

ACADEMIE DE MONTPELLIER

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

*Discipline : Structure et évolution terre et planètes
Formation Doctorale : Sciences de la Terre et de l'Eau
Ecole Doctorale : Structure et évolution de la lithosphère*

présentée et soutenue publiquement

par

Florence KALFOUN

Le 18 décembre 2001

***GEOCHIMIE DU NIOBIUM ET DU TANTALE :
DISTRIBUTION ET FRACTIONNEMENT DE CES DEUX
ELEMENTS DANS LES DIFFERENTS RESERVOIRS
TERRESTRES***

JURY

M. Nicholas ARNDT	Professeur, LGCA, Université J. Fourier, Grenoble,	Rapporteur
M. Jean-Louis BODINIER	Directeur de Recherche, Université Montpellier II,	Directeur de thèse
Mme Françoise BOUDIER	Professeur, Université Montpellier II,	Examineur
M. Louis BRIQUEU	Directeur de Recherche, Université Montpellier II,	Examineur
M. Claude MERLET	Ingénieur de Recherche, Université Montpellier II,	Directeur de thèse
M. Riccardo VANNUCCI	Professeur, Université de Pavie, Italie,	Rapporteur

Remerciements

Merci à tous ceux qui ont participé à ce travail à un moment ou à un autre de son élaboration

Je remercie Jean-Louis Bodinier et Claude Merlet pour leur gentillesse et leur disponibilité. Chacun dans son domaine m'a apporté une précieuse aide, en me faisant profiter de ses compétences et en me donnant d'utiles conseils.

Toutes les mesures à l'ICP-MS n'auraient pu être réalisées sans l'aide de Simone Pourtalès, Liliane Savoyant et Olivier Bruguier, je les en remercie.

Dmitri Ionov m'a été d'un grand secours en me prêtant les échantillons mantelliques de Sibérie, et en participant à la rédaction d'articles, je l'en remercie.

Je remercie également Marguerite Godard, Rosy Bedini, Xavier Lenoir, Olivier Alard, Carlos Garrido et Laure Gerbert-Gaillard qui ont participé à l'élaboration de la base de données ICP-MS.

Je remercie Jacques Vernières qui, bien qu'en retraite, est revenu pour réajuster le programme d'inversion.

Je remercie toutes les personnes qui ont collecté ou qui m'ont prêté des échantillons ou conseillée dans leur sélection : Hanz Barszczus, Walid Ben Ismail, Hervé Bertrand, Louis Briqueu, François Buscail, Renaud Caby, Jeronimo Cruz, Jean-Marie Dautria, Claude Dupuy, Yann Lahaye, André Leyreloup, Jean-Michel Liotard, Hervé Martin, Philippe Munier, Pierre Sabaté et Yigang Xu.

Je remercie Christophe Nevado pour la préparation des lames minces.

Je remercie Bernadette, au secrétariat, et tous les thésards pour leur bonne humeur.

Je remercie tous les membres du jury, qui ont pris le temps de lire ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	P. 5
Première partie : Apport de l'étude à la microsonde électronique	p. 11
<i>Introduction de la première partie</i>	p. 13
ARTICLE 1 : DÉTERMINATION OF Nb, Ta, Zr AND Hf IN MICRO-PHASES AT LOW CONCENTRATIONS BY EPMA.	p. 21
ARTICLE 2 : HFSE RESIDENCE AND Nb-Ta RATIOS IN METASOMATISED, RUTILE-BEARING PERIDOTITES.	p. 43
Deuxième partie : Apport de l'étude ICP-MS	p. 81
<i>Introduction de la deuxième partie</i>	p. 83
I- METHODE D'ANALYSE	p. 84
A - Préparation de l'échantillon	p. 84
B - Appareillage et procédure analytique	p. 85
C - Dosage des éléments	p. 85
D - Limites de détection	p. 89
E - Calcul de la précision de la mesure	p. 89
II – SELECTION DES ECHANTILLONS	p. 92
A - Echantillonnage de basaltes d'îles océaniques (OIB)	p. 92
B - Echantillonnage de komatiites	p. 98
C - Echantillonnage de la croûte continentale	p. 98
D - Echantillonnage du volcanisme d'arcs insulaires	p. 106
E - Echantillonnage du manteau lithosphérique	p. 108
F – Echantillonnage de carbonatites	p. 108
III – OIB, MORB ET KOMATIITES : IMPLICATIONS POUR LES VARIATIONS DE Nb ET Ta DANS LE MANTEAU CONVECTIF	p. 110
A - Résultats	p. 110
1 - Les OIB	p. 110
2 - Les MORB	p. 120
3 - Les komatiites	p. 123
B - Discussion : origine des variations des rapports Nb/Ta, Nb/Th et Ta/La	p. 128
1 - Variations de Nb/Th et Ta/La au sein des OIB : un lien direct avec les caractères isotopiques	p. 128
2 - Variations de Nb/Ta au sein des OIB : effet de la cristallisation fractionnée, de la fusion partielle et des interactions magmas asthénosphériques et lithosphère océanique	p. 137
3 - Valeurs de Nb/Ta, Nb/Th et Ta/La retenues pour caractériser le manteau source des OIB	p. 145
4 - Valeurs de Nb/Ta, Nb/Th et Ta/La retenues pour caractériser le manteau source des MORB et des komatiites	p. 147
IV – CROUTE CONTINENTALE ET ARCS INSULAIRES	p. 150

A - Résultats	p. 150
1 - Croûte continentale	p. 150
2 - Arcs insulaires	p. 161
B - Discussion	p. 167
1 - Valeurs 'mantelliques' du rapport Nb/Ta dans le volcanisme d'arc : implications pour la formation et l'évolution de la croûte continentale	p. 167
2 - Différenciation crustale et maturation crustale	p. 170
3 - Mécanisme de la différenciation crustale : l'exemple du Kohistan	p. 172
4 - Nb/Ta marqueur de la maturation continentale ?	p. 181
C- Conclusion (croûte continentale et arcs insulaires)	p. 184
V- XENOLITES DE MANTEAU LITHOSPHERIQUE ET CARBONATITES	p. 186
A - Résultats	p. 186
1 - Les xénolites mantelliques	p. 186
2 - Les carbonatites	p. 194
B - Discussion	p. 195
C - Conclusion (manteau lithosphérique et carbonatites)	p. 206
CONCLUSION	p. 208
BIBLIOGRAPHIE	p. 219
ANNEXES	p. 244

