présentés dans les sections suivantes (3.4.3 et 3.4.4).

Afin de corriger les données pour un MgO de 8 pds.%, des courbes de cristallisation fractionnée (olivine, plagioclase et clinopyroxène) à basse pression et fermé à l'oxygène (LLD : Liquid Line of Descent) sont établies via un code hBasalt (Langmuir et al., 2006 ; Bezos et al., 2009). Ces LLD permettent de tracer l'évolution d'un liquide primaire (sélectionné pour un MgO proche de 8 pds.%) en lui faisant subir le processus de cristallisation fractionnée à basse pression. Ainsi, elles mettent en avant la présence ou non d'une suite magmatique sur nos échantillons (Figure 3.19). Afin de caractériser au mieux les données, deux lignes de

crystallisation sont modélisées pour le bassin d'East Scotia, la première pour les échantillons de type MORB avec une concentration en H<sub>2</sub>O faible (liquide primaire : 96-DS-1 : MgO = 8,80 pds.% ; H<sub>2</sub>O = 0,24 pds.%) et la seconde pour un liquide plus riche en H<sub>2</sub>O (liquide primaire : WX10 : MgO = 8,16 pds.% ; H<sub>2</sub>O = 1,30 pds.%). Les lignes de cristallisation effectuées via hBasalt sont plutôt en accord avec les données en oxydes suivants : TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO total. Elles présentent des ruptures de pente sur les oxydes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO, qui correspondent à la cristallisation fractionnée des plagioclases et clinopyroxènes respectivement. Cette observation s'applique aussi pour le bassin arrière-arc de Manus, où les lignes de cristallisation sont définies à partir de l'échantillon 21-2 (présenté en annexe C1). Mais elles ne reproduisent pas bien le comportement de l'ensemble des éléments majeurs. Nous avons donc fait le choix de corriger de la cristallisation les éléments majeurs SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO, Na<sub>2</sub>O et éléments incompatibles en utilisant les pentes définies par Langmuir et al. (2006) sur ces deux bassins arrière-arcs afin d'obtenir un jeu de données cohérent avec leur étude et de discuter des processus de fusion développés dans la section 3.5.3. Les résultats sont présentés également dans la table 3.4.

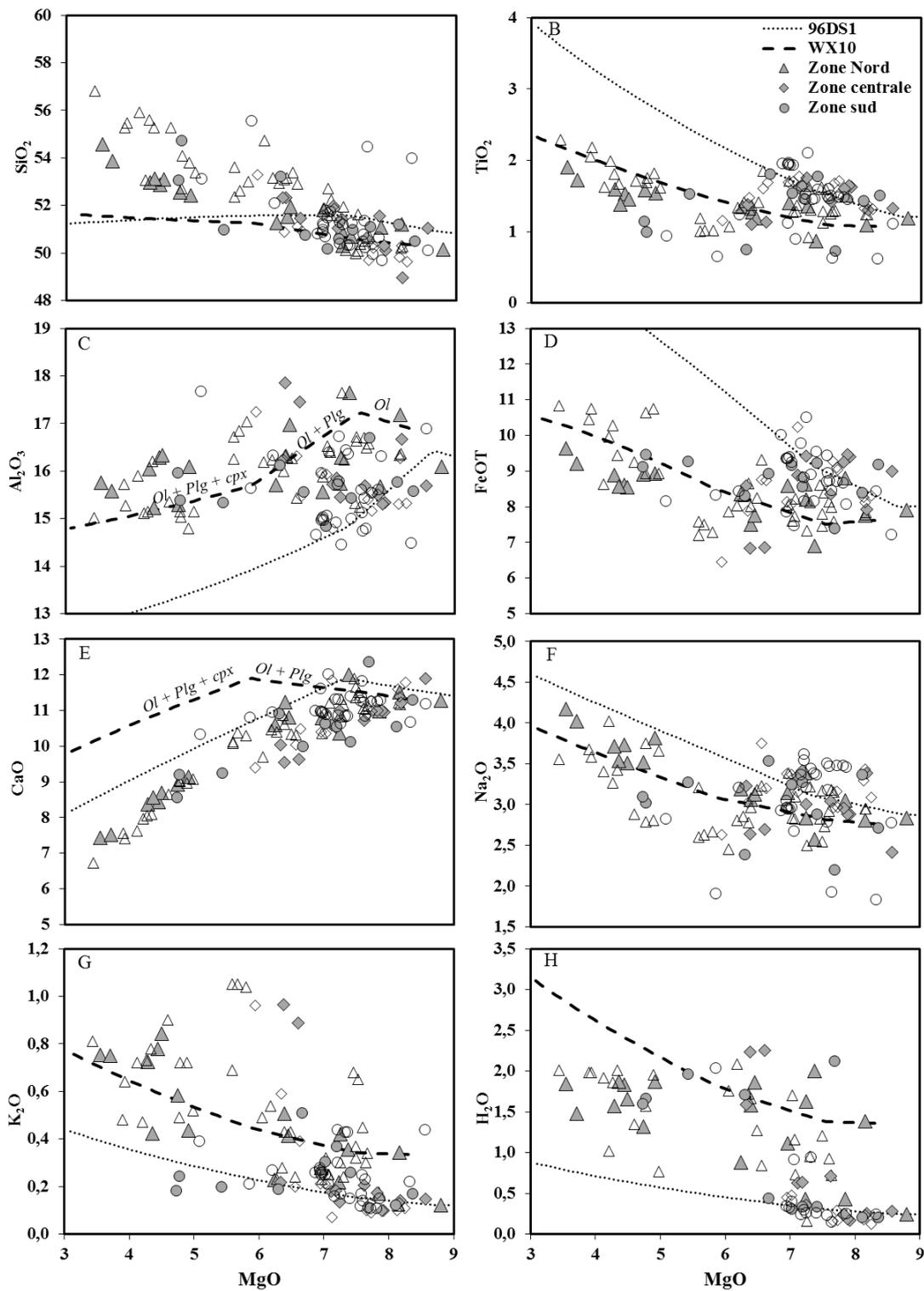


Figure 3.19: variations des éléments majeurs en fonction du MgO (pds.%) pour les échantillons d'East Scotia, avec les lignes de cristallisation fractionnée obtenues à partir du code hBasalt. La courbe noire et avec des gros pointillés représente l'évolution d'un liquide magmatique riche en H<sub>2</sub>O (Wx10) pour des conditions de pression de 800 bars. La courbe fine représente le même calcul pour l'échantillon 96-DS-1 pauvre en H<sub>2</sub>O.

East Scotia	Si8	Ti8	Fe8	Na8	K8	H8
<b>Zone nord</b>						
DR158-23	52,75	0,91	5,26	3,29	0,31	0,75
DR158-24	52,11	0,85	4,99	3,17	0,32	0,63
DR158-25	51,40	0,85	5,12	3,03	0,38	0,90
DR158-26	51,46	0,86	5,24	2,97	0,34	0,75
DR158-27	51,67	0,82	5,11	2,82	0,42	0,82
WX7	50,44	0,78	6,28	2,45	0,31	1,77
WX10	51,28	1,12	7,91	2,84	0,35	1,42
WX11	50,88	0,97	5,93	2,74	0,37	1,15
WX20	50,54	1,01	6,63	2,84	0,16	0,62
WX22	51,32	0,91	6,23	2,82	0,30	1,36
WX27-1	51,14	0,92	5,90	3,20	0,24	1,01
WX28	51,64	0,75	4,99	2,81	0,20	0,90
WX36	51,21	0,92	5,71	2,87	0,30	0,69
WX37	51,39	1,18	7,57	2,94	0,23	0,90
96DS-1	50,49	1,44	9,29	3,18	0,15	0,30
96-DS-3	51,00	1,45	8,54	2,98	0,16	0,41
97-DS-1	50,66	1,38	7,31	3,05	0,18	0,35
98-DS-1	50,40	1,42	8,46	2,94	0,44	1,72
<b>Zone centrale</b>						
99-DS-1	51,31	1,05	6,45	2,52	0,81	2,07
99-DS-4	52,07	0,99	6,18	2,37	0,84	1,95
100-DS-1	50,48	1,30	7,70	2,88	0,18	0,64
102-DS-1	51,66	0,93	5,72	2,50	0,14	1,03
104-DS-1	51,60	1,31	7,37	2,97	0,14	0,50
104-DS-3	50,71	1,36	7,43	3,06	0,15	0,52
106-DS-1	50,09	1,60	9,27	2,87	0,10	0,17
106-DS-2	50,27	1,60	9,29	2,85	0,10	0,18
WX51	51,13	1,47	8,19	2,82	0,11	0,30
107-DS-1	49,03	1,36	8,21	3,43	0,15	0,26
107-DS-3	51,29	1,51	9,92	2,55	0,17	0,32
108-DS-1	51,50	1,54	8,96	2,92	0,17	0,23
<b>Zone sud</b>						
109-DS-1	51,25	1,47	8,57	3,40	0,12	0,22
109-DS-3	50,63	1,64	9,77	2,80	0,18	0,23
110-DS-3	50,75	1,55	8,25	2,74	0,22	0,29
WX56	53,40	0,58	6,29	2,14	0,13	0,72
WX59	51,74	0,66	5,90	2,21	0,09	0,68
WX60	52,53	0,57	6,63	1,93	0,13	1,10
WX61	52,53	0,57	6,63	1,93	0,13	1,10
WX62	50,98	0,71	7,08	2,12	0,11	1,95
WX67	50,23	1,45	7,40	3,17	0,36	0,31
WX68	49,77	1,31	8,03	2,98	0,24	0,24
WX69	50,27	1,29	7,64	3,06	0,30	0,28

Table 3.4: Correction de la cristallisation fractionnée d'olivine, plagioclase et pyroxène d'après l'étude de Langmuir et al., 2006 (pour un MgO de 8 pds.%) des oxydes suivant: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O et H<sub>2</sub>O.

Afin de déterminer l'influence de la cristallisation fractionnée sur les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  dans nos échantillons, il est nécessaire également de représenter l'évolution de ce rapport sur un liquide primaire (East Scotia: 96-DS-1, Manus: 21-2). Pour ce faire, je détermine toujours via le code hBasalt l'évolution des concentrations du FeO total (Figure 3.19-D) ainsi que la fraction de liquide pour chaque étape de la cristallisation fractionnée (donnée dans le code). En considérant la concentration en  $Fe^{3+}$  initiale (déterminé d'après le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ) du liquide considéré comme primaire, je calcule pour chaque étape de cristallisation, l'évolution du  $Fe^{3+}$  via l'équation :

$$C_1 = C_0 * (F^{(D-1)}) \quad (3.2)$$

Où  $C_0$  et  $C_1$  correspondent à la concentration en  $Fe^{3+}$  initiale et du liquide évolué respectivement,  $F$  est la fraction de liquide restant, et  $D$  correspond au coefficient de partage global du  $Fe^{3+}$ . Celui-ci est proche de 0 et est fixé à 0,0001, considérant ainsi un comportement incompatible du  $Fe^{3+}$  lors de la cristallisation fractionnée (Bezou et Humler, 2005; Kelley et Cottrell, 2009).

L'évolution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  pour les bassins arrière-arcs d'East Scotia et Manus à partir du liquide primaire est présentée dans la figure 3.21. Les rapports de fer des échantillons d'East Scotia ne correspondent pas à une suite magmatique bien définie puisqu'ils ne suivent pas la ligne de l'évolution du rapport de fer pour un liquide primaire. En effet pour une variation en MgO de 6,50 à 6,67 pds.%, on observe une variation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0,06 à 0,20 reflétant toute la variabilité de ce bassin arrière-arc. Cette grande variation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ne peut pas être attribuée à la cristallisation fractionnée à basse pression. De plus, aucune systématique ne se dessine entre les trois zones définies précédemment. Cette observation est également appropriée pour le bassin arrière-arc de Manus puisqu'il est également difficile de distinguer une suite magmatique. Pour une variation en MgO de 5,50 à 6,00 pds.% on observe des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  qui évoluent de 0,09 à 0,34 décrivant également la gamme obtenue sur ce bassin. La cristallisation fractionnée n'est donc pas le processus majeur expliquant les variations de l'état d'oxydation des laves dans les bassins arrière-arcs d'East Scotia et de Manus.

Ainsi, les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  seront présentés dans les discussions suivantes sans correction de la cristallisation fractionnée.

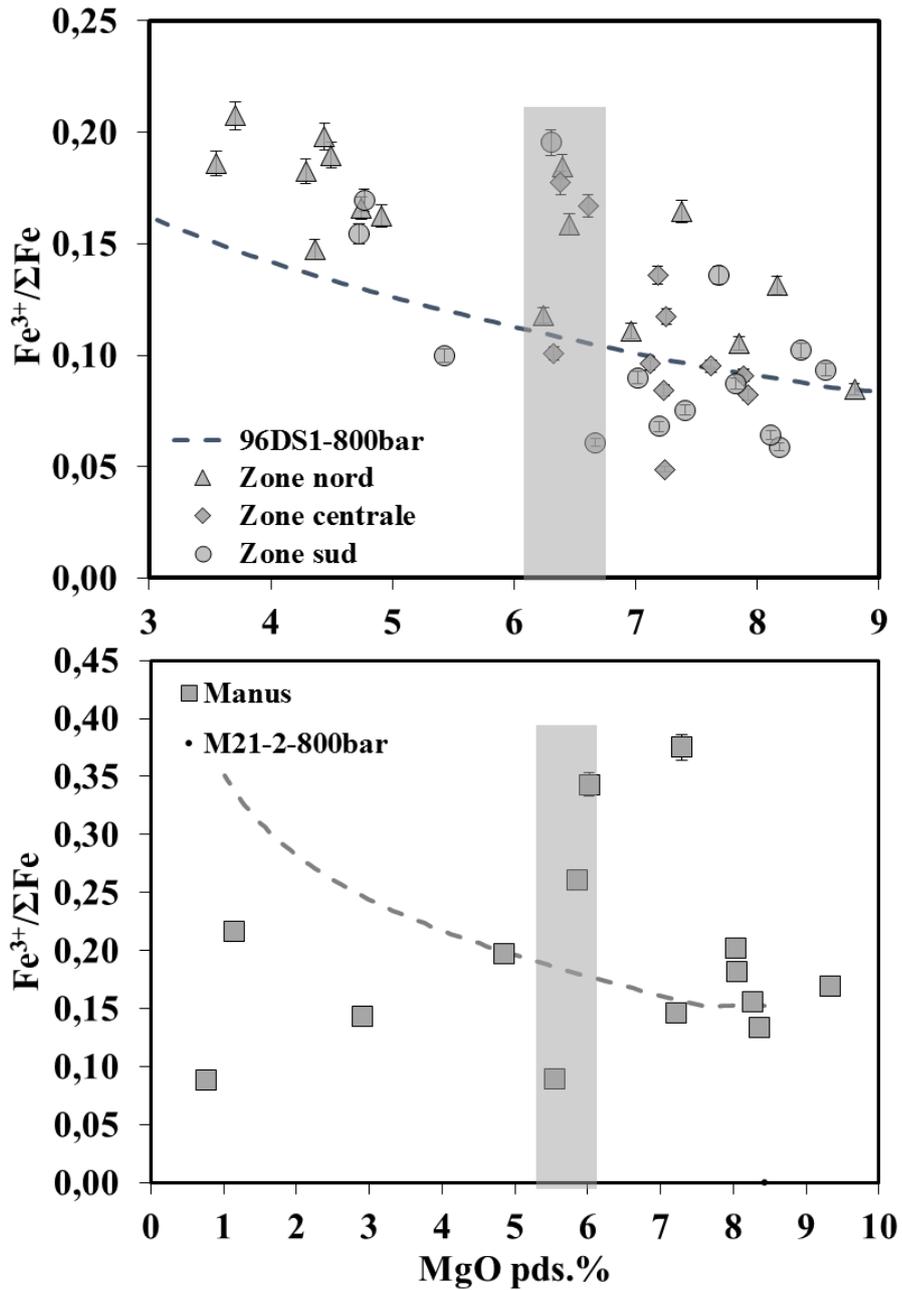


Figure 3.21: Évolution des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction du MgO (pds.%) pour les deux bassins. Également représentées, les lignes de cristallisation fractionnée calculées à partir des échantillons 96-DS-1 et M21-2 pour East Scotia et Manus. Les parties grisées soulignent la grande variation des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  pour un MgO relativement constant.

### 3.4.2. Dégazage

Au vu de la grande variation des teneurs en  $H_2O$  des échantillons des bassins arrière-arcs d'East Scotia et Manus ( $H_2O$ : 0,20 à 2,25 pds.%), nous devons dans un premier temps déterminer leurs comportements en fonction du dégazage. Pour cela, à l'aide du logiciel VolatilCalc (Newman

et Lowenstern, 2002), il est possible d'établir la courbe de saturation de la teneur en H<sub>2</sub>O en fonction de la pression ou profondeur d'échantillonnage dans notre cas (Figure 3.22-A). Les verres du bassin arrière-arc d'East Scotia ont des concentrations en H<sub>2</sub>O de 0,20 à 2,25 pds.% où une majorité se situe sous la courbe de saturation, seul 8 échantillons analysés dans mon étude sont sursaturés en H<sub>2</sub>O. Ces échantillons ont des teneurs en H<sub>2</sub>O dissoutes supérieures à 1,80 pds.% et des profondeurs d'échantillonnage de 2690 à 3765 m. L'échantillonnage des verres du bassin de Manus est situé à des profondeurs moins importantes (1770 à 2620 m) du fait d'une température plus élevée de son manteau et d'une fusion associée à une production magmatique plus importante (Taylor et Martinez, 2003; Sinton et al., 2003, Kelley et al., 2006). Sur les 13 échantillons analysés, 3 d'entre eux sont situés dans le domaine sursaturé avec des teneurs en H<sub>2</sub>O entre 1,6 et 1,7 pds.%.

La figure 3.22-B représente les variations en H<sub>2</sub>O en fonction du Ce. Nous pouvons observer que les échantillons caractérisés comme proches des laves de dorsales océaniques suivent la tendance définie par les échantillons MORB analysés dans cette étude avec un rapport H<sub>2</sub>O/Ce moyen de 217 (MORB: H<sub>2</sub>O/Ce = 269, chapitre 2: section 2.2.5.2). En revanche, les échantillons qui tendent vers des compositions de laves d'arc ont des rapports H<sub>2</sub>O/Ce très élevés liés à un fort enrichissement des laves en H<sub>2</sub>O par l'apport de fluides/liquides silicatés issus de la déshydratation/fusion de la croûte océanique et sédiments associés.

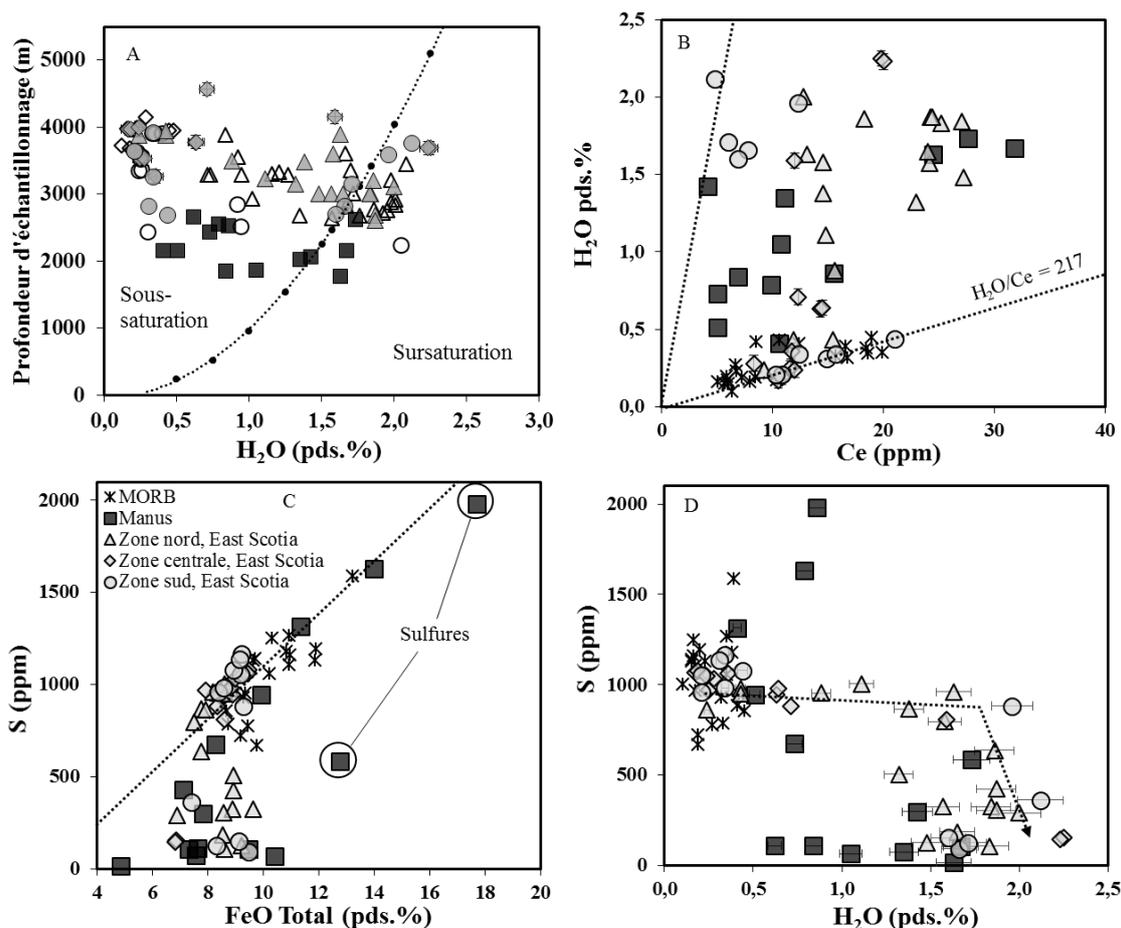


Figure 3.22: A) H<sub>2</sub>O en fonction de la profondeur d'échantillonnage, la courbe indique l'évolution de la saturation en H<sub>2</sub>O en fonction de la pression. B) H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration en Ce, le trait pointillé indique la moyenne des rapports H<sub>2</sub>O/Ce sur les échantillons du type MORB. C) S en fonction du FeO Total, le trait pointillé représente la droite de saturation du soufre et D) S en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O, la flèche indique l'éventuel mélange entre un liquide anhydre avec de fortes concentrations en S et un liquide hydraté appauvri en S. L'erreur sur les analyses est inférieure à la taille des symboles.

Les teneurs en soufre des bassins arrière-arcs d'East Scotia et Manus ont été obtenues par microsonde électronique lors de mon étude, les résultats sont présentés en fonction de la teneur en FeO Total dans la figure 3.22-C. Les échantillons d'East Scotia et Manus ont des concentrations en soufre variant de 93 à 1165 ppm et de 17 à 1979 ppm respectivement. Une majorité des échantillons de ces deux bassins suit la tendance décrite par les MORB et la droite de saturation en soufre décrite par Mathez, (1976). Pour autant, certains échantillons ont des teneurs en soufre qui varient de la dizaine de ppm à 600 ppm pour un FeO Total de 9 pds.% environ. Ces échantillons se comportent donc comme ayant dégazé en soufre. Je tiens à signaler que les verres d'East Scotia ne présentent aucun sulfure tandis que deux verres du bassin de Manus en contiennent de nombreux (45-3 et 46-2, S: 568 et 1979 ppm respectivement).

La représentation des teneurs en soufre en fonction des concentrations en  $H_2O$  remet en question le dégazage du soufre dans les verres basaltiques de ces deux bassins (Figure 3.22-D). En effet, on observe une corrélation négative entre ces deux éléments, où les échantillons les plus appauvris en soufre sont les plus enrichis en  $H_2O$ , et cela, notamment pour le bassin arrière-arc d'East Scotia. Cette relation S- $H_2O$  est inhabituelle puisque généralement, dans les laves d'arcs, les concentrations en soufre sont corrélées positivement avec les traceurs de subduction ( $H_2O$ , Ba/La). Cette corrélation négative n'est pas caractéristique d'un processus de dégazage. En revanche, un mélange entre un liquide magmatique anhydre de type MORB et un liquide hydraté riche en  $H_2O$  (supérieur à 1%) et appauvri en soufre peut expliquer cette tendance observée notamment sur les échantillons d'East Scotia.

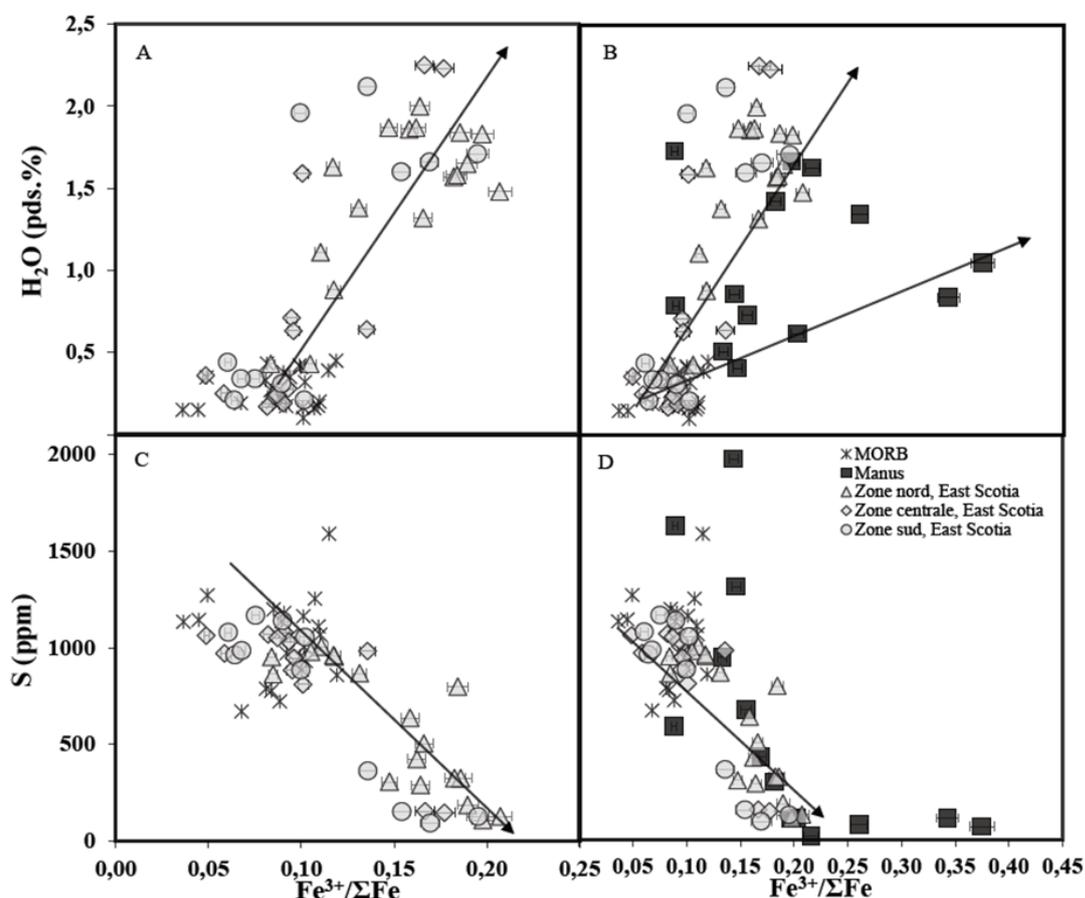


Figure 3.23: Évolutions des teneurs en volatils  $H_2O$  et S en fonction du rapport d'oxydation  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , en A et C pour le bassin d'East Scotia et B et D sur l'ensemble des deux bassins.

Les variations du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  en fonction de l'eau et du soufre sont présentées dans la figure 3.23. Les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  des échantillons du bassin d'East Scotia sont corrélés positivement avec les concentrations en  $H_2O$ , cette corrélation est également observée sur le bassin de Manus mais est moins prononcée (Figure 3.23-A et B). L'augmentation de l'état d'oxydation des laves semble

donc être très liée à l'apport de fluides/liquides silicatés et notamment de l'H<sub>2</sub>O via la déshydratation/fusion de la croûte océanique lors de sa subduction. La représentation des données de soufre corrèle, en revanche, négativement avec les rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe (Figure 3.23-C et D). Cette relation a déjà été décrite dans l'étude de Nilsson et Peach, (1993) et Hawkins et al. (1994) sur des échantillons du bassin de Lau mais est, en revanche, contraire à la corrélation obtenue et décrite dans l'étude de Kelley et Cottrell (2012). En effet, dans leur étude, la diminution des rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe est très légèrement corrélée négativement avec les concentrations en soufre, permettant de conclure que le dégazage du soufre est le responsable de la réduction du rapport.

Cette corrélation négative entre le soufre les rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe reste difficile à expliquer sans d'autres analyses. En effet, si l'on considère que le soufre est présent dans le liquide magmatique sous sa forme réduite S<sup>2-</sup>, son dégazage aura tendance à réduire le magma. Dans ce cas, on peut donc déduire que les rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe obtenus sur les échantillons, ayant potentiellement dégazés, correspondent donc à des rapports "minimal". En revanche dans le cas d'un dégazage de soufre sous la forme S<sup>6+</sup>, cela peut expliquer cette corrélation négative avec les rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe.

### 3.4.3 Processus de fusion

Dans mon étude, la variation importante du Fe<sub>8</sub> des échantillons d'East Scotia, ainsi que les observations faites sur les volatils (mélange entre deux liquides avec des teneurs en soufre très différentes) sont des arguments en faveur du modèle de fusion de Langmuir et al. (2006). Pour rappel, ce modèle consiste en un mélange entre un liquide anhydre, proche des MORB, avec un liquide hydraté issu d'une seconde fusion du manteau. Le mélange entre ces deux liquides me donne la variabilité géochimique des laves du bassin d'East Scotia.

Afin de discuter du processus de fusion partielle pour les échantillons du bassin arrière d'East Scotia, j'ai tout d'abord estimé le taux de fusion (F) pour des échantillons ayant un MgO >6 pds.% (pour limiter les effets de la cristallisation). Ce calcul est effectué à partir de la concentration en TiO<sub>2</sub> et de l'équation 3.3 provenant de l'étude de Kelley et al. (2006). L'élément majeur TiO<sub>2</sub>, comme les autres HFSE, est considéré comme étant non mobilisé par les fluides de subduction, les laves ne sont pas contaminées en TiO<sub>2</sub> (Stolper et Newman, 1994; Kelley et al., 2006). La concentration H<sub>2</sub>O<sub>0</sub> (concentration de la source) des échantillons est ensuite déterminée à partir du taux de fusion d'après les équations suivantes :

$$F = [(C_{Ti}^0 / C_{Ti}^l) - D_{Ti}] / (1 - D_{Ti}) \quad (3.3)$$

Et,

$$C_{H_2O}^0 = C_{H_2O}^1 * [F*(1-D_{H_2O}) + D_{H_2O}] \quad (3.4)$$

Où  $C^0$  est la concentration de la source mantellique ( $C_{Ti}^0 = 0,04$  : Kelley et al., 2006),  $C^1$  est la concentration du liquide en équilibre avec  $F_{0,90}$  et  $D$  représente le coefficient de distribution pendant la fusion du manteau ( $D_{Ti} = 0,04$  et  $D_{H_2O} = 0,012$  : Kelley et al., 2006).

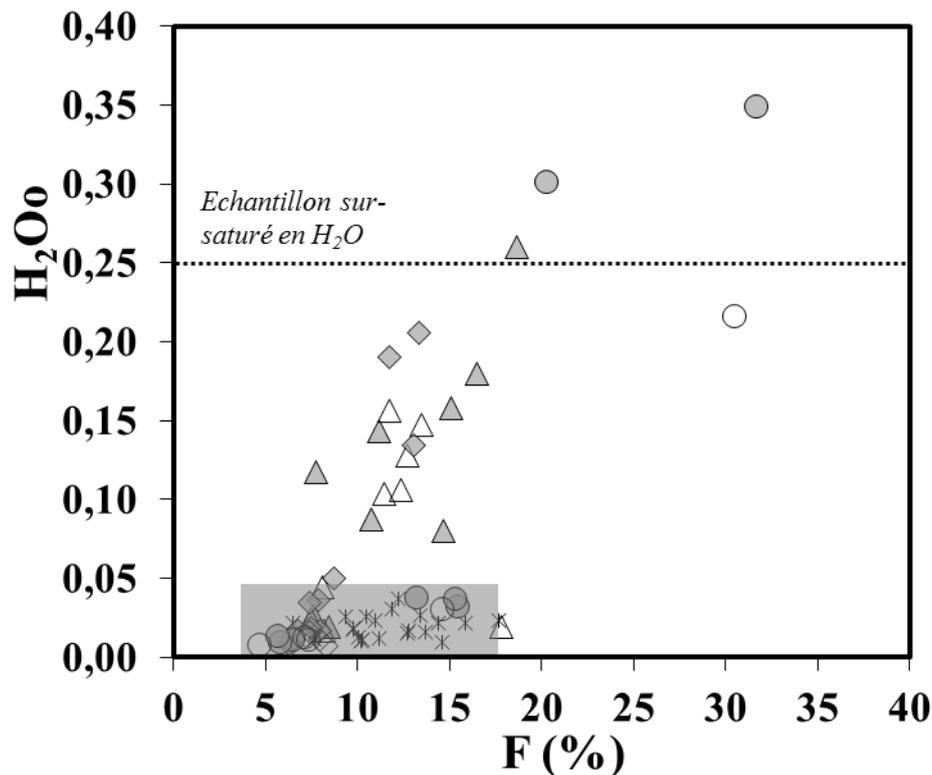


Figure 3.24: Représentation des concentrations du manteau en  $H_2O_0$  calculées en fonction du taux de fusion  $F$  pour les échantillons d'East Scotia. Le champ gris illustre le domaine des MORB. Calculé d'après Kelley et al. (2006).