INTRODUCTION GENERALE

Le niobium (Nb) et le tantale (Ta) sont deux éléments présents en trace dans la plupart des roches. Leur rapport charge ionique/rayon ionique élevé (>5) les classe parmi les éléments à fort potentiel ionique ou HFSE (High Field Strength Elements). A côté d'autres éléments en trace, comme les terres rares, Nb et Ta, ont été largement utilisés en géochimie, en particulier pour la caractérisation des roches et la reconstitution de leur contexte de formation (Wood et al., 1979 ; Pearce & Norry, 1979 ; Pearce & Cann, 1973). On s'est en effet aperçu que ces deux éléments fractionnaient par rapport aux autres éléments fortement incompatibles (Th, U, terres rares légères). Ainsi, les laves d'arc et les roches de la croûte continentale se distinguent des basaltes des îles océaniques ("Ocean Island Basalts" ou OIB) ou des dorsales ("Mid-Ocean Ridge Basalts" ou MORB) par des concentrations de Nb et de Ta normalisées à celles du manteau primitif anormalement basses par rapport à celles des éléments d'incompatibilité voisine (Fig. 1). Ni les MORB, ni les OIB ne présentent cet appauvrissement relatif, les OIB montrent même une anomalie positive du Nb et du Ta. Ces anomalies peuvent être quantifiées par les rapports entre Nb et Ta et les éléments voisins sur les diagrammes de normalisation : Nb/Th et Ta/La. L'étude de ces anomalies positives ou négatives de Nb et de Ta se révèle donc particulièrement utile pour caractériser le contexte géodynamique originel de laves ophiolitiques et de metabasites obductées et/ou préservées dans des sutures continentales (croûte océanique, arrière-arc, arc).

Nb et Ta présentent aussi un intérêt non négligeable : leur très faible solubilité dans les fluides supergènes et hydrothermaux les rend peu sensibles à l'altération, par comparaison avec d'autres éléments fortement incompatibles (Rb, Ba, Sr, U, Pb, et même les terres rares légères) (Saunders et al., 1979 ; Pearce & Cann, 1973 ; Cann, 1970 ; Bienvenu et al., 1990). Toutefois, l'origine du fractionnement de Nb et Ta par rapport aux autres éléments trace reste encore discuté et nécessite une étude systématique.

D'autre part, alors que le rapport Nb/Ta a longtemps été considéré comme constant et chondritique par les géochimistes, la mesure simultanée de ces deux éléments par ICP-MS, depuis une dizaine d'année, a permis de mettre en évidence des variations significatives de ce rapport. De plus, la majorité des roches terrestres mesurées présentent des rapports infra-chondritiques, ce qui pose le problème du fractionnement de ces éléments à l'échelle de la planète.

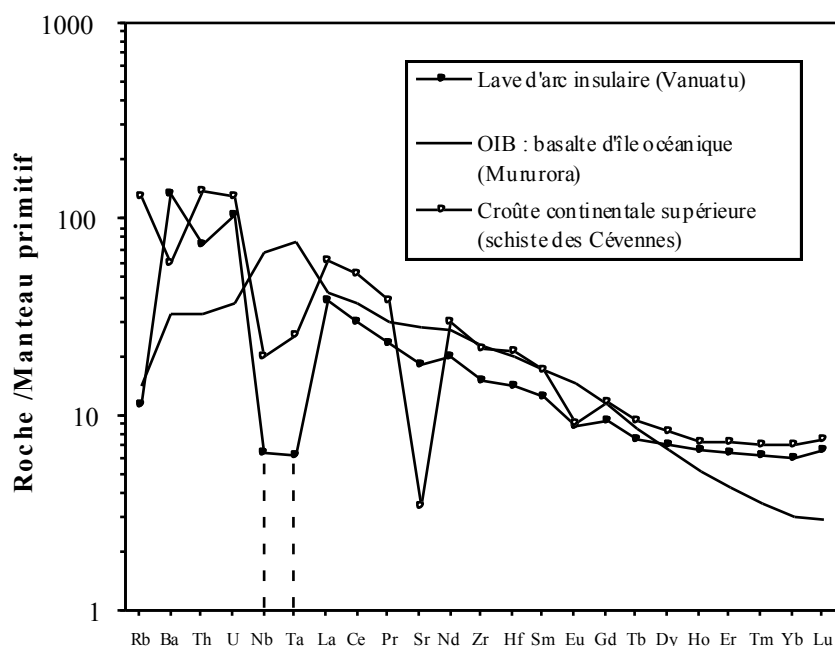


Figure 1 : Distribution des éléments en trace normalisés au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989) dans un échantillon de lave d'arc insulaire (île d'Epi dans l'archipel de Vanuatu, fourni par Louis Briquieu), dans un échantillon de basalte d'île océanique (île de Mururoa en Polynésie française, fourni par Hans Barszczus) et dans un échantillon de croûte continentale supérieure (schiste des Cévennes, France, échantillonné par Khalid Najoui). Les OIB se distinguent des roches de la croûte continentale et des laves d'arc par une anomalie positive de Nb et Ta par rapport à Th (ou U) et La.

Cette étude, qui vise à mieux contraindre la géochimie de Nb et Ta, comprend deux volets : le premier concerne le fractionnement de ces deux éléments vis à vis des autres éléments trace et le second le fractionnement du Nb par rapport à Ta, c'est-à-dire l'étude des variations du rapport Nb/Ta. Il n'est pas exclu que les deux soient corrélés, car il est fort probable que les mêmes phases minérales interviennent dans ces deux processus de fractionnement.

(1) Le fractionnement de Nb et Ta par rapport aux autres éléments a été appréhendé en étudiant principalement les processus propres aux zones de subductions. Les débats sur l'origine de l'anomalie négative de Nb et Ta dans les laves d'arc insulaire ont donné naissance à de nombreux modèles que nous pouvons classer en deux grandes catégories en fonction du lieu où sont piégés Nb et Ta :

❖ Piégeage de Nb-Ta dans la lithosphère subductée ("slab")

Pour expliquer le piégeage de Nb-Ta dans le "slab", les auteurs font appel :

- Soit à une fusion de la croûte océanique accompagnée de la formation d'un résidu écloitique à rutile (Green & Ringwood, 1968 ; Brophy & Marsh, 1985).
- Soit à la deshydratation du slab.

Dans ces modèles, les fluides ou liquides extraits du slab sont caractérisés par l'anomalie négative de Nb-Ta et induisent la fusion du manteau sus-jacent. La rétention de Nb et Ta dans le slab résulte :

- de la faible solubilité de Nb et Ta dans les fluides extraits de la lithosphère subductée par comparaison avec les autres éléments incompatibles (Gill, 1981 ; Tatsumi et al., 1986 ; Keppler, 1996).
- de l'intervention de titanates, tels que le rutile (Ryerson & Watson, 1987 ; Brenan et al., 1994 ; Stalder et al., 1998 ; Foley et al., 2000).

❖ Piégeage de Nb-Ta dans la colonne mantellique infra-arc

Pour un certain nombre d'auteurs, l'anomalie de Nb-Ta est créée dans la colonne mantellique située à l'aplomb du slab, par des interactions liquide-roche entre le 'mantle wedge' et les liquides (produits de déshydratation ou de très faibles degrés de fusion partielle de la croûte océanique) qui percolent. La fusion de ce manteau modifié produirait les laves d'arc, caractérisées par l'anomalie négative de Nb-Ta. Tous les modèles requièrent que le comportement de Nb et Ta soit moins incompatible par rapport aux autres éléments qu'il ne l'est lors de la fusion du manteau asthénosphérique produisant les MORBs et les OIBs. Pour expliquer ce comportement, les auteurs font intervenir :

- des phases majeures, dont certaines (orthopyroxène, grenat, et peut-être olivine et spinelle - Kelemen et al., 1993) seraient caractérisées par des coefficients de partage (Kd) élevés vis-à-vis de Nb.
- de l'amphibole (Ionov & Hofmann, 1995 ; Tiepolo et al., 2001)
- des titanates et en particulier le rutile dont la précipitation peut être rendue possible par des conditions particulières de température, pression, teneur en silice, fugacité d'oxygène réalisables dans le cadre de la percolation (Briqueu et al., 1984 ; Foley & Wheller, 2000).

Nous reviendrons plus en détail sur ces différents processus dans la partie I de cette thèse. Mais nous pouvons déjà noter que les phases capables de concentrer Nb et Ta, comme le rutile, interviennent dans un certain nombre de ces modèles.

(2) Les idées concernant le fractionnement du Nb par rapport au Ta ont subi une évolution particulièrement sensible depuis ces dix dernières années. Très récemment encore, on considérait que Nb et Ta présentaient des comportements géochimiques extrêmement semblables et que leur rapport dans les roches n'avait pas été modifié sensiblement depuis l'accrétion terrestre initiale. Autrement dit, le rapport Nb/Ta était considéré comme constant et égal à $17,5 \pm 0,6$ la valeur chondritique (cf. par exemple Hofmann 1988, Wedepohl, 1995, pour la croûte continentale). Cette idée a été remise en cause (Green, 1995). Avec l'utilisation de nouvelles techniques d'analyses et en particulier l'ICP-MS, Nb et Ta ont pu être mesurés simultanément, le nombre de mesures s'est accru, les limites de détection ont diminué et la précision du rapport Nb/Ta s'est améliorée. Des variations de Nb/Ta de part et d'autre de la valeur chondritique ont pu être mises en évidence. Par analogie avec les variations de Zr/Hf (Dupuy et al., 1992), un autre couple d'éléments classés comme Nb et Ta parmi les éléments à fort potentiel ionique, certains ont vu dans les variations de Nb/Ta une manifestation de processus particuliers comme un métasomatisme par des fluides carbonatés (Rudnick et al. 1993). D'autres préfèrent raisonner à l'échelle de la Terre globale et comparer les rapports Nb/Ta des composants de la Terre silicatée. Dans cette optique, les derniers travaux publiés suggèrent que toutes les roches crustales ainsi que les basaltes issus du manteau convectif (OIB et MORB) sont caractérisés par des rapports Nb/Ta infrachondritiques. Lors d'un processus de fusion partielle mantellique, seuls les très faibles taux de fusion partielle sont susceptibles d'induire une variation de Nb/Ta dans les laves par rapport à la source, se traduisant par des valeurs un peu plus élevées du rapport. Les valeurs des MORB et des OIB fournissent donc une valeur maximale du rapport Nb/Ta de leur source mantellique, suggérant que le manteau convectif est globalement caractérisé par des valeurs de Nb/Ta infrachondritiques. Or, Nb et Ta étant des éléments réfractaires, leur rapport dans la Terre globale doit être égal à celui des chondrites. Dans la mesure où ils sont par ailleurs considérés comme des éléments lithophiles (Rammensee et al., 1983 ; Palme & Schmitt, 1984 ; McDonough & Sun, 1995), leur rapport dans la Terre silicatée doit être également chondritique. Pour compenser les valeurs infrachondritiques de la croûte continentale et du manteau convectif, il faut dans ce cas faire intervenir un réservoir au rapport Nb/Ta suprachondritique. Certains chercheurs ont proposé l'existence d'un réservoir 'caché'

composé d'éclogites résiduelles produit par recyclage de la lithosphère océanique subductée (Jochum & Hofmann, 1998 ; Rudnick et al., 2000 ; Kamber & Collerson, 2000). Le mode de formation de ce composant enrichi en rutile sous-entend qu'il soit non seulement caractérisé par un rapport Nb/Ta suprachondritique, mais aussi par une anomalie positive des concentrations en Nb et Ta par rapport aux autres éléments trace, qui contrebalancerait l'anomalie négative des laves d'arcs et de la croûte continentale.