Les concentrations en  $H_2O_0$  calculées pour les échantillons dans le bassin arrière-arc d'East Scotia atteignent près de 0,35 pds.% pour des variations du taux de fusion de 4,6 à 31,7% (Figure 3.24). Les concentrations en  $H_2O_0$  supérieures à 0,25 pds.% sont calculées sur des échantillons sursaturés en  $H_2O$ . Les résultats obtenus sur ce bassin montrent une augmentation importante de la concentration en eau de la source  $H_2O_0$  pour des variations de taux de fusion faibles compris entre 11 et 18%. Cette tendance est décrite également sur les échantillons du bassin arrière-arc de Lau dans l'étude de Bézos et al. (2009). Cette relation contraste avec celle décrite dans les zones de subduction où le taux de fusion est corrélé positivement avec les concentrations en  $H_2O_0$ .



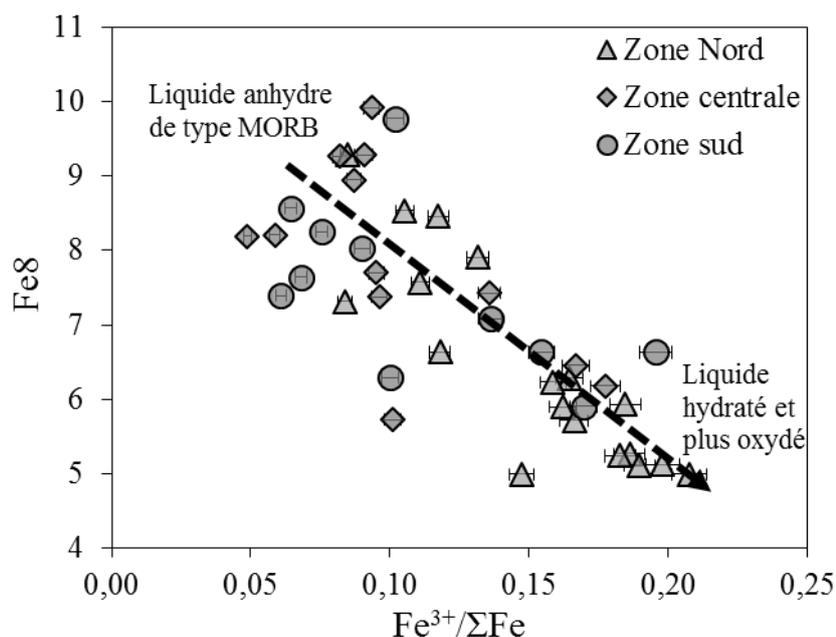


Figure 3.26: Évolution du Fe<sub>8</sub> (FeO Total corrigé de la cristallisation fractionnée, à partir de l'étude de Langmuir et al. 2006), en fonction du rapport Fe<sup>3+</sup>/ΣFe pour les échantillons du bassin d'East Scotia. La flèche, indique le mélange entre un liquide anhydre et liquide hydraté issu du modèle de fusion de Langmuir et al. (2006).

Les échantillons du bassin d'East Scotia ont des variations en Fe<sub>8</sub> de 10 à 5 pds.% corrélées négativement avec le rapport d'oxydation. Ainsi, et comme observé précédemment, le liquide hydraté présente un état d'oxydation beaucoup plus élevé.

#### 3.4.4. Processus de recyclage dans les zones de subduction: caractérisation de l'état d'oxydation du composant hydraté

Ni le dégazage, ni la cristallisation fractionnée ou la variation de taux de fusion partielle n'expliquent les variations des rapports Fe<sup>3+</sup>/ΣFe observés dans nos échantillons. Nous avons montré que les laves des bassins d'East Scotia sont contaminées par des composants de subduction oxydés ayant des compositions variées en éléments traces ( $\pm$  HFSE) mais avec des concentrations en H<sub>2</sub>O notamment très proches. Les relations entre les teneurs en volatils H<sub>2</sub>O et soufre indiquent que le composant de subduction est riche en H<sub>2</sub>O et appauvri en soufre. Les laves du bassin arrière-arc d'East Scotia peuvent être caractérisées par un mélange entre un composant anhydre relativement réduit qui produit les laves de type MORB et un composant hydraté oxydé avec des compositions variables en éléments traces. Ce modèle de mélange entre deux liquides peut être appliqué si l'on considère le processus de fusion, au niveau des bassins arrière-arcs, de Langmuir et al. (2006).

Je vais donc dans cette partie essayer de quantifier l'état d'oxydation du composant hydraté et oxydé afin de tenter de répondre à la question du ou des processus d'oxydation. Cette étape, qui n'a jamais été réalisée auparavant, est possible étant donné les très belles corrélations observées dans nos échantillons entre les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et les traceurs géochimiques des apports liés à la subduction (eau, éléments traces, rapports isotopiques).

À l'aide des corrélations  $\text{Fe}_8$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  et  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  présentées sur la figure 3.27, je vais déterminer dans un premier temps la concentration en  $\text{Fe}_8$  du pôle liquide hydraté caractérisé dans mon modèle de pétrogenèse des laves du bassin East-Scotia puis son état d'oxydation. Ce liquide hydraté est obtenu par fusion partielle d'un manteau appauvri (Workman et Hart, 2005) mélangé avec 5% d'une source Discovery/Lomu, et est contaminé par 3% de fluides/liquides hydratés provenant de la zone de subduction. La concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  de ces fluides/liquides hydratés, homogène pour les 3 zones, est fixée à 50 pds.%. Cette valeur correspond à la moyenne des valeurs proposées (44 pds.% et 56 pds.%) respectivement pour les liquides hydratés dans les études de Stolper et Newman (1994) et Kessel et al. (2005). Je crée ainsi une source mantellique plus riche en  $\text{H}_2\text{O}$  (près de 1.5 pds%) et plus radiogénique en Pb, Sr, et Nd (table 3.5). La composition finale du liquide magmatique hydraté remontant sous la forme de diapirs dans mon modèle est obtenue en appliquant un taux de fusion partielle de 48% à cette source hydratée. Ce taux de fusion est très élevé mais il est lié à la forte concentration en  $\text{H}_2\text{O}$  de la source et correspond à un  $dF/d\text{H}_2\text{O}$  (gradient de fusion) de 0,32 (Kelley et al., 2005). Les compositions en éléments traces et isotopiques des liquides ainsi obtenues pour chaque zone géographique du bassin d'East Scotia sont présentées dans la table 3.5. Les trois droites de mélange (une pour chaque zone) sont présentées dans la figure 3.27 et sont ajustées en fixant la concentration en  $\text{Fe}_8$  du liquide hydraté final pour que celle-ci représente au mieux les données de chaque zone. Le  $\text{Fe}_8$  étant un élément majeur comme  $\text{H}_2\text{O}$ , sa variation en concentration est très faible entre les trois zones. Ainsi, j'estime une concentration en  $\text{Fe}_8$  de mes trois composants hydratés à environ 4 pds.%.

Une fois la composition en  $\text{Fe}_8$  estimée, le calcul de l'état d'oxydation peut également se faire grâce aux corrélations positives entre le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Cette estimation se fait de la même manière que pour le  $\text{Fe}_8$  en ajustant au mieux la concentration en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  initiale du liquide hydraté. L'établissement des trois courbes de mélange permettent d'estimer un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  d'environ 0,33. Ce rapport de fer ne s'applique que pour le bassin arrière-arc d'East Scotia, puisque pour Manus, les laves les plus oxydées ont un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de 0,37. Cette estimation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  à 0,33 dans le liquide hydraté est supérieurs aux valeurs de l'arc des Mariannes ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ : 0,22 à 0,28; Kelley et Cottrell, 2012).

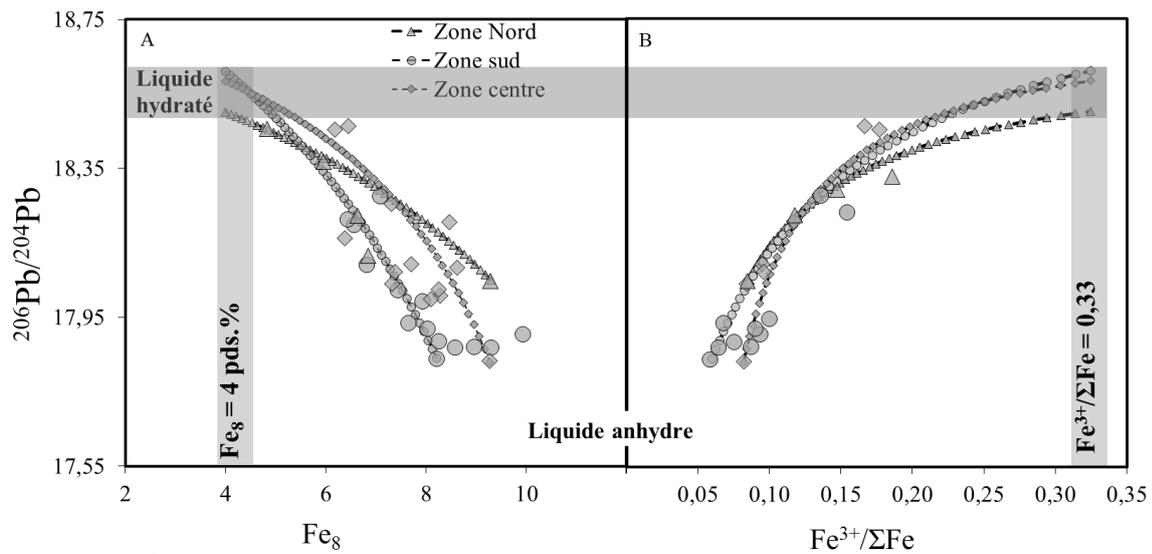


Figure 3.27: Évolutions du rapport isotopique  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction de  $\text{Fe}_8$  et du rapport de fer  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  pour les échantillons analysés en  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans mon étude. Les champs grisés représentent les valeurs du composé hydraté. Les courbes représentent le mélange entre le liquide anhydre et le liquide hydraté pour chaque zone d'East Scotia. Le calcul de ces lignes de mélange est présenté dans le texte.

Pour la première fois dans une étude sur l'état d'oxydation des laves de bassins arrière-arcs, j'ai pu déterminer un rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  du composant hydraté. Afin de confirmer cette estimation du rapport, je vais présenter les courbes de mélange du rapport de fer en fonction d'éléments majeurs et traces pour les trois zones du bassin d'East Scotia.

La figure 3.28 montre l'évolution des teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$ , les rapports de traces  $\text{Ba}/\text{Nb}$  et  $(\text{La}/\text{Sm})\text{N}$  en fonction du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  des magmas d'East Scotia. L'estimation du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  du liquide hydraté précédemment calculée est également reportée. On s'aperçoit que les courbes de mélange reproduisent de manière assez rigoureuse les compositions des laves d'East Scotia, et ce pour les trois zones définies.

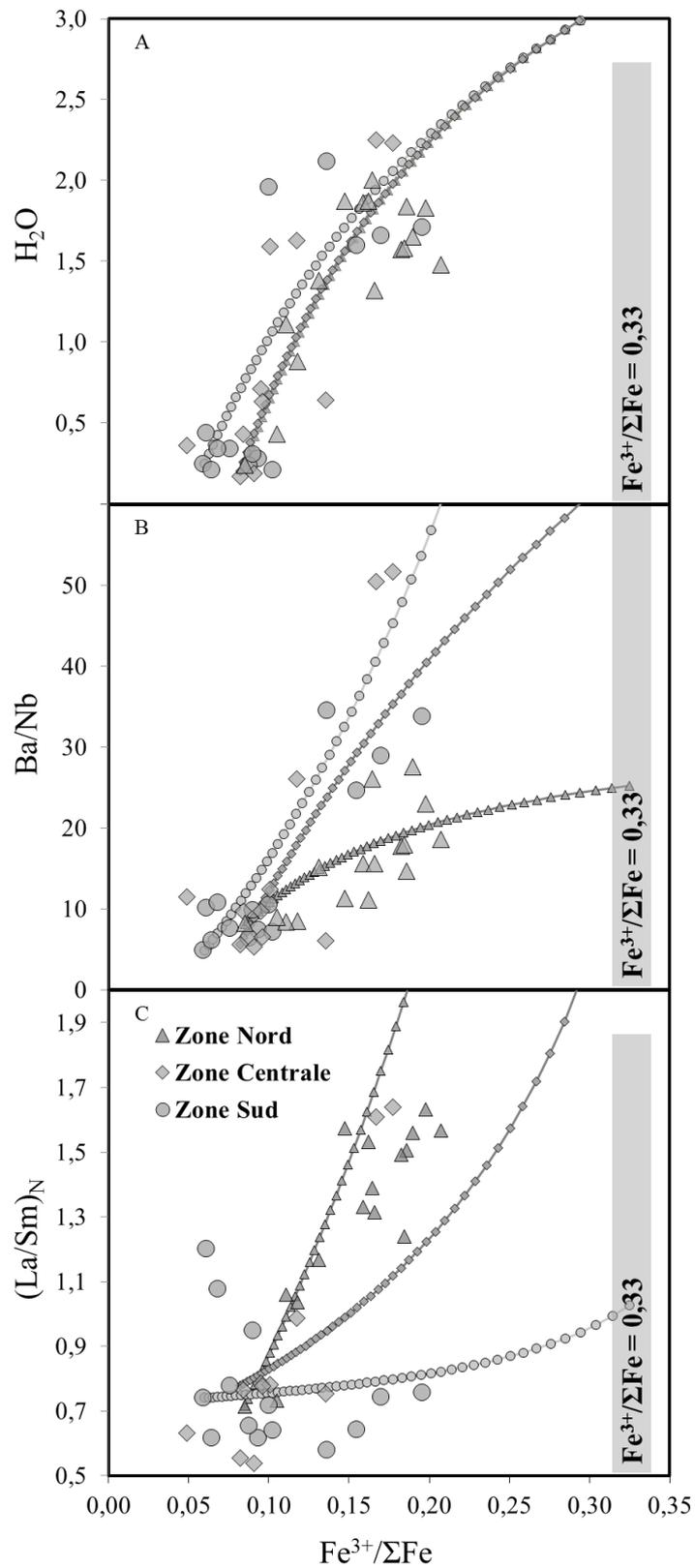


Figure 3.28: Représentation de l'évolution des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  pour le bassin arrière-arc d'East Scotia en fonction de a)  $H_2O$  en pds% b)  $Ba/Nb$  et c)  $(La/Sm)_N$  normalisé aux chondrites. Les lignes de mélange entre le liquide anhydre et le liquide hydraté calculé (champ grisé) sont également représentées pour les différentes zones du bassin.

	Manteau "sain" (DMM <sup>1</sup> + 5% Discovery/LOMLU)	Composant Zone Nord (Liquide silicaté: 50% AOC et 50% sédiment)	Composant Zone Centrale (Liquide silicaté: 15% AOC et 85% sédiment)	Composant Zone Sud (Liquide silicaté: 100% sédiment)	Manteau Nord: manteau "sain" + 3% de composant Zone Nord	Manteau central: manteau "sain" + 3% de composant Zone Centrale	Manteau Sud: manteau "sain" + 3% de composant Zone sud	Liquide hydraté avec 48% de fusion du Manteau Nord	Liquide hydraté avec 48% de fusion du Manteau Central	Liquide hydraté avec 48% de fusion du Manteau Sud	D global <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> O (pds.%)	0,02	50	50	50	1,52	1,52	1,52	3,2	3,2	3,2	0,000001
Rb	0,07	159	113	94	4,84	3,47	2,88	10,1	7,2	6,0	0,00001
Ba	0,97	1170	1306	1364	36,02	40,11	41,9	75,0	83,5	87,2	0,00012
Th	0,01	5,81	5,54	5,43	0,18	0,18	0,17	0,4	0,4	0,4	0,001
U	0,00	1,38	1,28	1,24	0,04	0,04	0,04	0,1	0,1	0,1	0,0011
Nb	0,16	42,6	15,5	3,80	1,43	0,62	0,27	3,0	1,3	0,6	0,0034
Ta	0,01	2,12	0,82	0,27	0,07	0,03	0,02	0,2	0,1	0,0	0,0034
La	0,19	78,1	28,6	7,35	2,53	1,04	0,41	5,2	2,1	0,8	0,01
Ce	0,54	160	60,7	18	5,32	2,34	1,06	10,8	4,8	2,2	0,022
Pb	0,02	16,9	17,4	18	0,52	0,54	0,55	1,1	1,1	1,1	0,014
Nd	0,49	22,7	11,6	6,93	1,16	0,83	0,69	2,3	1,7	1,4	0,031
Sr	6,96	1752	676	215	59,30	27,03	13,2	120,3	54,8	26,8	0,025
Zr	4,78	168	96,0	65	9,69	7,52	6,59	19,5	15,1	13,3	0,033
Hf	0,14	4,88	2,52	1,51	0,28	0,21	0,18	0,6	0,4	0,4	0,035
Sm	0,23	3,09	1,97	1,49	0,31	0,28	0,26	0,6	0,6	0,5	0,045
Eu	0,09	0,82	0,48	0,34	0,11	0,10	0,10	0,2	0,2	0,2	0,05
Gd	0,34	1,85	1,55	1,42	0,38	0,38	0,37	0,8	0,7	0,7	0,056
Dy	0,48	1,07	1,33	1,45	0,50	0,50	0,51	1,0	1,0	1,0	0,079
Y	3,14	6,81	8,39	9,06	3,25	3,30	3,32	6,2	6,3	6,3	0,088
Er	0,37	0,54	0,78	0,89	0,37	0,38	0,38	0,7	0,7	0,7	0,097
Yb	0,35	0,51	0,79	0,91	0,35	0,36	0,36	0,7	0,7	0,7	0,115
Lu	0,06	0,01	0,002	0,002	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,12
87Sr/86Sr	0,70273	0,703981	0,70514	0,70919	0,70384	0,70454	0,70589	0,7038	0,70454	0,70589	
143Nd/144Nd	0,51307	0,512896	0,51270	0,51243	0,51297	0,51292	0,51288	0,5130	0,51292	0,51288	
206Pb/204Pb	17,68	18,53	18,61	18,65	18,50	18,58	18,62	18,50	18,58	18,62	
207Pb/204Pb	15,44	15,63	15,64	15,63	15,64	15,63	15,63	15,64	15,63	15,63	

Table 3.5.: Paramètres utilisés pour déterminer les compositions des différents liquides hydratés. <sup>1</sup>: données issue de Workman et Hart, 2005.