Cependant une étude très récente a montré expérimentalement un comportement sidérophile du niobium (Wood & Wade, 2001 ; Fig. 2). Dans cette éventualité, le réservoir à Nb/Ta élevé serait peut-être caché dans le noyau terrestre.

La géochimie du niobium et du tantale pose donc un certain nombre de questions qui pour l'instant n'ont pas de réponses définitives. Afin d'apporter des informations supplémentaires sur le fractionnement de Nb et Ta par rapport aux autres éléments, et entre eux, nous nous proposons de travailler à différentes échelles d'observation : du minéral à la Terre globale en passant par l'échantillon de roche.

Dans une première partie, nous étudierons par le biais d'analyse à la sonde électronique la contribution des rutilés au budget de Nb et Ta dans les roches, pour essayer de comprendre le fractionnement inter-minéral de Nb et Ta.

Dans une seconde partie, à partir d'analyses ICP-MS (Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry) d'échantillons caractéristiques des différents réservoirs terrestres, nous nous efforcerons de reconstituer le plus justement possible la répartition du Nb et du Ta à l'échelle de la Terre entière. Nous pourrons ainsi au moyen d'un bilan de masse précis à l'échelle de la planète, rechercher la nature et la localisation (manteau ? noyau ?...) du réservoir 'caché' à Nb/Ta élevé.

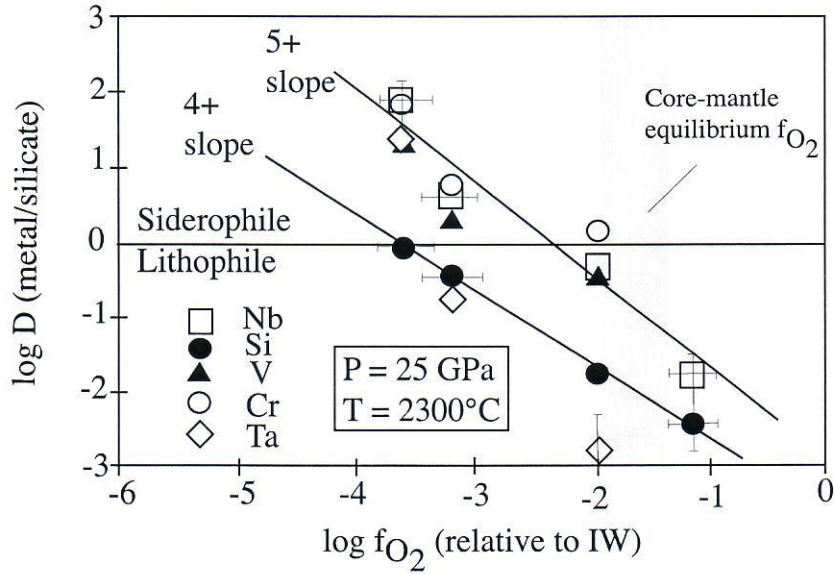


Figure 2 : Mesure des coefficients de partage de Nb, Si, V, Cr et Ta entre un liquide métallique riche en fer et un liquide silicaté, sous différentes conditions de fugacité d'oxygène (f_{O_2}), à une pression de 25 GPa et une température de 2300°C (figure extraite de Wade & Wood, 2001). Pour une f_{O_2} caractéristique de l'équilibre noyau-manteau, Nb montre un comportement similaire à Cr et V. Ces trois éléments tendent à montrer un comportement sidérophile alors que Si et Ta restent nettement lithophiles.

PREMIERE PARTIE :

Apport de l'étude à la microsonde électronique (EPMA)

*Fractionnement de Nb-Ta à l'échelle de la roche:
étude à la microsonde électronique (EPMA) des rutilés de roches mantelliques.*

INTRODUCTION DE LA PREMIERE PARTIE

Jusqu'à la dernière décennie, la géochimie de Nb et Ta a concerné essentiellement le fractionnement de ces deux éléments par rapport aux autres éléments en trace. Cet intérêt est justifié car le fractionnement de ces éléments constitue l'un des traits majeurs de la distribution des éléments lithophiles dans les roches. Il permet de distinguer d'une part la croûte continentale, les laves de subduction et certains basaltes continentaux (Continental Flood Basalts : CFBs) caractérisés par une anomalie négative de Nb et Ta et d'autre part les OIBs présentant une anomalie positive de Nb et Ta. Les MORBs, quant à eux, ne présentent pas d'anomalie significative et le manteau lithosphérique montre une large gamme de variations.

Le débat sur le fractionnement de Nb et Ta s'est très rapidement focalisé sur l'anomalie négative des laves d'arcs insulaires. Son origine a été recherchée dans les mécanismes propres aux zones de subduction, elle a fait l'objet de débats animés mais elle n'est toujours pas connue avec certitude. Les modèles proposés par les différents auteurs présentent une infinité de nuances, mais ils peuvent être subdivisés en deux groupes en fonction du lieu où sont piégés Nb et Ta :

❖ Piègeage de Nb-Ta dans le "slab"

Pour expliquer le piègeage de Nb-Ta dans le "slab", les auteurs font appel :

- Soit à une fusion de la croûte océanique accompagnée de la formation d'un résidu écolitique à rutilé (Green & Ringwood, 1968 ; Brophy & Marsh, 1985). Cependant, ces modèles qui impliquent directement la fusion de la croûte océanique subductée dans la production des laves d'arc semblent être uniquement valables pour l'histoire la plus primitive de la Terre (Rapp et al. , 1991) ou dans le cas particulier des subductions de lithosphères océaniques jeunes et chaudes associées à une production d'adakites (Defant & Drummond 1990, Peacock 1994)
- Soit à la déshydratation du slab
Dans ces modèles, la source des laves d'arc est le manteau infra-arc modifié par les fluides ou liquides extraits du slab et caractérisé par l'anomalie négative de Nb-Ta. La rétention de Nb et Ta dans le slab résulte :
 - de la faible solubilité de Nb et Ta dans les fluides extraits de la lithosphère subductée par comparaison avec les autres éléments incompatibles (Gill, 1981 ; Tatami et al., 1986 ; Kepler, 1996). Par

exemple, Tatsumi et al. (1986) montrent que le niobium est moins mobile que les éléments lithophiles à grand rayon ionique ("Large Ion Lithophile Elements" ou LILE) et les terres rares au cours de la déshydratation d'une serpentine à 12kbars et 850°. Plus récemment, Keppler (1996) confirme par la mesure de coefficients de partage la faible solubilité de Nb et Ta dans les fluides riches en chlore et en alcalins.

➤ de l'intervention de titanates.

Par exemple, pour Ryerson & Watson (1987), Ringwood (1990), Plank (1995), les fluides extraits du slab, additionnés éventuellement de liquides silicatés dérivés d'un très faible taux de fusion partielle des sédiments du slab et équilibrés avec du rutile, métasomatisent le manteau appauvri sus-jacent, l'enrichissant en LILE mais pas en Nb ni en Ta. Ayant mesuré des coefficients de partage rutile/fluide, Brenan et al. (1994), concluent que l'anomalie en Nb et Ta est caractéristique des fluides issus du slab et qu'elle résulte probablement d'une rétention des HFSE par du rutile résiduel. Ayers & Watson (1993) montrent que la solubilité du rutile dans les fluides supercritiques augmente lorsque la température croît et lorsque la pression décroît. Nb et Ta peuvent donc être retenus dans du rutile au cours de la déshydratation du slab, qui s'effectue à faible température et haute pression. Stalder et al. (1998) et Foley et al. (2000) insistent sur la nécessité du rutile dans le résidu éclogitique car d'après leurs mesures de coefficients de partage rutile/fluide, les fluides seuls ne peuvent fractionner Nb et Ta par rapport aux autres éléments trace.

❖ Piégeage de Nb-Ta dans la colonne mantellique infra-arc

Pour un certain nombre d'auteurs, l'anomalie de Nb-Ta est créée dans la colonne mantellique située à l'aplomb du slab, soit dans la source des magmas formés par fusion hydratée et/ou réaction liquide/roche, soit en amont. Dans ce dernier cas, le manteau serait modifié par des processus métasomatiques impliquant des fluides issus du slab, puis la fusion de ce manteau modifié produirait les laves d'arc, caractérisées par l'anomalie négative de Nb-Ta. Même si certains auteurs ont suggéré que l'anomalie pouvait, dans ce contexte, être renforcée par des processus transitoires (de type 'chromatographique') liés à la percolation de très faibles fractions de liquides

(Hawkesworth et al., 1993 ; Kelemen et al., 1993), tous les modèles requièrent que le comportement de Nb et Ta lors de ces processus soit moins incompatibles par rapport aux autres éléments qu'il ne l'est lors de la fusion du manteau asthénosphérique produisant les MORB et les OIB. Pour expliquer ce comportement, les auteurs font intervenir :

- des phases majeures, dont certaines (orthopyroxène, grenat, et peut-être olivine et spinelle- Kelemen et al., 1993) seraient caractérisées par des coefficients de partage (K_d) élevés vis-à-vis de Nb. Cependant ces valeurs élevées de K_d n'ont pas été retrouvées par les études récentes portant sur les coefficients de partage inter-minéraux des éléments en trace dans les roches mantelliques (Eggins et al., 1998 ; Bedini & Bodinier, 1999 ; Garrido et al., 2000).

- de l'amphibole

Ionov & Hofmann (1995) imaginent un scénario dans lequel les fluides extraits du slab précipitent des amphiboles dans le manteau sus-jacent; les fluides résiduels caractérisés par une anomalie négative en Nb et Ta peuvent ensuite continuer leur ascension ou induire la fusion partielle du manteau suffisamment chaud.

Plus précisément, les travaux expérimentaux de Tiepolo et al. (2001) montrent que pour des raisons cristallographiques, certaines amphiboles (kaersutites et pargasites titanifères) concentrent particulièrement Nb et Ta lorsqu'elles cristallisent à partir de liquides à fort rapport mg ou à faible teneur en TiO_2 et faible fugacité d' H_2 . Or la migration de liquide dans un milieu de faible porosité, comme le manteau infra-arc, satisfait ces conditions.

- des titanates et en particulier le rutile.

En ce qui concerne, la fusion de manteau en présence de rutile résiduel, Ryerson & Watson (1987) estiment ce mécanisme improbable car la haute solubilité des phases riches en titane dans les basaltes et andésites basaltiques empêchent la précipitation de ces titanates dans la région source. Cependant, la percolation de liquides issus du slab rend possible la précipitation des titanates si les conditions suivantes sont réunies : des températures relativement faibles, une pression élevée, de fortes teneurs en silice, en alcalins et en terres rares, une fugacité élevée en oxygène (Green & Pearson, 1986). Pour Foley & Wheller (1990), les fortes teneurs en silice ne sont pas indispensables si toutes les autres conditions sont vérifiées.

Le rôle des titanates, en particulier du rutile, a donc été évoqué par de nombreux auteurs, quel que soit le modèle envisagé pour la genèse des magmas d'arc. D'autre part, Bodinier et al. (1996), Bedini et al. (1997) et Bedini & Bodinier (1999) ont mis en évidence la présence de très faibles quantités de Nb-rutile interstitiel dans des péridotites lithosphériques (Fig. 3).