### 3.4.5. Processus d'oxydation du liquide hydraté

J'ai montré que les BABB du bassin d'East Scotia résultent d'un mélange entre un liquide anhydre issu de la fusion d'un manteau de composition assez proche de celle de la source des MORB et d'un liquide hydraté et oxydé ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 0,33$ ) issu de la fusion d'une source métasomatisée par des fluides/liquides de subduction. L'augmentation de l'état d'oxydation des BABB de mon étude est donc clairement attribuée aux processus de transferts d'éléments chimiques dans les zones de subduction. Pour autant, les mécanismes reliant les teneurs en  $\text{H}_2\text{O}$  et en fer ferrique des magmas ne sont pas bien contraints. Ci-dessous, je présente rapidement des pistes de réflexion qui restent à développer (ce que je n'ai pu faire par manque de temps) pour mieux contraindre ces mécanismes. L'oxydation est-elle due à l'apport direct de  $\text{Fe}^{3+}$  depuis la lithosphère recyclée vers le manteau sus-jacent? Le  $\text{Fe}^{3+}$  n'est pas transporté dans les fluides aqueux car il y est peu soluble (Schneider et Eggler, 1996; Kelley et Cottrell, 2009), mais est plutôt mobilisé dans des fluides supercritiques ou des liquides silicatés issus de la croûte océanique altérée (Johnson et Plank, 1999; Kessel et al., 2005). Or dans notre étude, je montre que la part de liquide silicaté issu de la fusion des sédiments et de la croûte océanique altérée est importante.

Sans transfert direct du fer ferrique, il est aussi possible d'envisager que les fluides/liquides hydratés véhiculent d'autres éléments à valence multiple comme le soufre sous sa forme oxydée ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) qui par interaction avec le manteau oxyde le fer ferreux de celui-ci (Debret et al., 2014). Cependant, cette hypothèse n'est pas compatible avec le caractère appauvri en soufre de notre liquide hydraté impliqué dans la genèse des magmas les plus oxydés. Enfin, l'oxydation de la source mantellique par  $\text{H}_2\text{O}$  n'est possible qu'à condition que celle-ci puisse se dissocier en  $\text{H}_2$  et  $\text{O}^{2-}$  mais cette réaction n'est possible que dans des conditions d'oxydation réduites (Frost et Ballhaus, 1998; Crabbtree et Lange, 2012).

Enfin, l'apport important de fluides et notamment de l' $\text{H}_2\text{O}$  dans la source mantellique pourrait diminuer l'activité du  $\text{FeO}$  pendant sa fusion partielle, pour donner, ainsi, un liquide hydraté et oxydé (Kuchiro, 1972; Stolper et Newman, 1994; Gaetani et Grove, 1998). Mais des études expérimentales ne sont pas concluantes quant à cet effet de l'eau (Hirose et Kawamoto, 1995; Gaetani et Grove, 1998).

### 3.5 Conclusion

L'analyse de 41 échantillons des bassins arrière-arcs d'East Scotia et 14 échantillons de Manus, montre des compositions chimiques très variables allant des laves de type MORB à des compositions de laves d'arcs. La détermination des rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  montre des valeurs égales aux MORB pour les échantillons de type MORB et des rapports plus importants pour les laves de type arcs. Les variations en  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  obtenues sont de 0,05 à 0,37 sur l'ensemble des deux bassins arrière-arcs avec une moyenne de  $0,13 \pm 0,05$  ( $1\sigma$ ) et  $0,19 \pm 0,08$  ( $1\sigma$ ) pour East Scotia et Manus respectivement. Dans un premier temps, l'évaluation de l'influence des processus de pétrogenèse sur l'évolution du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  a été faite. Cette évaluation a montré que la cristallisation fractionnée, le dégazage des espèces volatils  $H_2O$  et S, ainsi que la fusion partielle ne modifient pas significativement ce rapport. De plus, les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ne corrèlent pas systématiquement avec les variations de la source  $(La/Sm)_N$ . Le modèle général du bassin arrière-arc d'East Scotia, amélioré d'après les études précédentes, indique la présence de fluides et liquides silicatés issus de la croûte océanique et des sédiments. Pour la première fois, la variabilité observée sur les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  est corrélée à la signature géochimique des fluides de subduction dans les laves (teneurs élevées en  $H_2O$  ou forts rapports Ba/Nb). Cette observation inédite indique que les fluides de subduction sont responsables de l'oxydation des magmas. Les variations en  $Fe_8$ ,  $Na_8$  des laves et leur corrélation avec l'état d'oxydation permettent de contraindre le processus de fusion encore débattu à l'heure actuelle dans les bassins arrière-arcs. Ainsi, un mélange entre un liquide anhydre peu oxydé, de type MORB, avec un liquide hydraté oxydé, permet d'expliquer les variations observées et de valider le modèle de Langmuir et al. (2006). Enfin, il a été possible d'estimer l'état d'oxydation du liquide oxydé, où un rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  de 0.33 est calculé.

## Conclusion

Dans cette thèse, j'ai étudié l'état d'oxydation des laves par l'analyse du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans trois contextes géodynamiques différents qui sont: les dorsales océaniques, les points chauds, et les zones de subduction. Les précédentes études ont montré que les laves de zones de subduction étaient les plus oxydées, mais les relations entre les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  et les compositions chimiques des laves étaient difficiles à identifier. Cette étude avait donc pour objectif de caractériser au mieux les processus d'oxydation des laves selon les différents contextes géodynamiques. Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est obtenu à partir des analyses de FeO et FeO Total par des méthodes chimiques traditionnelles qui sont respectivement la volumétrie et la spectroscopie optique à source ICP. Les nombreuses analyses en FeO réalisées sur les standards internationaux par volumétrie (titration retour) et colorimétrie, ont permis de mettre en avant une reproductibilité de meilleure qualité par titration en retour. Ce paramètre important justifie ainsi l'utilisation de cette méthode pour analyser le  $\text{Fe}^{2+}$  dans nos échantillons.

Tout au long de cette étude, un total de 83 échantillons de verre basaltique a été analysé dont 23 proviennent de dorsales océaniques, 10 du point chaud de l'Islande et 55 des bassins arrière-arcs d'East Scotia (41) et de Manus (14). Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est en moyenne de  $0,14 \pm 0,06$  ( $1\sigma$ ) pour les échantillons de bassins arrière-arc, de  $0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ) pour les dorsales océaniques et de  $0,12 \pm 0,03$  ( $1\sigma$ ) pour le point chaud de l'Islande. Malgré des moyennes proches entre les MORB et l'Islande, statistiquement les échantillons du point chaud de l'Islande sont plus oxydés que les MORB. En revanche, les bassins arrière-arcs d'East Scotia et Manus, montrent des variations plus importantes du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de 0,05 à 0,37. Ainsi, les laves à composition de type MORB ont des états d'oxydation de MORB et les laves de types arcs, ont les rapports d'oxydation les plus élevés.

Les résultats montrent que les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  de dorsale océanique et OIB ne sont corrélés à aucun des processus de pétrogenèse tels que la cristallisation fractionnée fermée à l'oxygène, le dégazage des espèces volatiles ( $\text{H}_2\text{O}$ , S et  $\text{CO}_2$ ), le processus de fusion et de l'enrichissement de la source. L'analyse de nombreux échantillons du bassin arrière-arc d'East Scotia montre que les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ne sont pas affectés par les processus décrits précédemment également. En revanche, la variabilité observée sur les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est corrélée à la signature géochimique des fluides de subduction observée dans les laves (teneurs élevées en  $\text{H}_2\text{O}$  ou forts rapports Ba/Nb).

Cette observation inédite indique que les fluides de subduction sont responsables de l'oxydation des magmas.

De plus, la variation importante du  $Fe_8$  des échantillons d'East Scotia, ainsi que les observations faites sur les éléments volatils (mélange entre deux liquides avec des teneurs en soufre très différentes) sont des arguments en faveur du modèle de fusion de Langmuir et al. (2006). À partir de ce modèle, les variabilités géochimiques et de l'état d'oxydation des laves d'East Scotia sont expliquées par un mélange entre un liquide anhydre peu oxydé, proche de la composition des MORB, avec un liquide hydraté et oxydé issu d'une seconde fusion du manteau. Ces deux liquides sont issus de deux fusions différentes où le composant oxydé est directement lié à l'apport des fluides de subduction dans le manteau adjacent via la subduction. Une estimation du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  du liquide hydraté oxydé a pu être établie à 0,33 pour le bassin arrière-arc d'East Scotia grâce aux excellentes corrélations observées dans ces magmas entre l'état d'oxydation du fer et les traceurs géochimiques de la subduction. Pour autant, les mécanismes reliant les fluides de subduction (notamment  $H_2O$ ) avec les teneurs en fer ferrique des magmas ne sont pas bien contraints à la fin de cette étude. Trois hypothèses sont mises en avant afin d'expliquer le processus d'oxydation: 1) l'apport direct du  $Fe^{3+}$  dans la source mantellique, 2) l'apport de fluides oxydés et 3) la diminution de l'activité du  $FeO$  avec l'apport d'une grande quantité d'eau, par les fluides de subduction, lors de la fusion partielle.

## Perspectives

Les perspectives liées à ce travail sont nombreuses.

Tout d'abord, afin de confirmer le processus d'oxydation des laves des bassins arrière-arc il est nécessaire d'analyser le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ , dans les verres basaltiques des bassins de Lau et des Mariannes. Une fois ce travail effectué, et si les conclusions sont les mêmes que cette étude, je déterminerais plus précisément l'état d'oxydation du liquide hydraté de chaque bassin. De plus, l'analyse d'échantillons communs à l'étude de Kelley et Cottrell, (2009), permettrait de affirmer ou infirmer que l'analyse par voie chimique du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  est préférable pour distinguer les relations entre l'état d'oxydation des laves avec les données géochimiques des échantillons.

Parallèlement, il serait intéressant d'analyser les rapports  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  par XANES, dans les inclusions vitreuses présentes dans les olivines des bassins arrière-arc d'East Scotia et de Manus. L'analyse par microsonde électronique et FTIR des volatils (S, H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>), permettrait de contraindre plus précisément le processus de dégazage des verres basaltiques et d'observer au mieux l'influence de celui-ci sur le rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ .

Une autre perspective concerne les échantillons du type OIB du point chaud de l'Islande. Étant donné la grande quantité d'échantillons disponibles pour ce point chaud, l'analyse du rapport  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  des différentes zones de rifts permettrait d'avoir une vue globale de l'état d'oxydation. De plus, l'analyses en éléments majeurs, traces, et isotopiques des échantillons permettrait de voir l'influence réelle ou pas de du recyclage d'une croûte océanique altérée dans le panache mantellique.

## Annexe A : Chapitre 1

### A1- Analyse du soufre par microsonde électronique

#### Conditions analytiques

La concentration en soufre dans les verres volcaniques a été mesurée sur la microsonde électronique CAMECA SX 100 de l'IFREMER à Brest. Les conditions analytiques sont celles de Wallace et Carmichael (1992) et Nelsson et Peach (1993) en utilisant simultanément deux spectromètres (PET et LPET). Chaque spectromètre est calibré en utilisant une chalcopirite avec un faisceau incident de 15 KeV et une intensité de 100 nA, pour un diamètre de 20  $\mu\text{m}$ . Le temps de comptage est de 60s sur le pic, et cinq réplicats sont effectués par échantillon.

#### Résultats obtenus sur le standard JDF-D2

Le standard utilisé pour l'analyse du soufre est le verre basaltique de la ride océanique de Juan de Fuca (JDFD2). Ce standard a été utilisé par de nombreuses études en microsonde électronique dont celle de Wallace et Carmichael (1992 : valeur obtenue de  $1420 \pm 20$  ppm) et Nelsson et Peach (1993 :  $1400 \pm 40$  ppm). Afin de contrôler la reproductibilité et l'éventuelle dérive instrumentale, le standard est analysé tous les cinq échantillons avec cinq réplicats.

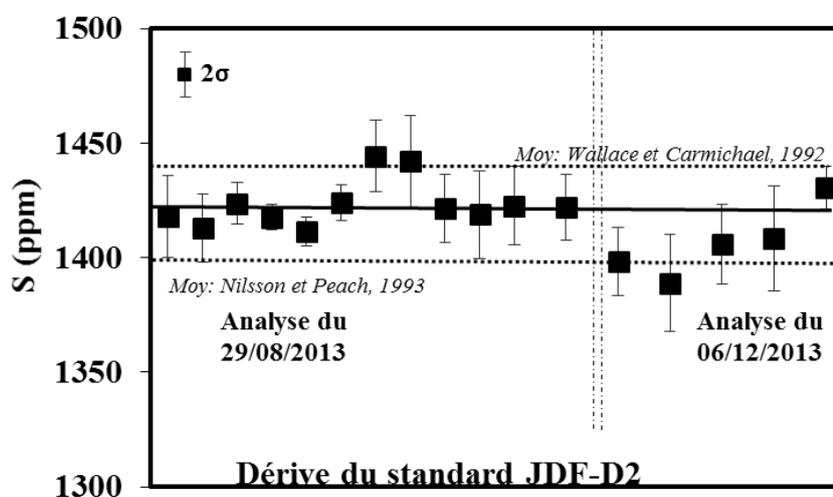


Figure A1: Résultats des analyses de soufre réalisées à la microsonde électronique sur le verre basaltique JDF-D2 pour deux jours d'analyses. Le trait plein représente la moyenne obtenue sur l'ensemble des analyses. Sont également reportés en trait pointillé les moyennes obtenues dans les études de Wallace et Carmichael, 1992 et Nilsson et Peach (1993).  $2\sigma$  est calculé sur 5 réplicats par analyses.

Comme le montre la figure A1, les concentrations obtenues sur celui-ci sont dans un premier temps très proches des deux études (moyenne de cette étude :  $1422 \pm 22$  ppm ( $2\sigma$ )) et aucune dérive n'est véritablement observable.

## A2-Détermination en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> par spectroscopie vibrationnelle : FTIR.

Pour déterminer la concentration en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous, par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, les échantillons doivent être polis sur les deux faces jusqu'à obtenir une épaisseur entre 50 et 300 µm (une épaisseur trop important risque de faire saturé le détecteur).

La préparation des échantillons se fait à partir de fragments de verre de quelque mm sélectionnés sous la loupe binoculaire. La première face est polie en utilisant de l'Orthocryl<sup>®</sup> afin de constituer un plot permettant de tenir l'échantillon. Une fois la première face polie celle-ci est posée sur une lame mince et recouverte de résine Lakeside<sup>®</sup> (qui fond vers 80°C).

Le polissage s'effectue en plusieurs étapes à l'aide de disques de carbure de silicium en utilisant des granulométries de plus en plus petites (P120 à P1200), pour finir avec du diamant à 1µm. Une fois le polissage terminé et le contrôle d'épaisseur effectué à l'aide d'un micromètre Mitutoyo (précision : 1µm), le bout de verre est décollé sur plaque chauffante (à 120°C) puis nettoyé aux ultrasons.

### Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique optique de spectroscopie vibrationnelle qui est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau analysé. Elle permet de doser la concentration en eau (H<sub>2</sub>O moléculaire ou OH<sup>-</sup>) et carbone (CO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Cette technique a été appliquée pour la première fois sur des verres volcaniques par Keller et Pickett (1954) ayant mis en évidence la présence d'eau. Depuis de nombreuses études ont utilisé cette technique permettant, par transmission d'un faisceau infrarouge à travers le verre ou inclusion vitreuse, la détermination en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous (e.g. Stolper et Newman 1994, Dixon et al, 1997, Fretzdorff et al, 2002, Cottrell et Kelley 2011, Métrich et al, 1998 ; 2014 et Di Muro et al, 2014).

### Conditions d'analyse

Les acquisitions des spectres ont été faites en utilisant le spectromètre à transformée de Fourier Nicolet 5700 du laboratoire LPG-Nantes relié à un microscope Continuum. Une source de lumière IR avec une séparatrice KBr (8000-400 cm<sup>-1</sup>) a été utilisée durant toutes les analyses. Pour chaque verre, cinq points d'analyses comprenant 256 scans ont été effectués (temps d'analyse d'environ 3min par point). L'acquisition d'un spectre du bruit de fond a été faite toutes les 10 minutes afin de s'affranchir de l'H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> atmosphérique (figure A2).