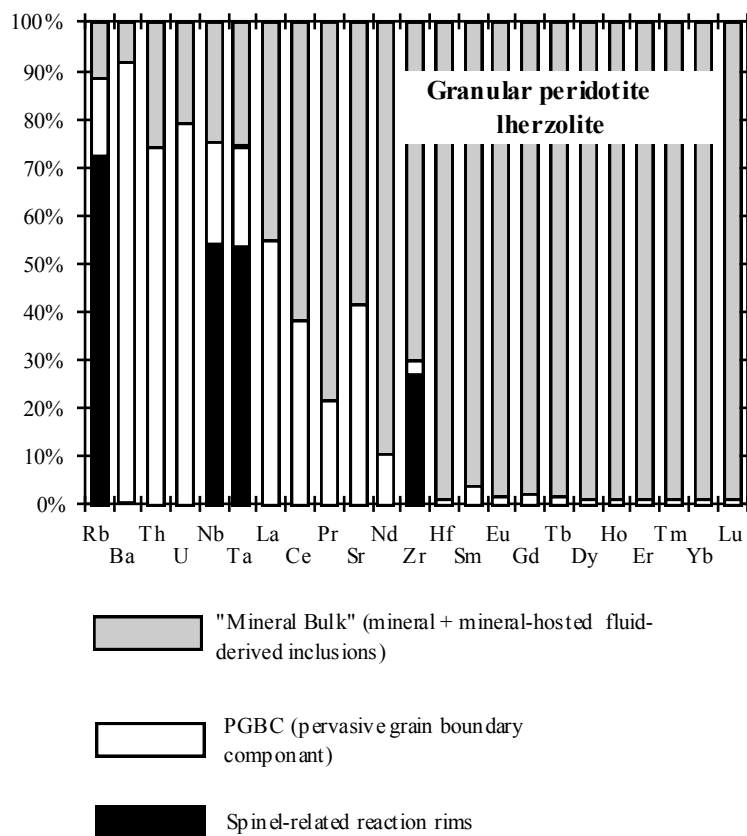


Figure 3 : Contribution des différents composants d'un xénolite de péridotite à spinelle au budget de la roche en éléments en trace lithophiles, d'après Bedini et Bodinier (1999) :

- en gris : minéraux constituants (olivine, ortho- et clinopyroxène et spinelle) et leurs micro-inclusions,
- en blanc : composants inter-granulaires,
- en noir : composants surfaciques associés au spinelle. La contribution de ces micro-composants est obtenue par bilan de masse, par différence entre l'analyse de la roche totale, celles des minéraux et celle du composant inter-granulaire obtenue par une technique de lessivage acide.

De plus, Bedini et al. (1997) ont montré que des micro-quantités de cette phase (quelques ppm) sont suffisantes pour générer de fortes anomalies négatives de Nb-Ta dans les liquides de percolation, lorsque le rapport liquide/roche est faible (Fig. 4).

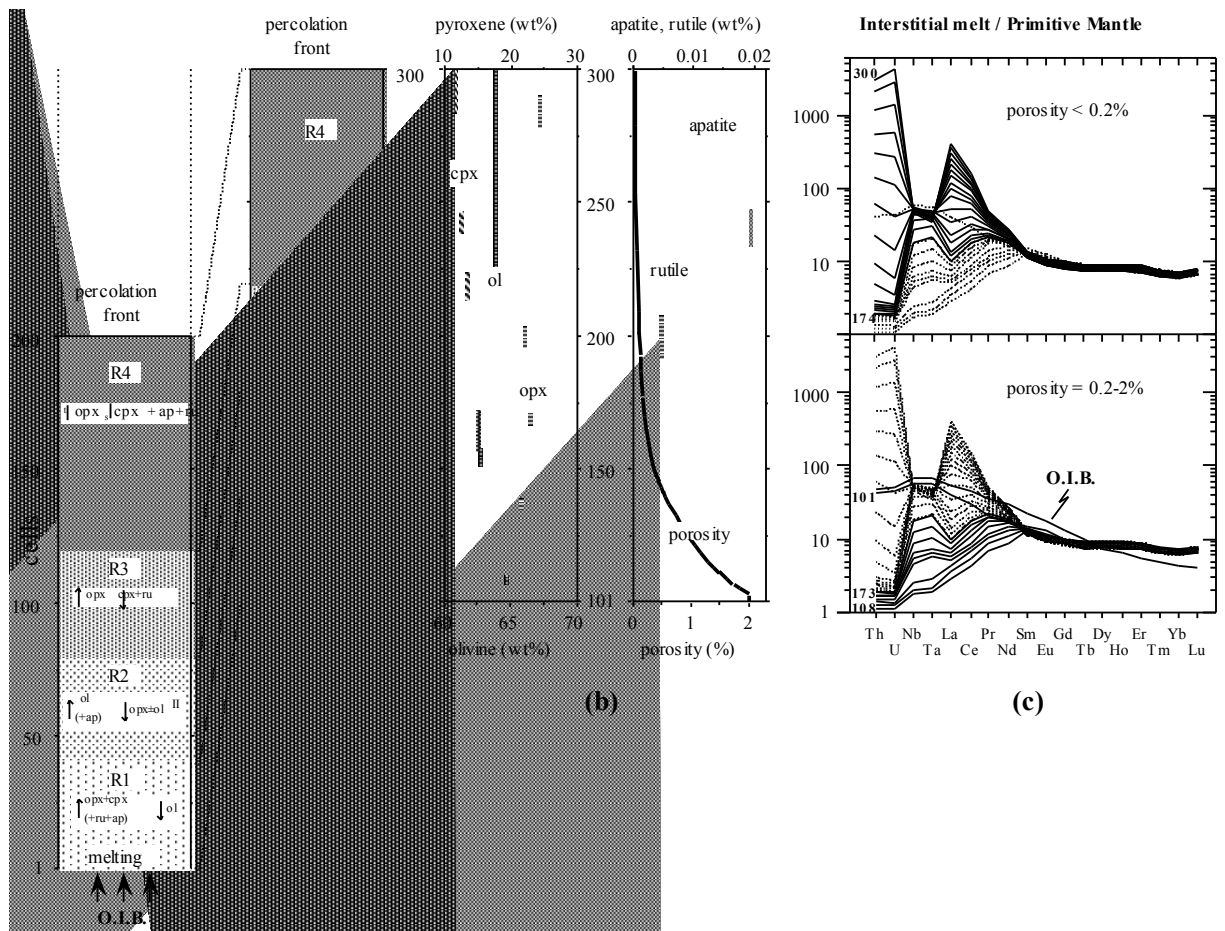


Figure 4 : (a) Schéma illustrant l'application du modèle de plaques de Vernières et al. (1997) à la simulation des variations des éléments en trace lithophiles lors d'un processus de percolation-réaction au travers d'un manteau lithosphérique affecté par une érosion thermique (figure extraite de Bedini et al., 1997).

A gauche : configuration du domaine réactionnel après 200 incréments, mais avant l'érosion thermique. Dans chaque zone réactionnelle (R1 à R4), les flèches dirigées vers le haut et vers le bas désignent respectivement la nature des minéraux dissous et celle des minéraux précipités.

A droite : configuration de la colonne après 300 incréments : les zones réactionnelles sont déplacées vers le haut pour simuler l'érosion thermique de la base de la lithosphère.

(b) après 300 incréments : variations minéralogiques et de porosité le long de la colonne de péridotite.

(c) après 300 incréments : composition en éléments en trace du liquide interstitiel. Afin de mieux illustrer les variations de composition, la colonne a été arbitrairement divisée en deux secteurs en fonction de la porosité. Le secteur inférieur (cellules 1 à 173) correspond au domaine caractérisé par l'existence d'un gradient de porosité de 2 à 0,2%. Le domaine supérieur (à partir de la cellule 174) correspond à un domaine de faible porosité (< 0,2%). Dans chaque domaine, les distributions des éléments en trace normalisées au manteau primitif (Sun & McDonough, 1989) sont distinguées par des lignes continues épaisses alors que les compositions des liquides dans l'autre domaine sont figurées par des lignes pointillées, pour comparaison.

Ce modèle permet d'expliquer les fortes anomalies négatives de Nb-Ta observées dans de nombreuses péridotites lithosphériques. Il permet également, par fusion de ces dernières d'expliquer l'anomalie négative observée dans certains CFBs, considérée

comme une signature lithosphérique (Hawkesworth et al., 1988 ; Turner & Hawkesworth , 1995).

Il est également possible que le rutile joue un rôle dans le fractionnement de Nb par rapport à Ta. En effet les valeurs expérimentales de coefficients de partage, suggèrent que le rutile en présence d'un liquide silicaté concentre préférentiellement le Ta par rapport au Nb (Green 1995, Münker 1998) alors qu'en présence d'un fluide aqueux, le contraire se produit (Green 1995, Münker 1998) ou bien aucun fractionnement n'est observé (Brenan et al., 1994 ; Stalder et al. 1998).

Afin de préciser l'importance du rutile dans le fractionnement géochimique de Nb et Ta, nous avons entrepris la mesure des concentrations de ces éléments à la microsonde électronique, dans des rutiles de xénolites mantelliques métasomatisées. Les échantillons sont des lherzolites à spinelle et proviennent de Barhatny (sud est de la Russie). Les oxydes de titane présents dans ces roches sont de trop petite taille (largeur < 10-20 μm) pour pouvoir être séparés. Notre objectif était de quantifier l'importance du rutile dans le budget de Nb-Ta des roches et d'évaluer son rôle potentiel dans le fractionnement de ces éléments par rapport aux autres éléments incompatibles et dans les variations du rapport Nb/Ta. Des résultats préliminaires obtenus par Bodinier et al. (1996) nous ont encouragés à entreprendre cette étude qui vise à fournir des estimations plus précises des concentrations en Nb et Ta des rutiles, et de leur rapport Nb/Ta.

Cette première partie est traitée sous la forme de deux articles. Le premier article intitulé "**Determination of Nb, Ta, Zr and Hf in micro-phases at low concentrations by EPMA**", F. Kalfoun, C. Merlet et D. Ionov a été soumis à *Mikrochimika Acta*, il a été révisé et est en cours de publication. Il insiste plus particulièrement sur la technique utilisée pour analyser précisément à la microsonde électronique, le niobium, le tantale, le zirconium et l'hafnium au sein des microphases titanifères, telles que le rutile. Les principales difficultés de l'analyse résident dans la rareté des rutilés, leur petite taille (largeur < 5µm), leur hétérogénéité chimique, et leur faible teneur en tantale (<1200 ppm). Ces contraintes nous ont conduit :

- à effectuer une sélection drastique des oxydes à partir de leurs images de répartition élémentaire,
- à choisir des paramètres d'analyse adaptés à la taille de l'échantillon et à son contenu en Nb, Ta, Zr, Hf (tension d'accélération, courant, temps de comptage...)
- à surveiller la stabilité du faisceau électronique et la précision du placement,
- à réduire la contamination de surface,
- à répéter les mesures et à utiliser différentes raies caractéristiques afin d'obtenir une précision optimale des mesures de Nb/Ta et Zr/Hf.

Nos mesures du rapport Nb/Ta obtenus sur dix rutilés différents avec une précision d'environ 5% montrent que ce rapport varie significativement entre différents grains d'une même roche. Le rapport Nb/Ta d'un rutile n'est donc pas représentatif de la population de rutilés. Cependant, la moyenne des rapports Nb/Ta de 5-7 rutilés est comprise dans l'erreur analytique du rapport Nb/Ta de la roche totale analysée par ICP-MS. Pour accéder au rapport Nb/Ta de la roche totale, à partir de mesures individuelles de rutile, il est donc nécessaire d'analyser un nombre significatif de rutilés et de vérifier que cette sélection est représentative de l'ensemble des rutilés de la roche.

Le second article intitulé "**HFSE residence and Nb-Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites**", F. Kalfoun, D. Ionov et C. Merlet a été soumis à la revue *Earth Planet. Sci. Lett.* et sera également publié prochainement. Il propose un bilan de la répartition de Nb et Ta dans des xénolites mantelliques lithosphériques métasomatisés de Barhatny (SE Sibérie) et une réflexion sur les variations de Nb/Ta au sein des roches du manteau lithosphérique.

Ce bilan se base :

- sur les mesures à la microsonde électronique des teneurs de Nb et Ta des rutilés et d'autres micro phases telles que l'armacolite et la loveringite.
- sur les analyses en éléments trace des roches totales et des clinopyroxènes effectuées par ICP-MS,
- sur des estimation de composition modale réalisées au cours d'études antérieures.

Il en résulte que les rutilés présentent les plus fortes teneurs de Nb (0,9- 4,5%) et que seuls 1 à 5% de Nb et Ta de la roche sont localisés dans les phases majeures, le reste réside dans les oxydes titanifères. Ces micro-phases titanifères sont donc susceptibles de concentrer les éléments les plus incompatibles dans certaines roches mantelliques et de jouer un rôle dans le comportement de ces éléments lors de processus de fusion et de métasomatisme. L'autre volet de la conclusion de cet article concerne les variations de Nb/Ta dans le manteau lithosphérique. Ce thème sera abordé de manière plus détaillée dans la deuxième partie de ce travail.