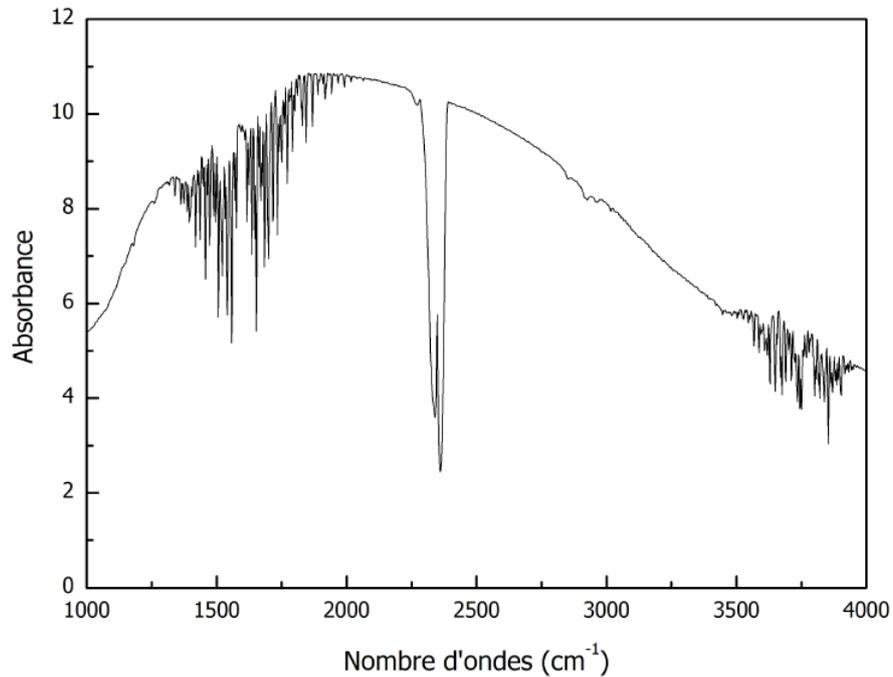


Figure A2 : Spectre du bruit de fond obtenu par FTIR.

Calcul des concentrations en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous

Dans cette étude nous avons utilisé la bande à 3550 cm<sup>-1</sup> (Figure A3) représentant l'eau totale (H<sub>2</sub>Omol + OH<sup>-</sup>) et les différents pics des carbonates (1420 et 1550 cm<sup>-1</sup>).

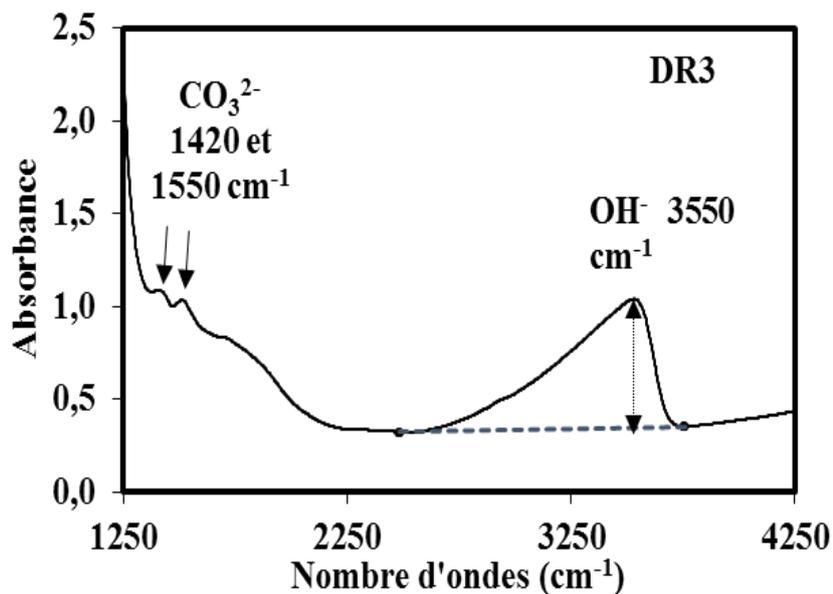


Figure A3 : Spectre d'absorption de l'échantillon DR3. Le trait en pointillé représente la ligne de base correspondant aux ions hydroxylés (OH<sup>-</sup>). La hauteur des pics (flèche double) est calculée par soustraction du spectre et de sa ligne de base.

La détermination des teneurs en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dissous se fait à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$C = 100. \text{Abs. } M / (\epsilon \cdot \rho \cdot e)$$

Où,  $C$  est la concentration de l'espèce volatils dissoute,  $\text{Abs}$  est l'absorbance calculé en mesurant la hauteur du pic (après avoir établi une ligne de base),  $M$  la masse molaire (18 g.mol<sup>-1</sup> pour H<sub>2</sub>O et 44 g.mol<sup>-1</sup> pour CO<sub>2</sub>),  $\epsilon$  est le coefficient d'absorbance ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  pour 3550 cm<sup>-1</sup> = 63 L/mol/cm définit pour les basaltes, e.g. Dixon et al 1998 et 1995, Bézos et al. 2009, et  $\epsilon_{\text{CO}_3}$  = 375 L/mol/cm, Fine et Solper, 1986),  $\rho$  la masse volumique de l'échantillon, fixé à 2800 g/L qui correspond à celles des basaltes de ride médio-océanique et  $e$  l'épaisseur (cm) du verre.

Comparaison des données avec d'autres études

Afin de valider la fiabilité des données en H<sub>2</sub>O, plusieurs verres du bassin arrière-arc d'East Scotia ont été analysés et comparés avec les données publiées dans les études de Leat et al, 2000 et Fretzdorff et al, 2002, comme le montre la figure A2-2.

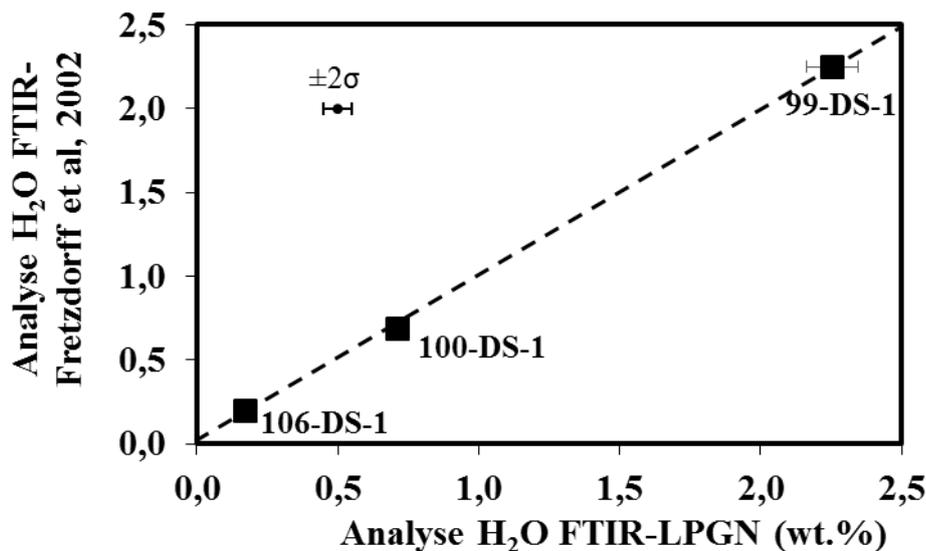


Figure A2-3 : Comparaison sur quatre verres du bassin arrière arc d'East Scotia. Comparaison avec les données FTIR des études de Leat et al (2000) (losange) et Fretzdorff et al, (2002) (carrés).

D'après ces études, plusieurs échantillons avec une variation de 0,2 à plus de 2 wt.% en H<sub>2</sub>O, ont été sélectionnés et analysés au FTIR. La figure A-4, montre une très bonne corrélation entre les analyses effectuées au LPGN et celles obtenues dans les deux études. Ainsi, seuls les échantillons dont les concentrations en H<sub>2</sub>O n'étaient disponibles dans la littérature ont été analysés dans cette étude. L'erreur analytique sur la mesure de H<sub>2</sub>O est de  $\pm 0,05$  (2 $\sigma$ ) en moyenne et de  $\pm 10$  (2 $\sigma$ ) sur CO<sub>2</sub> (ppm).

## A3- Analyse du FeO Total par ICP-AES

Série	FUG01M	FUG02M	FUG03M	FUG04M	FUG05M	FUG06M	Moyenne (wt.%)	%RSD
Géostandard interne								
Oxydes	K1919 (50mg)			K1919 (125mg)				
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,97	50,27	50,35	50,27	50,11	50,10	<b>50,18</b>	0,28
<b>TiO<sub>2</sub></b>	2,82	2,78	2,80	2,74	2,76	2,74	<b>2,77</b>	1,20
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,76	13,92	13,79	13,90	13,89	13,87	<b>13,86</b>	0,47
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,00	12,41	12,19	12,37	12,26	12,25	<b>12,25</b>	1,19
<b>FeO Total</b>	10,78	11,15	10,95	11,11	11,01	11,00	<b>11,00</b>	1,19
<b>MnO</b>	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	<b>0,17</b>	0,80
<b>MgO</b>	6,99	7,01	6,99	7,08	7,14	6,96	<b>7,03</b>	0,96
<b>CaO</b>	11,68	11,46	11,58	11,46	11,46	11,41	<b>11,51</b>	0,88
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,50	2,34	2,32	2,36	2,37	2,32	<b>2,37</b>	2,87
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,54	0,55	0,55	0,55	0,53	0,53	<b>0,54</b>	1,17
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,28	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	<b>0,28</b>	1,35
<b>Total</b>	100,71	101,18	101,02	101,18	100,98	100,62	<b>100,95</b>	

Table A1: Données compilées sur le standard interne K1919 pour chaque séquence analytiques par ICP-AES

#### A4- Détermination du FeO par voie humide

Préparation des solutions étalons pour l'analyse en colorimétrie

Pour quantifier la concentration de nos échantillons en FeO (II) et FeO (II) total, nous devons préparer une série d'étalon de concentrations différentes et connues. Pour se faire on utilise des sels de sulfate d'ammonium hexahydraté ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O).

Sur la balance de précision, on pèse 0.13650g de sel de fer que l'on place avec de l'eau déminéralisée dans une fiole de 250 ml. À l'aide d'une pipette graduée on rajoute 1ml d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 62% et on complète la fiole jusqu'au trait de jauge. La solution préparée est appelée solution mère de fer d'une concentration de 100mg/L pour une prise de 0.13650g.

On effectue la courbe d'étalonnage à partir de 5 absorbances de concentrations en fer connues. Pour se faire, on prépare 5 fioles de 100 ml contenant au préalable 10 ml d'acétate d'ammonium et 5 ml de bipyridine et on rajoute 3, 5, 7, 9 et 10 ml de la solution mère de fer à l'aide d'une pipette automatique. Ces 5 fioles sont des solutions filles de fer de concentration de 3, 5, 7, 9 et 10mg/L.

On prépare également un blanc « étalon » dans une fiole de 100 ml contenant ainsi uniquement l'acétate d'ammonium et la bipyridine. De plus, afin de s'assurer de la qualité de notre calibration, une seconde solution de fer dite test est préparée avec une pesée différente.

Cette étape d'étalonnage est importante, et il est nécessaire que tous nos échantillons soient compris dans cette gamme d'étalon.

**Annexe B: Chapitre 2**

Echantillon	R.L.DR10	R.R.DI3DI	R.R.D70D5	R.R.D97D6	R.R.DI45DI	Sensise2 DR07	GN02-04	GN02-08	GN12-11	PC.CV04	PC.DR07.1- V	DRI-1-1	ED-DR3	DR12.2	454 ROG	DR20-2-1	DR22.1.g	DR26 type1	DR53-2-1	DR60.gs	EDDR63 type1	DR68-1-7
Localisation	Atlantique- Ridge	Reykjanes	Reykjanes	Reykjanes	Reykjanes	EPR 21°N	Garrett F.Z.	Garrett F.Z.	Garrett F.Z.	PAR 62°S	PAR 62°S	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR	SWIR
<b>Volatils dissous</b>																						
H <sub>2</sub> O (pds.%)	0,32	0,16	0,17	0,20	0,23	0,39	0,15	0,15	0,16	0,10	0,17	0,35	0,43	0,33	0,41	0,27	0,19	0,19	0,20	0,35	0,38	0,42
CO <sub>2</sub> (ppm)	176		40	1197	1134	1588	279	226	277	253	971	1269	166	186	152	377	298	256	103	230	173	
S (ppm)	930	1162	1109				1133	1142	1252	1004			857	787	885	776	669	722	1066	1060	1179	952
<b>Données Traces</b>																						
V	274	357	344	379	393	477	332	325	329	268	272	348	185	213	176	140	159	152	176	285	286	273
Cr	316	392	260	268	172	94	442	326	226	421	396	147	357	258	284	266	291	323	318	289	239	458
Co	43	48	50	51	51	44	49	47	43	45	42	42	45	39	39	45	51	51	39	41	41	42
Ni	142	96	91	96	111	63	98	68	76	128	94	65	190	149	148	151	161	161	148	99	105	137
Cu	65	87	96	101	111	63	98	94	66	80	76	64	91	59	66	82	87	82	66	66	72	64
Zn	86	101	97	104	102	140	83	85	91	78	78	113	97	80	65	64	71	70	108	111	111	87
Ga	18	18	18	18	18	17	19	18	19	18	18	21	17	17	16	15	16	16	16	20	20	1,1
Rb	4,9	0,3			1,0	1,7				1,4	1,43	2,1	0,9	2,0	2,1	0,5	0,9	0,5	2,1	2,1	2,1	1,4
Sr	129	63	75	66	68	91	80	76	92	107	143	148	165	199	158	131	125	144	171	171	158	88
Y	29	29	29	31	29	29	28	28	34	25	25	43	26	31	27	25	25	25	42	42	42	42
Zr	100	55	59	62	63	161	65	63	86	65	84	157	93	154	127	65	69	72	166	166	162	71
Nb	8,9	0,7	1,4	1,4	2,0	4,1	0,8	0,7	1,0	1,0	3,0	5,2	1,9	4,1	3,7	1,1	1,8	0,9	3,1	3,7	2,8	1,9
Ba	61,2	3,8	9,7	9,2	12,0	12,0	4,0	2,3	2,3	4,0	16,8	21,5	10,0	22,2	20,7	7,1	9,0	5,7	22,9	16,0	16,0	10,0
La	6,9	1,3	1,9	1,8	2,2	5,3	1,7	1,5	2,3	1,9	3,7	6,4	3,5	6,4	5,5	4,2	2,5	2,7	6,6	5,8	5,8	2,6
Ce	16,7	5,0	5,9	5,9	6,8	16,6	6,0	5,7	8,0	6,3	10,4	18,6	10,6	18,9	15,7	6,6	7,2	8,4	19,9	18,4	18,4	8,5
Pr	2,4	0,9	1,1	1,1	1,1	3,0	1,0	1,1	1,4	1,2	1,6	2,9	1,8	2,7	2,6	1,9	1,2	1,1	3,3	3,3	3,2	1,4
Nd	12,1	5,7	6,2	5,9	6,4	16,0	6,1	5,8	8,9	6,6	8,8	15,0	8,7	13,1	9,8	6,3	6,0	8,4	17,6	16,9	16,9	7,7
Sm	3,4	2,4	2,4	2,4	2,5	5,8	2,4	2,4	3,3	2,3	3,0	5,1	2,9	4,0	3,7	2,2	2,3	2,2	4,7	5,4	5,4	2,8
Eu	1,3	0,9	0,9	1,0	0,9	1,9	0,9	0,9	1,2	1,0	1,0	1,6	1,1	1,4	1,1	0,9	1,0	1,0	1,8	1,9	1,9	1,1
Gd	4,7	3,3	3,5	3,7	3,6	7,2	3,2	3,4	4,5	3,1	3,4	5,9	3,7	4,8	3,8	3,0	3,3	3,8	6,4	7,9	7,9	3,9
Tb	0,8	0,6	0,6	0,7	0,6	1,4	0,6	0,6	0,8	0,6	0,6	1,0	0,6	0,8	0,7	0,5	0,7	0,7	1,2	1,2	1,1	0,7
Dy	4,9	4,2	4,1	4,7	4,4	9,2	4,0	4,0	5,3	3,5	4,1	6,3	4,1	5,2	4,7	3,8	4,6	4,4	7,1	7,3	7,3	4,7
Ho	1,1	1,0	1,0	1,1	1,0	1,2	0,9	0,9	1,2	0,8	0,9	1,5	0,9	1,1	1,0	0,9	1,1	1,0	1,5	1,5	1,7	1,0
Er	3,0	2,7	2,7	3,0	2,8	5,6	2,5	2,5	3,3	2,2	2,5	3,9	2,7	3,0	3,1	2,9	3,2	2,8	4,4	4,9	4,9	2,9
Tm	0,5	0,5	0,4	0,4	0,4	0,9	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,6	0,5	0,7	0,7	0,7	0,4
Yb	3,0	2,7	3,1	3,3	3,1	5,7	2,6	2,6	3,4	2,4	2,5	4,1	2,6	2,9	3,1	3,0	3,5	2,9	4,1	4,4	4,4	2,9
Lu	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,9	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4	0,7	0,4	0,5	0,5	0,4	0,6	0,5	0,7	0,7	0,6	0,5
Hf	2,7	1,6	1,7	1,8	1,7	4,3	1,7	1,7	2,3	1,6	2,1	3,8	2,3	3,1	3,0	2,3	1,7	1,7	4,1	4,1	3,9	2,1
Ta	0,7	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1
Pb	0,8	0,3	2,4							0,6	0,9	1,0	1,0	1,0	1,7	1,4	1,4	1,4	0,1	0,1	0,3	0,1
Th	0,6	0,0									0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,2	0,2
U	0,20	0,01				0,11					0,2	0,4	0,2	0,3	0,3	0,02	0,02	0,01	0,08	0,08	0,2	0,2
<b>Données isotopes</b>																						
<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> Nd	0,5131					0,5132				0,5131	0,5131	0,5131	0,5130							0,5130	0,5130	0,5130
<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	0,7026					0,7026				0,7025	0,7024	0,7025	0,7029							0,7029	0,7029	0,7029
<sup>206</sup> Pb/ <sup>203</sup> Pb	18,19					18,43				18,15	18,49	18,63	18,14							17,84	17,84	17,84
<sup>207</sup> Pb/ <sup>203</sup> Pb	15,49					15,49				15,45	15,51	15,50	15,47							15,46	15,46	15,46
<sup>208</sup> Pb/ <sup>203</sup> Pb	37,64					37,94				37,60	38,00	38,07	37,98							37,70	37,70	37,70

Table B1 : Données traces et isotopiques utilisées dans cette étude. Les données sont issues des travaux de Bézous, A. (2003) et Chauviré, D. (2010)

## B2- Correction de la cristallisation fractionnée

Afin de pouvoir évaluer les conditions de pression et de température des basaltes medio océaniques, et de caractériser les taux de fusions partielles correspondants, il est important de connaître la composition chimique primitive des liquides. La cristallisation fractionnée est le principal processus qui affecte l'ensemble des éléments chimiques et modifie de manière plus ou moins importante les compositions des liquides primitifs. Afin de s'en affranchir, Langmuir et al., 1992 propose de corriger les compositions des échantillons en recalculant les concentrations d'un oxyde pour un MgO à 8 wt%. Pour nous affranchir de la cristallisation fractionnée sur nos échantillons, j'ai utilisé les équations de corrections de Bézou et al., (2009) en considérant la cristallisation du plagioclase à partir de 8,5 wt% (teneur en eau très faible dans nos échantillons). Selon la concentration en magnésium dans les basaltes, deux équations sont utilisées :

1)  $MgO_{Echantillon} < 8,5 \text{ wt\%}$  , on a :

$$Oxyde_8 = 10^{(\log(Oxyde_{\text{échantillon}}) + a_{oxyde} * (8 - MgO_{\text{échantillon}}))}$$

2)  $MgO_{Echantillon} \geq 8,5 \text{ wt\%}$ , on a:

$$Oxyde_8 = 10^{(\log(Oxyde_{\text{échantillon}}) + b_{oxyde} * (8 - MgO_{\text{échantillon}}))}$$

Avec:

$$a_{Ti} = (\log(TiO_2) + 1,1475) / (MgO - 19,099) \text{ et } b_{Ti} = - 0,0239$$

$$a_{Fe} = (\log(FeO \text{ total}) - 0,3662) / (MgO - 17) \text{ et } b_{Fe} = - 0,0123$$

$$a_{Na} = (\log(Na_2O) + 2,3222) / (MgO - 75,947) \text{ et } b_{Na} = - 0,0314$$

$$a_{K} = (\log(K_2O) - 0,8605) / (MgO + 10,584) \text{ et } b_{K} = - 0,0314$$

Tous les éléments ayant un comportement incompatible (incluant H<sub>2</sub>O) au cours de la cristallisation sont corrigés utilisant l'équation de correction du potassium.

Région	Nombre Echantillon	Profondeur (m)	2σ	Ti8	2σ	Fe8	2σ	Na8	2σ	H8	2σ	Taux de fusion (%)
Ride de Reykjanes	4	1214	525	1,20	0,06	11,80	0,42	2,13	0,07	0,20	0,02	16,76
MAR 21°N	1	3650		1,49		9,43		3,30		0,33		6,49
EPR 21°N	1	2915		1,40		9,36		2,90		0,26		8,92
EPR 13°N	3	3316	139	1,34	0,05	9,95	0,42	2,88	0,60	0,16	0,01	9,06
PAR	3	2349	14	1,31	0,14	8,98	0,12	2,88	0,36	0,19	0,10	9,04
SWIR	11	4720	218	1,38	0,18	9,36	0,50	4,02	0,29	0,33	0,06	5,01

Table B2 : Éléments majeurs du Ti, Fe, Na et H<sub>2</sub>O corrigés de la cristallisation fractionnée pour un MgO de 8 pds.%, pour chaque région océanique.

Le taux de fusion est calculé par l'équation suivante:  $F = 0,0359 * Na_8^2 - 0,2831 * Na_8 + 0,608$  (Chavrit. D (2010))

## Annexe C: CHAPITRE 3

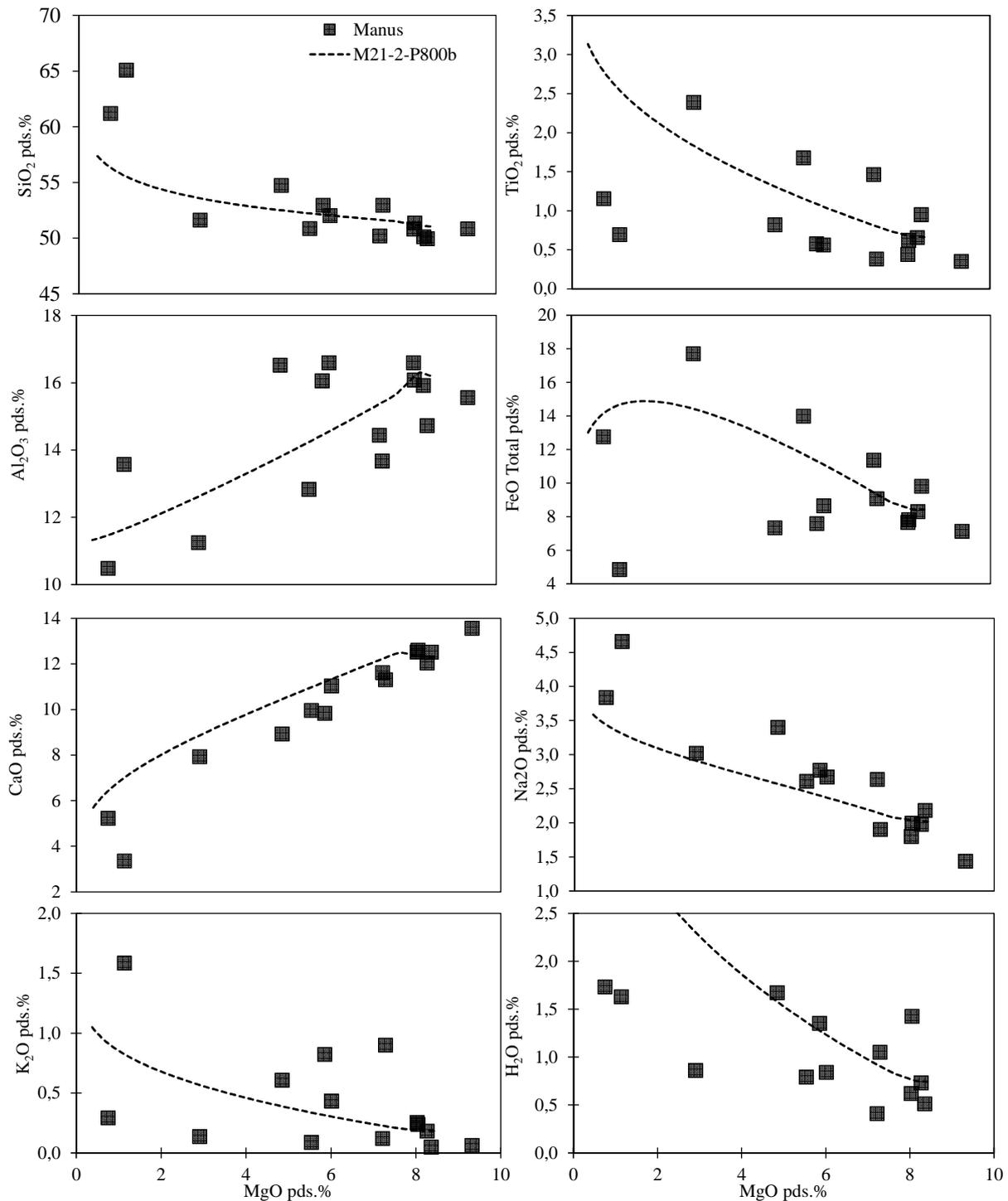


Figure C1: Variations des éléments majeurs en fonction du MgO (pds.%) pour les échantillons de Manus, avec la ligne de cristallisation fractionnée obtenue à partir du code hBasalt. La courbe noire et avec des gros pointillés représente l'évolution d'un liquide magmatique pour des conditions de pression de 800 bars (M21-2).

## Bibliographie

- Andreani, M., Muñoz, M., Marcaillou, C., Delacour, A. (2013).  $\mu$ -XANES study of iron redox state in serpentine during oceanic serpentinization. *Lithos*, 178, 70–83.
- Arculus, R.J. (1985). Oxidation status of the mantle: past and present. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.* 13, 75-95.
- Arculus, R. J., Powell, R. (1986). Source component mixing in the regions of arc magma generation. *J. Geophys. Res.* 91, 5913-5926.
- Ballhaus C., Berry, R.F., Green, D.H. (1991). High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implications for the oxidation state of the upper mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 107, 27- 40
- Ballhaus, C. (1993). Redox states of lithospheric and asthenospheric upper-mantle. *Contrib. Mineralog. Petrol.* 114 (3), 331-348
- Ballhaus C, Frost, B.R. (1994). The generation of oxidised CO<sub>2</sub>-bearing basaltic melts from reduced CH<sub>4</sub>-bearing upper mantle sources. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 58, 4431- 4440
- Barker, P.F. (1972). A spreading center in the East Scotia Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 15, 123–132
- Barreiro, B. (1983). Lead isotopic compositions of South Sandwich Island volcanic rocks and their bearing on magma genesis in intra-oceanic island arcs. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 817-822.
- Barry, T.L., Pearce, J.A., Leat, P.T., Millar, I.L., Le Roex, A.P. (2006). Hf isotope evidence for selective mobility of high-field-strength elements in a subduction setting: South Sandwich Islands. *Earth Planet. Sci. Lett.* 252, 223–244
- Beier, C., Turner, S.P., Sinton, J.M., Gill, J.B. (2010). Influence of subducted components on back-arc melting dynamics in the Manus Basin. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 11, Q0AC03, doi:10.1029/2010GC003037
- BenOthman, D., White, W.M., Patchett, J. (1989). The geochemistry of marine sediments, island arc magma genesis, and crust–mantle recycling. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94. 1-21
- Berry, J.A., O'Neill, H.C., Jayasuriya, D., Campbell, S., Foran, J.F. (2003). XANES calibrations for the oxidation state of iron in a silicate glass. *Am. Miner.* 88, 967-977.
- Bézos, A. (2003). Étude des éléments lithophiles et fortement sidérophiles (Pd, Pt, Ru et Ir) dans les basaltes des dorsales océaniques. Thèse.
- Bézos, A., Humler, E. (2005). The Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratios of MORB glasses and their implications for mantle melting. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69 , 711–725.

- Bézos, A., Escrig, S., Langmuir, C. H., Michael P. J., Asimow P. D. (2009). Origins of chemical diversity of back-arc basin basalts: A segment-scale study of the Eastern Lau Spreading Center. *J. Geophys. Res.* 114, B06212, doi:10.1029/2008JB005924
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69, 5071-5085
- Breddam, K., (2002). Kistufell: primitive melt from the Iceland mantle plume. *J. Petrol.* 43, 345–373.
- Brenan, J.M., Shaw, H.F., Phinney, D.L., Ryerson, F.J. (1994). Rutile-fluid partitioning of Nb, Ta, Zr, U and Th: Implications for high-field-strength element depletions in island-arc basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 128, 327-339.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 1739-1749
- Bryndzia, L.T., Wood, B.J. (1990). Oxygen thermobarometry of abyssal spinel peridotites - the redox state and C\O\H volatile composition of the Earth's sub-oceanic upper mantle. *Am. J. Sci.* 290, 1093–1116.
- Bureau, H., Pineau, F., Métrich, N., Semet P. M., Javoy M. (1998). A melt and fluid inclusion study of the gas phase at Piton de la Fournaise volcano (Reunion Island). *Chem. Geol.* 147, 115-130
- Byers, C.D., Garcia, M.O., Muenow, D.W. (1985). Volatiles in pillow rim glasses from Loihi and Kilauea volcanoes Hawaii. *Geochim Cosmochim Acta.* 49, 1187-1196
- Campbell, I., Griffith, R., (1990). Implications of mantle plume structure for the evolution of flood basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 99, 79–93
- Canil D, Virgo D, Scarfe, C.M. (1990). Oxidation state of mantle xenoliths from British Columbia, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.* 104, 453–62
- Canil, D., O'Neill, R., Pearson, D., Rudnick, R., McDonough, W., Carswell, D. (1994). Ferric iron in peridotites and mantle oxidation state. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1123, 205–220.
- Canil D. (2002). Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* 195, 75–90.
- Carmichael, I.S.E., Ghiorso, M.,S. (1986). Oxidation-reduction in basic magmas: a case for homogeneous equilibria. *Earth Planet Sci Lett* 78, 200–210.
- Carmichael, I.S.E. (1991). The redox states of basic and silicic magmas: a reflection of their source regions? *Contrib. Mineral. Petrol.* 106, 129-141. doi:10.1007/ BF00306429.
- Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C., Javoy, M. (2008), Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H<sub>2</sub>O/Ce, δD, CO<sub>2</sub>/Nb) in the North Atlantic mantle (14°N and 34°N), *Earth Planet. Sci. Lett.*, 265, 672-685.
- Chauvel, C., Hofmann, A.W., Vidal, P. (1992). Himu-EM: The French Polynesian connection. *Earth Planet. Sci. Lett.* 110, 99-119.

- Chauvel, C., Hémond, C. (2000). Melting of a complete section of recycled oceanic crust: Trace element and Pb isotopic evidence from Iceland. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1, doi:10.1029/1999GC000002
- Chavrit, D. (2010). Cartographie globale des flux de CO<sub>2</sub> à l'axe des dorsales océaniques : une approche pétrologique. Thèse
- Christie, D.M., Carmichael, I.S.E., Langmuir, C.H. (1986). Oxidation states of mid-ocean ridge basalt glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 397-411.
- Class, C., Miller, D.M., Goldstein, S.L., Langmuir, C.H. (2000). Distinguishing melt and fluid subduction components in Umnak volcanics, Aleutian arc. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 1 (1999GC000010)
- Cloud, P.E. (1973). Paleobiological significance of iron-formation. *Econ. Geol.*, 68, pp. 1135–1143
- Cohen, R., O'Nions, R. (1982). Identification of recycled continental material in the mantle from Sr, Nd and Pb isotope investigations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 61, 73–84.
- Cotten, J., Le Dez, A, Bau, M., Caroff, M., Maury, R., Dulski, P., Fourcade, S., Bohn, M., Brousse R. (1995). Origin of anomalous rare-earth element and yttrium enrichments in subaerially exposed basalts: Evidence from French Polynesia. *Chem. Geol.* 119, 115-138.
- Cottrell, E., Kelley, K.A., Lanzirotti, A.T., Fischer, R.A. (2009). High-precision determination of iron oxidation state in silicate glasses using XANES. *Chem. Geol.* 268, 167–179.
- Cottrell, E., Kelley, K.A. (2011). The oxidation state of Fe in MORB glasses and the oxygen fugacity of the upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 305, 270-282 .doi:10.1016/j.epsl.2011.03.014.
- Crabtree, S.M., Lange, R.A. (2012). An evaluation of the effect of degassing on the oxidation state of hydrous andesite and dacite magmas: a comparison of pre- and post-eruptive Fe<sup>2+</sup> concentrations. *Contrib. Mineral. Petrol.* doi:10.1007/s00410-011-0667-7
- Crisp, J.A. (1984). Rates of magma emplacement and volcanic output. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 20, 177–211.
- Danyushevsky, L.V., Batiza, R., Eggins, S.M., Christie, D.M. (2000). H<sub>2</sub>O abundance in depleted to moderately enriched mid-ocean ridge magmas. Part I: incompatible behaviour, implications for mantle storage, and origin of regional variations. *J. Petrol.* 41, 1329-1364.
- Dauphas, N., Craddock, P.R., Asimow, P.D., Bennett, V.C., Nutman, A.P., Ohnenstetter, D. (2009). Iron isotopes may reveal the redox conditions of mantle melting from Archean to Present. *Earth Planet. Sci. Lett.* 288, 255–267. doi:10.1016/j.epsl.2009.09.029