[Dans la version initiale de la thèse, les deux articles suivants figuraient sous la forme envoyée aux éditeurs. Les figures et les annexes étaient regroupées à la fin du texte.

Pour une meilleure lisibilité et une lecture plus agréable, je vous conseille de vous reporter aux deux articles désormais publiés et disponibles sur les sites internet des éditeurs :

*Kalfoun F., Merlet C., and Ionov D., 2002, **Determination of Nb, Ta, Zr and Hf in micro-phases at low concentrations by EPMA**, *Mikrochimica Acta* 139, 83-91.*

*Kalfoun F., Ionov D and Merlet C., 2002, **HFSE residence and Nb-Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites**, *Earth and Planetary Science Letters* 199, 49-65.*

La version pdf de la thèse ne comporte donc que les résumés des deux articles.]

Determination of Nb, Ta, Zr and Hf in micro-phases at low concentrations by EPMA

Florence Kalfoun, Claude Merlet, Dmitri Ionov*

ISTEEM, CC 056, CNRS, Université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc, - Pl. E. Bataillon 34095 Montpellier Cedex 5 - France

*Department of Earth and Environmental Sciences - CP 160/02 Université Libre de Bruxelles - 50 av. F.D. Roosevelt - B-1050 Brussels -Belgium

corresponding author : C. Merlet. E-mail : merlet@dstu.univ-montp2.fr

Abstract

Depletion of high field strength elements (HFSE: Nb, Ta, Zr, Hf) relative to other lithophile trace elements in arc magmas and variations of Nb/Ta and Zr/Hf ratios in mantle-derived rocks can be addressed through studies of minerals, which concentrate and fractionate these elements. The presence of rutile, a common accessory Ti-oxide phase in various mantle rocks, has often been invoked to explain the Nb and Ta depletion in arc lavas because it has the highest HFSE abundances among the known mantle minerals. In this study, we measure the concentrations of Nb, Ta, Zr and Hf (at >200 ppm) in rutile of two metasomatized mantle lherzolites using a Cameca SX-100 electron microprobe and obtain Nb/Ta ratios with an accuracy of about $\pm 5\%$. Mass balance calculations indicate that $\leq 1-5\%$ of Nb and Ta in the rocks reside in major minerals and that the balance is hosted by accessory Ti-oxides. The Nb/Ta ratios vary significantly in nearby rutile grains in both peridotites (17-33, average 23; 12-37, average 21). Therefore, individual rutile grains may not be representative of the total grain population. However, Nb/Ta ratios measured in the bulk rock lherzolites by solution ICP-MS (21 ± 0.3) are within the analytical error of the average Nb/Ta values calculated for 5-7 rutile grains in both samples. These results emphasise that a representative grain selection must be analysed in order to determine trace elements contents of bulk rocks from data on accessory phases.

Keywords: Trace analysis; EPMA; Geochemistry; High Field Strength Elements

HFSE residence and Nb-Ta ratios in metasomatised, rutile-bearing mantle peridotites

F. Kalfoun^a, D. Ionov^{b1}, C. Merlet^a

^a *ISTEEM, CC 049, CNRS, Université de Montpellier II, pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France*

^b *Departement des Sciences de la Terre et de l'Environnement - CP 160/02, Université Libre de Bruxelles, 50 av. F.D. Roosevelt, B-1050 Brussels, Belgium*

Abstract

We have constrained the residence of HFSE (Nb, Ta, Zr, Hf, Ti) in metasomatised peridotite xenoliths in basalts from SE Siberia using high-precision electron-microprobe analyses of accessory Ti-rich oxides and solution ICPMS analyses of whole-rocks and clinopyroxene. Highest Nb abundances (0.9-4.5%) were found in rutile, compared with <0.5% in armalcolite and loveringite and <0.1% in ilmenite. Mass balance calculations indicate that only 1-5% of Nb and Ta in the rocks reside in major minerals and that the rest may be hosted by the Ti-oxides. The Nb/Ta values in the Ti-oxides ($\pm 2-5\%$ accuracy at Ta ≥ 1000 ppm) range significantly between individual grains in each sample (e.g., 11 to 37) but their averages are close to Nb/Ta in the bulk rock. Thus, the whole-rock Nb/Ta can be constrained from analyses of representative numbers of the Nb-rich phases. High ZrO₂ (1-7%) was found in loveringite and rutile. However, these minerals alone do not control whole-rock Zr/Hf in the peridotites because, unlike the Nb-Ta pair, much of Zr and Hf also reside in pyroxenes. Loveringite typically has high La and Ce (up to 1.6 wt.%) and may be an important LREE host. Overall, the Ti-oxide micro-phases may be essential components in nondescript grain boundary materials that are believed to host much of the highly incompatible elements in some mantle rocks and play a role in the behavior of those elements during melting and metasomatism.

¹ Corresponding author. Telephone: +32-(0)2-650-2219; Fax: +32-(0)2-650-3748; E-mail: dionov@ulb.ac.be

Whole-rock Nb/Ta values in most of the peridotites are higher than the chondritic ratio (17.5). A literature review finds largely chondritic and subchondritic Nb/Ta and Zr/Hf in abyssal and massif peridotites, consistent with an origin as partial melting residues (based on peridotite/melt partition coefficients). By contrast, superchondritic Nb/Ta, as well as high La/Yb, are common in mantle xenoliths indicating that metasomatism may increase Nb/Ta, together with La/Yb, in the initially depleted peridotites. If the high Nb/Ta predominate in the lithospheric mantle (assuming most of it has been metasomatised) it may provide a reservoir complementary to those of asthenospheric MORB-type mantle and continental crust, which both have subchondritic Nb/Ta. However, the lithospheric mantle is not likely to counter-balance the subchondritic reservoirs in the bulk earth, firstly, because of a much higher mass of the asthenospheric mantle and higher Nb and Ta in the crust, and secondly, because many metasomatised peridotites (including all samples in this study) have subchondritic Nb/La.

[388 words]

Keywords: Nb; Ta; Peridotite; Mantle; Metasomatism; Electron microprobe