- Debret, B., Andreani, M., Muñoz, M., Bolfan-Casanova, N., Carlut, J., Nicollet, C., Schwartz, S., Trcera, N. (2014). Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.* 400, 206–218.
- De Hoog, J.C.M., Gall, L., Cornell, D.H. (2010). Trace-element geochemistry of mantle olivine and application to mantle petrogenesis and geothermobarometry. *Chem. Geol.* 270, 196-215.
- Delano, J.W. (2001). Redox history of the Earth's interior since 3900 Ma: implications for prebiotic molecules. *Orig. Life Evol. Biosph.* 31, 311-341
- DePaolo, D.J., Wasserburg, G.J. (1976). Nd isotopic variations and petrogenetic models. *Geophys. Res. Lett.* 3, 249-252
- Di Muro, A., Métrich, N., Mercier, M., Giordano, G., Massare, D., Montagnac, G. (2009). Micro-Raman determination of iron redox state in dry natural glasses: application to peralkaline rhyolites and basalts. *Chem. Geol.* 259, 78–88.
- Di Muro, A., Métrich, N., Vergani, D., Rosi, M., Armienti, P., Fougereux, T., Deloule, E., Arienzo, I., Civetta. (2014). The Shallow Plumbing System of Piton de la Fournaise Volcano (La Réunion Island, Indian Ocean) Revealed by the Major 2007 Caldera-Forming Eruption. *J. Petrol.* 55, 1287-1315.
- Dixon, J. E., Stolper, E., Delaney, J. R. (1988). Infrared spectroscopic measurements of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Juan de Fuca Ridge basaltic glasses, *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 87-104.
- Dixon, J. E., Stolper, E. M., Holloway, J. R. (1995). An Experimental Study of Water and carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part I: Calibration and Solubility Models. *J. Petro.* 36(6), 1607-1631
- Dixon, J. E., Leist, L., Langmuir, C., Schilling, J.-G. (2002). Recycled dehydrated lithosphere observed in plume-influenced mid-ocean-ridge basalt. *Nature*, 420(6914), 385-389
- Douglass, J., Schilling, J. G., Fontignie, D. (1999). Plume-ridge interactions of the Discovery and Shona mantle plumes with the southern Mid-Atlantic Ridge (40°-55°S). *J. Geophys. Res.* 104, 2941-2962.
- Elliott, T., T. Plank, A. Zindler, W. White, Bourdon, B. (1997). Element transport from slab to volcanic front at the Mariana Arc. *J. Geophys. Res.* 102, 14991-15019
- Evans, K.A., Elburg, M.A., Kamenetsky, V.S. (2012). Oxidation state of subarc mantle. *Geol.* 40, 783-786
- Fine, G., Stolper, E. (1986). Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 76(3-4), 263-278
- Foley, S. F. (2010). A reappraisal of redox melting in the Earth's mantle as a function of tectonic setting and time. *J. Petrol.* doi:10.1093/ petrology/egq061
- Francheteau, J., Ballard, R.D. (1983). The East Pacific Rise near 21°N, 13°N and 20°S: Inferences for along-strike variability of axial processes of the mid-ocean ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 64, 93–116

- French W. J., Adams S. J. (1972). A rapid method for the extraction and determination of iron (II) in silicates rocks and minerals. *Analyst*. 97, 823–831.
- Fretzdorff, S., Livermore, R.A., Dewey, C.W., Leat, P.T., Stolpers, P. (2002). Petrogenesis of the back-arc East Scotia Ridge, South Atlantic Ocean. *J. Petrol.* 43(8), 1435-1467
- Fretzdorff, S., Haase, K.M., Leat, P.T., Livermore, R.A., Garbe-Schonberg, C.D., Fietzke, J., Stoffers. (2003).  $^{230}\text{Th}$ - $^{238}\text{U}$  disequilibrium in East Scotia back-arc basalts: Implication for slab contribution. *Geol. Soc. Amer.* 31, 693-696.
- Frost BR. (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 by A. D. Brandon and D. S. Draper. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 329–331.
- Frost, D.J., McCammon, C. (2008). The redox state of Earth’s mantle. *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.* 36, 389–420.
- Garrels, R.M., Perry, E.A., Mackenzie, F.T. (1973). Genesis of Precambrian iron formations and the development of atmospheric oxygen. *Econ. Geol.* 68, 1173-1179
- Gaetani, G.A., Grove, T.L., (1998). The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contrib Mineral Petrol.* 131, 323–346
- Gee, M.A.M., Thirlwal, M.F., Taylor, R.N., Lowry, D., Murton, B.J. (1998a). Crustal processes: major control on Reykjanes Peninsula lava chemistry, SW Iceland. *J. Petrol.* 39, 819-839
- Gerlach, T.M., (1989). Degassing of carbon dioxide from basaltic magma at spreading centers: II. mid-oceanic ridge basalts. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 39, 221-232.
- Gerlach, T.M. (1991a), Comment on "Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests" by P. Sarda and D. Graham, *Earth Planet. Sci. Lett.* 105, 566-567.
- Gomez-Tuena, A., Langmuir, C. H., Goldstein, S. L., Straub, S. M., Ortega-Gutierrez, F. (2007). Geochemical evidence for slab melting in the Trans-Mexican Volcanic Belt. *J. Petrol.* 48, 537-562.
- Graham, D., Sarda, P. (1991). Reply to comment by T.M. Gerlach on "Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests". *Earth Planet. Sci. Lett.*, 105(4), 568-573
- Gribble, R.F., Stern, R.J., Bloomer, S.H. Stuben, D., O’Hearn, T., Newman, S. (1996). MORB mantle and subduction components interact to generate basalts in the southern Mariana Trough back-arc basin. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 2153-2166
- Gribble, R.F., Stern, R.J., Newman, S., Bloomer, S.H., O’Hearn, T. (1998). Chemical and isotopic composition of lavas from the Northern Mariana Trough: Implications for magma genesis in back-arc basins. *J. Petrol.* 39, 125-154,
- Grillot, H., Béguinot, J., Boucetta, M., Rouquette, C., Sima, A. (1964). Méthodes d’analyse quantitatives appliquées aux roches et aux prélèvements de la prospection géochimique. *Mémoire du BRGM. N°30*, 33p.

- Hawkesworth, C.J., O'Nions, R.K., O'Nions, Pankhurst, R.J., Hamilton, P.J., Evensen, N.M. (1977). A geochemical study of island arc and back-arc tholeiites from the Scotia Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, 253-262
- Hawkesworth, C. J., Gallagher, K., Hergt, J. M., McDermott, F. (1993a). Mantle and slab contributions in arc magmas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 21, 175-204
- Hawkins, J.W., Lonsdale, P.F., Macdougall, J.D., Volpe, A.M., (1990). Petrology of the axial ridge of the Mariana Trough back-arc spreading center. *Earth Planet. Sci. Lett.* 100, 226-250.
- Hekinian, R. (2014). Sea floor exploration publish in *Scientific Adventures Diving into the Abyss*, p 370.
- Hémond, C., Arndt, N.T., Lichtenstein, U., Hofmann, A.W., Oskarsson, N., Teinthorsson, S. (1993). The heterogeneous Iceland plume: Nd–Sr–O isotopes and trace element constraints. *J. Geophys. Res.* 98, 15833–15850
- Hirschmann, M.M., Asimow, P.D., Ghiorso, M.S., Stolper, E.M. (1999), Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. III. Controls on isobaric melt production and the effect of water on melt production, *J. Petrol.* 40, 831-851, doi:10.1093/petrology/40.5.831.
- Hirose K, Kawamoto T. (1995). Hydrous partial melting of lherzolite at 1 GPa: the effect of H<sub>2</sub>O on the genesis of basaltic magmas. *Earth Planet Sci Lett.* 133, 463-473
- Hofmann, A.W., White, W.M., (1982). Mantle plumes from ancient oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 57(2), 421–436.
- Hofmann, A. (1988). Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Holloway J. R. (1998). Graphite-melt equilibria during mantle melting: constraints on CO<sub>2</sub> in MORB magmas and the carbon content of the mantle. *Chem. Geol.* 147, 89–97.
- Jakobsson, S.P., Jonsson, J., Shido, F. (1978). Petrology of the western Reykjanes Peninsula, Iceland. *J. Petrol.* 19, 669–705.
- Javoy, M., Pineau, F. (1991). The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles, *Earth Planet. Sci. Lett.* 107(3-4), 598-611.
- 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. Petrol.* 51(12), 2445–2464, doi:10.1093/petrology/egq063.
- Johnson, M. C., Plank, T. (1999). Dehydration and melting experiments constrain the fate of subducted sediments. *Geochem. Geophys. Geosyst.* doi:10.1029/publicationsfinal/articles/1999GC000014/fs1999 GC000014.html

- Joshima, M., Honza, E. (1987). Age estimation of the Solomon Sea based on heat flow data. *Geo Mar. Lett.* 6(4), 211–217, doi:10.1007/BF02239582
- Jull, M., McKenzie, D. (1996). The effect of deglaciation on mantle melting beneath Iceland. *J. Geophys. Res.* 101, 21815-21828
- Kasting, J. F., Egger, D. H., Raeburn, S. P. (1993). Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere, *J. Geol.* 101, 245-257
- Keller, W. D., Pickett, E. E. (1954). Hydroxyl and water in perlitites from Superior, Arizona., *Am. J. Sci.* 252, 87-98.
- Kelley, K. A., T. Plank, T. L. Grove, E. M. Stolper, S. Newman, Hauri, E. (2006). Mantle melting as a function of water content beneath back-arc basins, *J. Geophys. Res.* 111, B09208, doi:10.1029/2005JB003732
- Kelley, K.A., Cottrell, E., (2009). Water and the oxidation state of subduction zone magmas. *Sci.* 325, 605–607. doi:10.1126/science.1174156
- Kelley, K., Cottrell, E. (2012). The influence of magmatic differentiation on the oxidation state of Fe in a basaltic arc magma. *Earth Planet. Sci. Lett.* 329, 109–121
- Cottrell, E., Kelley, K. (2013). Redox heterogeneity in MORB as a function of mantle source. *Science* 340, 1314-1317. DOI:10.1126/science.1233299
- Kellog, L., B. Hager, Van der Hilst, R. (1999). Compositional stratification in the deep mantle. *Sci.* 283, 1881–1884
- Kessel, R., Schmidt, M., Ulmer, P., Pettke, T. (2005). Trace element signature of subduction-zone fluids, melts and supercritical liquids at 120-180 km depth. *Nature* 437, 724-727
- Klein, E.M., Langmuir, C.H. (1987). Global correlations of ocean ridge basalt chemistry with axial depth and crustal thickness. *J. Geophys. Res.* 92, p 8089-8115.
- Kokfelt, T. F., Hoernle, K., Hauff, F., Fiebig, J., Werner, R., Garbe-Schoenberg, D. (2006). Combined traced element and Pb-Nd-Sr-O isotope evidence for recycled oceanic crust (upper and lower) in the Iceland mantle plume. *J. Petrol.* 47, 1705-1749.
- Koornneef, J.M., Stracke, A., Bourdon, B., Meier, M.A., Jochum, K.P., Stoll, B., Grönvold, K., (2012). Melting of a two-component source beneath Iceland. *J. Petrol.* 53, 127–157.
- Kress, V.C., Carmichael, I.S.E., (1991). The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states. *Contrib. Mineral. Petrol.* 108, 82–92.
- Kushiro, I. (1972). Effect of water on the composition of magmas formed at high pressures. *J. Petrol.* 13, 311-334
- Laubier, M., Grove, T.L., Langmuir, C.L. (2014). Trace element mineral/melt partitioning for basaltic and basaltic andesitic melts : An experimental and laser ICP-MS study with application to the oxidation state of mantle source regions

- Lange, R.A., Carmichael, I.S.E. (1989). Ferric–ferrous equilibria in Na<sub>2</sub>O–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> melts — effects of analytical techniques on derived partial molar volumes. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53 (9), 2195–2204
- Langmuir, C.H., Bender, J.F., Bence, A.E., Hanson, G.N., Taylor, S.R. (1977). Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 36, pp. 133–156.
- Langmuir, C. H., Klein, E. M., Plank, T. (1992). Petrological Systematics of Mid-ocean Ridge Basalts: Constraints on Melt Generation beneath Ocean Ridges. *AGU Monograph*, 71, 183-280
- Langmuir, C. H., Bézous, A., Escrig, S., Parman, S.W. (2006). Chemical systematics and hydrous melting of the mantle in back-arc basins, in *Back-Arc Spreading Systems: geological, Biological, Chemical, and Physical Interactions*, Geophysical Monograph, 166, edited by D. M. Christie et al., pp. 87– 146, AGU, Washington, D.
- Leat, P.T., Livermore, R.A., Millar, I.L., Pearce, J.A. (2000), Magma supply in back-arc spreading center segment E2, East Scotia Ridge. *J. Petrol.* 41, 845-866.
- Leat, P.T., Pearce, J.A., Barker, P.F., Millar, I.L., Barry, T.L., Larter, R.D. (2004). Magma genesis and mantle flow at a subducting slab edge: the South Sandwich arc-basin system, *Earth Planet. Sci. Lett.* 227, 17– 35
- Le Bas, M. J., Le Maitre, R. W., Streckeisen, A., Zanettin, B. (1986). A Chemical classification of Volcanic Rocks Based on the Total Alkali-Silica Diagram. *J. Petrol.* 27(3), 745–750.
- Lécuyer, 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 Planet. Sci. Lett.* 165, 197–211.
- Lee, C.-T.A., Luffi, P., Le Roux, V., Dasgupta, R., Albarède, F., Leeman, W.P. (2010). The redox state of arc mantle using Zn/Fe systematics. *Nature* 468, 681-685. doi:10.1038/nature09617
- 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. *Sci.* 336, 64-68.
- Le Roux, P.J., Le Roex, A.P., Schilling, J.G. (2002). Crystallization beneath the southern Mid-Atlantic Ridge (40°-55°S), evidence for high pressure of initiation of crystallization. *Contrib. Mineral. Petrol.* 142, 582-602.
- Le Roux, P.J., Le Roex, A.P., Schilling, J.G. (2002). MORB melting processes beneath the southern Mid-Atlantic Ridge (40-55°S): a role for pyroxenite and residual garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.* 144, 206–229
- Li Z-XA, Lee C-TA. (2004). The constancy of upper mantle  $f_{O_2}$  through time inferred from V/Sc ratios in basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 228, 483–93
- Livermore, R.A., Cunningham, A., Vanneste, L., Larter, R., (1997). Subduction influence on magma supply at the East Scotia Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 261-275.
- Maclennan, J., McKenzie, D., Grönvold, K., Slater, L. (2001). Crustal accretion under northern Iceland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 191, 295–310.

- MacLennan, J., Jull, M., McKenzie, D., Slater, L., Grönvold, K. (2002). The link between volcanism and deglaciation in Iceland. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 3, 2001GC000282.
- MacLennan, J., McKenzie, D., Gronvold, K., Shimizu, N., Eiler, J. M., Kitchen, N. (2003a). Melt mixing and crystallization under Theistareykir, northeast Iceland. *Geoch. Geoph. Geosyt* 4, 8624, doi:10.1029/2003gc000558.
- MacLennan, J., McKenzie, D., Hilton, F., Gronvold, K., Shimizu, N. (2003b). Geochemical variability in a single flow from northern Iceland. *J. Geophys. Res.* 108
- MacLennan, J. (2008a). Concurrent mixing and cooling of melts under Iceland. *J. Petrol.* 49, 1931-1953
- MacLennan, J. (2008b). Lead isotope variability in olivine-hosted melt inclusions from Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 72, 4159-4176.
- Mahoney, J.J., Sinton, J.M., Kurz, M.D., Macdougall, J.D., Spencer, K.J., Lugmair, G.W. (1994). Isotope and trace element characteristics of a superfast spreading ridge: East Pacific Rise, 13–23°S. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 173–193
- Mallmann, G., O'Neill, H.S.C. (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). *J. Petrol.* 50, 1765–1794. doi:10.1093/petrology/egp053.
- Mathez, E. (1976). Sulfur solubility and magmatic sulfides in submarine basalts glass. *J. Geophys. Res.* 81, 4269 – 4276, doi:10.1029/JB081i023p04269
- McInnes BIA, Gregoire M, Binns RA, Herzig PM, Hannington MD. (2001). Hydrous metasomatism of oceanic subarc mantle, Lihir, Papua New Guinea: petrology and geochemistry of fluid-metasomatised mantle wedge xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.* 188, 169–83
- McKenzie, D., O’Nions, R., (1983). Mapping the Hawaiian plume conduit with converted seismic waves. *Nature* 301, 229–231.
- McKenzie, D., Stracke, A., Blichert-Toft, J., Albaréde, F., Gronvold, K., O’Nions, R. K. (2004). Source enrichment processes responsible for isotopic anomalies in oceanic island basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68, 2699-2724
- Métrich, N., Sigurdsson, H., Meyer, P. S., Devine, J. D. (1991). The 1783 Lakagigar eruption in Iceland: Geochemistry, CO<sub>2</sub> and sulfur degassing. *Contrib. Mineral. Petrol.* 107, 435-447, doi:10.1007/BF00310678
- Métrich, N., Susini, J., Foy, E., Farges, F., Massare, D., Sylla, L., Lequien, S., Bonnin-Mosbah, M. (2006). Redox state of iron in peralkaline rhyolitic glass/melt: X-ray absorption micro-spectroscopy experiments at high temperature. *Chem. Geol.* 231, 350-363.
- Métrich, N., Berry, A.J., O'Neill, H.S.C., Susini, J. (2009). The oxidation state of sulfur in synthetic and natural glasses determined by X-ray absorption spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 73, 2382-2399.
- Michael, P. (1995). Regionally distinctive sources of depleted MORB: Evidence from trace elements and H<sub>2</sub>O. *Earth Planet. Sci. Lett.* 131(3-4), 301-320

- Michael, P.J., Cornell, W.C. (1998). Influence of spreading rate and magma supply on crystallization and assimilation beneath mid-ocean ridges: evidence from chlorine and major element chemistry of mid-ocean ridge basalts. *J. Geophys. Res.*, 103, 18325–18356
- Miller, D. M., Goldstein, S.L., Langmuir C.H. (1994). Cerium/lead and lead isotope ratios in arc magmas and the enrichment of lead in the continents. *Nature*, 368, 514–520.
- Moore, J.G., Ault, W.U. (1965). Historic littoral cones in Hawaii. *Pacific Sci.* 19, 3-11
- Morgan, W. (1971). Convection plumes in the lower mantle. *Nature* 230, 203–213.
- Morgan, W. (1972). Plate motions and deep convection. *Geol. Soc. Amer. Mem.* 132, 7–22.
- Moune, S., Sigmarsson, O., Schiano, P., Thordarson, T., Keiding, J. K. (2012). Melt inclusion constraints on the magma source of Eyjafjallajökull 2010 flank eruption. *J of Geoph Res.* 17, DOI: 10.1029/2011JB008718
- Nell, J., Wood, B.J. (1991). High-temperature electrical measurements and thermodynamic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-MgCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel. *Am. Miner.* 76, 405–26
- Nerlich, R., Clark, S.R., Bunge, H.P. (2013). The Scotia Sea gateway: No outlet for Pacific mantle. *Tectono.physics.* 604, 41–50 doi.org/10.1016/j.tecto.2012.08.023
- Newman, S., Lowenstern, J.B. (2002). VOLATILCALC: a silicate melt-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> solution model written in Visual Basic for excel, *Comp. Geosci.* 28(5), 597-604
- Nichols, A. R. L., Carroll, M. R., Hoskuldsson, A. (2002). Is the Iceland hot spot also wet? Evidence from the water contents of undegassed submarine and subglacial pillow basalts, *Earth Planet. Sci. Lett.* 202, 77-87, doi:10.1016/S0012-821X(02)00758-6.
- O'Neill H. S. C., Wall, V.J. (1987). The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the earth's upper mantle. *J. Petrol.* 28, 1169-1191
- O'Niell, H. S. C., Rubie, D., Canil, D., Gierger, C., Seifert, C. R., Woodland, A. (1993). Ferric iron in the Upper mantle and in transition zone assemblage: implication for relative oxygen fugacities in the mantle. *Geoph. Mono.* 74, DOI: 10.1029/GM074p0073
- Oskarsson N, Helgason O, Steinthorsson, S. (1994). Oxidation state of iron in mantle-derived magmas of the Icelandic rift zone. *Hyperfine Interact.* 91, 733-737, doi:10.1007/BF02064599
- Otonello, G., Moretti, R., Marini, L., Zuccolini, M.V. (2001). Oxidation state of iron in silicate glasses and melts: a thermochemical model. *Chem. Geol.* 174 (1–3), 157-79.
- Parkinson, I.J., Arculus, R.J. (1999). The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. *Chem Geol.* 160, 409-423
- Parkinson IJ, Arculus RJ, Eggins SM. (2003). Peridotite xenoliths from Grenada, Lesser Antilles Island Arc. *Contrib. Miner. Petrol.* 146, 241–62
- Pearce, J.A., Baker, P.E., Harvey, P.K., Luff, I.W. (1995). Geochemical evidence for subduction fluxes, mantle melting and fractional crystallisation beneath the South Sandwich island arc. *J. Petrol.* 36, 1073–1109

- Pearce, J. A., Stern, R. J., Bloomer, S. H., Fryer, P. (2005). Geochemical mapping of the Mariana arc-basin system: Implications for the nature and distribution of subduction components, *Geochem. Geophys. Geosyst.* 6, Q07006, doi:10.1029/2004GC000895
- Peate, D., Baker, J., Jakobsson, S., Waight, T., Kent, A., Grassineau, N., Skovgaard, A. (2009). Historic magmatism on the Reykjanes Peninsula, Iceland: a snap-shot of melt generation at a ridge segment. *Contrib. Mineral. Petrol.* 157, 359-382
- Peate, D.W., Breddam, K., Baker, J. A., Kurz, M. D., Barker, A. K., Prestvik, T., Grassineau, N., Skovgaard, A. C. (2010). Compositional characteristics and spatial distribution of enriched Icelandic mantle components. *J. Petrol.* 51, 1447-1475.
- Pedersen, G.B.M., Grosse, P. (2014). Morphometry of subaerial shield volcanoes and glaciovolcanoes from Reykjanes Peninsula, Iceland: Effects of eruption environment. *J. Volcano. Geoth. Res.* 282, 115–133
- Plank, T., Langmuir, C. H. (1998). The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. *Chem. Geol.* 145(3-4), 325-394.
- Pollock, M., Edwards, B., Hauksdóttir, S., Rebecca Alcorn, R., Bowma, B. (2014). Geochemical and lithostratigraphic constraints on the formation of pillow-dominated tindars from Undirhlíðar quarry, Reykjanes Peninsula, southwest Iceland. *Lithos*, 200-201, 317-333.
- Reynolds, J., Langmuir, C. (1997). Petrological systematics of the Mid-Atlantic Ridge south of Kane: Implications for ocean crust formation. *J. Geophys. Res.* 102, 14915–14946.
- Rhodes, J.M., Vollinger, M.J. (2004) Composition of basaltic lavas sampled by phase-2 of the Hawaii scientific drilling project: geochemical stratigraphy and magma types. *Geoch. Geoph. Geosy.* 5, 10.1029/2002GC000434
- 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. *Contrib. Mineral. Petrol.* 149, 666–674
- Saal, A. E., Hauri, E. H., Langmuir, C. H. and Perfit, M. R. (2002). Vapour undersaturation in primitive mid-ocean-ridge basalt and the volatile content of Earth's upper mantle. *Nature*, 419(6906), 451-455
- Sarda, P., Graham, D. (1990). Mid-ocean ridge popping rocks: implications for degassing at ridge crests. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 97(3-4), 268-289.
- Saunders, A.D., Tarney, J. (1979). The geochemistry of basalts from a back-arc spreading centre in the east Scotia Sea, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 43, 555– 572.
- Schneider, M.E., Eggler, D.H. (1986). Fluids in equilibrium with peridotite minerals: implications for mantle metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 50, 711–724, doi:10.1016/0016-7037(86)90347-9.
- Schopka, H.H., Gudmundsson, M.T., Tuffen, H. (2006). The formation of Helgafell, southwest Iceland, a monogenetic subglacial hyaloclastite ridge: sedimentology, hydrology and volcano–ice interaction. *J. Volcano. Geoth. Res.* 152 (3–4), 359–377.

- Schuessler, J.A., Botcharnikov, R.E., Behrens, H., Misiti, V., Freda, C. (2008). Oxidation state of iron in hydrous phono-tephritic melts. *Amer. Mineral.* 93, 1493-1504.
- Shaw, A. M., Behn, M. D., Humphris, S. E., Sohn, R. A. and Gregg, P. M. (2010). Deep pooling of low degree melts and volatile fluxes at the 85°E segment of the Gakkel Ridge: Evidence from olivine hosted melt inclusions and glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 289(3-4), 311-322.
- Sigmarrsson, O., Steinthórsson, S. (2007). Origin of Icelandic basalts: A review of their petrology and geochemistry. *J. Geodyn.* 43, 87-100, doi:10.1016/j.jog.2006.09.016
- Sigmarrsson, O., Thordarson, T., Jakobsson, S. P. (2009). Segregations in Surtsey lavas (Iceland) reveal extreme magma differentiation during late stage flow emplacement, in *Studies in Volcanology: The Legacy of George Walker*, Spec. Publ. Int. Assoc. Volcanol. Chem. Earth's Inter., vol. 2, edited by T. Thordarson et al., pp. 85–104, Geol. Soc., London
- Sinton, J. M., Ford, L. L., Chappell, B., McCulloch, M. T. (2003). Magma genesis and mantle heterogeneity in the Manus back-arc basin, Papua New Guinea. *J. Petrol.* 44, (1), 159–195, doi:10.1093/petrology/44.1.159.
- Skovgaard, A.C., Storey, M., Baker, J., Blusztajn, J., Hart, S. R. (2001). Osmium-oxygen isotopic evidence for a recycled and strongly depleted component in the Iceland mantle plume. *Earth Planet. Sci. Lett.* 194, 259-275.
- Slater, L., McKenzie, D., Gronvöld, K., Shimizu, N. (2001) Melt generation and movement beneath Theistareykir, NE Iceland. *J. Petrol.* 42, 321–354. <http://dx.doi.org/10.1093/petrology/42.2.321>.
- Sobolev, A.V., Hofmann, A.W., Brugmann, G., Batanova, V.G., Kuzmin, D.V. (2008). A quantitative link between recycling and osmium isotopes. *Sci.* 321, 536-536
- Stagno, V., Ojwang, D.O., McCammon, C.A., Frost, D.J. (2013). The oxidation state of the mantle and the extraction of carbon from Earth's interior. *Nature* 493, 84–88.
- Stolper, E., Newman, S. (1994). The role of water in the petrogenesis of Mariana Trough magmas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 121, 293-325, doi:10.1016/0012-821X(94)90074-4.
- Straub, S., Layne, G., Schmidt, A., Langmuir, C. (2004). Volcanic glasses at the Izu arc volcanic front: new perspectives on fluid and sediment melt recycling in subduction zones. *Geoch. Geoph. Geosys.* 5, doi:10.1029/2002GC000408
- Su, Y. (2002). PETDB: development and application of a database for global geochemical variation. Ph.D. thesis, Lamont Doherty Earth Observatory at Columbia University, United States of America.
- Sun, S., McDonough, W.F. (1989). Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts implications for mantle composition and processes. *Geol. Soc. Lond., Special Publications*, 42, 313-345.

- Tarney, J., Saunders, A.D., Weaver, S.D. (1977). Geochemistry of volcanic rocks from the island arcs and marginal basins of the Scotia Arc region. M Talwani, W.C Pitman (Eds.), *Island Arcs, Deep Sea Trenches and Back-Arc Basins*, Vol. 1, 367 -377
- Talwani, M., Pitman, W.C. (1977). *Island Arcs, Deep Sea Trenches and Back-Arc Basins*, Vol. 1, pp. 367–377
- Taylor, B., Martinez F. (2003). Back-arc basin basalt systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 210, 481-497, doi:10.1016/S0012-821X(03)00167-5.
- Thirlwall, M.F., Gee, M.A.M., Taylor, R. N., Murton, B.J. (2004). Mantle components in Iceland and adjacent ridges investigated using double-spike Pb isotope ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 68, 361-386.
- Thordarson, T., Self, S., Oskarsson, N., Hulsebosch, T. (1996), Sulfur, chlorine and fluorine degassing and atmospheric loading by the 1783–1784 AD Laki (Skaftar fires) eruption in Iceland. *Bull. Volcanol.* 58, 205-225, doi:10.1007/s004450050136
- Weaver, B. (1991). The origin of oceanic island basalt end-member compositions: Trace element and isotopic constraints. *Earth Planet. Sci. Lett.* 104, 381–397.
- White W.M., Schilling J.-G. (1978). The nature and origin of geochemical variation in Mid-Atlantic Ridge basalts from the Central North Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 42 (10), 1501-1516
- White A.F. (1990). Heterogeneous electrochemical reactions associated with oxidation of ferrous oxide and silicate surfaces. In review in *Mineralogy*. vol 23, 467-505
- Wiens, D. A., Kelley, K.A., Plank, T. (2006). Mantle temperature variations beneath back-arc spreading centers inferred from seismology, petrology, and bathymetry, *Earth Planet. Sci. Lett.* 248, 16- 27, doi:10.1016/j.epsl.2006.04.011.
- Wilke, M., Partzsch, G.M., Bernhardt, R., Lattard, D. (2005). Determination of the iron oxidation state in basaltic glasses using XANES at the K-edge. *Chem. Geol.*, 220, 143-161.
- Wilson, A.D. 1960. The micro-determination of ferrous iron in silicate-minerals by a volumetric and a colorimetric method. *Analyst*, 85, (1016), 823–827.
- Wilson, M., (1989). *Igneous petrogenesis*. Unwin Hyman, London (1989), p.466
- Wones, D.R., Gilbert, M.C. (1969). The fayalite-magnetite-quartz assemblage between 600°C and 800°C. *Am.J.Sci.* 267, 480–488
- Wood BJ, Virgo, D. (1989). Upper mantle oxidation state: ferric iron contents of lherzolite spinels by  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy and resultant oxygen fugacities. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 53, 1227-1291
- Wood, B.J., Bryndzia, L.T., Johnson, K.E. (1990). Mantle oxidation state and its relationship to tectonic environment and fluid speciation. *Sci.* 248, 337-345.
- Woodhead, J. D., Johnson, R.W. (1993). Isotopic and trace-element profiles across the New Britain island arc, Papua New Guinea. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 113(4), 479–491, doi:10.1007/BF00698317.

Woodhead, J. D., Eggins, S.M., Johnson, R.W. (1998). Magma genesis in the New Britain island arc: Further insights into melting and mass transfer processes, *J. Petrol.* 39(9), 1641–1668, doi:10.1093/petrology/39.9.1641

Workman, R. K., Hart, S. R. (2005). Major and trace element composition of the depleted MORB mantle (DMM). *Earth Planet. Sci. Lett.* 231,53-72, doi:10.1016/j.epsl.2004.12.005.





## **Influence du contexte géodynamique sur l'état d'oxydo-réduction du fer dans les magmas**

Ce travail de thèse propose d'étudier le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  dans des échantillons vitreux de laves issues des contextes géodynamiques d'expansion océanique, intra-plaque et de zone de subduction. Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est obtenu à partir des analyses de FeO et FeO Total par des méthodes chimiques traditionnelles qui sont respectivement la titration et la spectroscopie optique à source ICP. J'ai analysé un total de 83 échantillons dont 23 proviennent de dorsales océaniques, 10 du point chaud de l'Islande et 55 des bassins arrière-arcs d'East Scotia (41) et de Manus (14). Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est en moyenne de  $0,14 \pm 0,06$  ( $1\sigma$ ) pour les échantillons de bassin arrière-arc, de  $0,09 \pm 0,02$  ( $1\sigma$ ) pour les dorsales océaniques et de  $0,12 \pm 0,03$  ( $1\sigma$ ) pour le point chaud de l'Islande. Je conclus donc que les laves de bassin arrière-arc sont plus oxydées que les laves de dorsale océanique et de point chaud. De plus, elles montrent une variabilité importante du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  entre 0,05 et 0,37. Dans un premier temps, l'évaluation de l'influence des processus de pétrogenèse sur l'évolution du rapport  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  a été faite. Cette évaluation a montré que la cristallisation fractionnée, le dégazage des espèces volatils  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et S, ainsi que la fusion partielle ne modifient pas significativement ce rapport. De plus, les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ne corrént pas systématiquement avec les variations de source  $(\text{La}/\text{Sm})_N$ . En revanche, la variabilité observée sur les rapports  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  est corrélée à la signature géochimique des fluides de subduction observé dans les laves (teneurs élevées en  $\text{H}_2\text{O}$  ou forts rapports Ba/Nb). Cette observation inédite indique que les fluides de subduction sont responsables de l'oxydation des magmas.

**Mots-clés:** état d'oxydo-réduction, verre basaltique, contexte géodynamique, cristallisation fractionnée, dégazage, fusion partielle, source, fluide de subduction

## **Influence of geodynamic settings on the iron redox state in magmas**

These researches propose to study the influence of geodynamic settings on the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio in glass samples from Mid Ocean Ridge Basalt (MORB), Ocean Island basalt (OIB) and Back-Arc Basin Basalt. We obtain the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio from FeO and total FeO wet chemistry methods, which are respectively the back titration and ICP-AES, on the same powder aliquot.

During this thesis, a total of 83 samples were analyzed distributed in 23 MORB, 10 from Iceland hot spot and 55 BABB from the East Scotia (41) and Manus (14) basins. Results show that BABB are, with a mean  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of  $0.14 \pm 0.06$  ( $1\sigma$ ), more oxidizing than Iceland hot spot ( $0.12 \pm 0.06$ ) and MORB glasses ( $0.09 \pm 0.03$ ). Moreover, back-arc glasses have a wide range in  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio from MORB to arc. In a first time, the influence evaluation of the petrogenesis processes was done. This evaluation suggest that fractional crystallization, degassing of dissolved volatiles  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and S, and partial melting do not change significantly the ratio. In addition, the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio do not correlate systematically with the source variation  $(\text{La}/\text{Sm})_N$ . However, the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  strongly correlate with the subduction fluid signature (high  $\text{H}_2\text{O}$  contents and high Ba/Nb ratio). This unprecedented observation show that subduction fluids are responsible to the magma oxidation.

**Key-Word:** redox state, basaltic glass, tectonic setting, fractional crystallization, degassing, partial melting, source, subduction fluid